



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ir Y Au SOPORTADAS SOBRE
TiO₂; CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS EN LA
OXIDACIÓN DE CO**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

HUMBERTO ISRAEL RAMÍREZ RAMÍREZ

ASESOR: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2007



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos
comunicar a usted que revisamos la Tesis :

"Preparación de nanopartículas de Ir y Au soportadas sobre TiO₂;
Caracterización y propiedades catalíticas en la oxidación de CO".

que presenta el pasante: Humberto Israel Ramírez Ramírez
con número de cuenta: 40000585-6 para obtener el título de :
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en
el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 21 de febrero de 2007.

PRESIDENTE	<u>Dr. Adolfo Obaya Valdivia</u>	
VOCAL	<u>M. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Rodolfo Genelle Specio</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Dr. Esther Arcinco Valdés</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>IC. Paula Alvarez Fernández</u>	

Dedicatoria

A mi mamá, Rosa Ramírez Chávez, por todo el amor, apoyo, consejos, sacrificios, paciencia, regaños que me has dado, y por siempre creer en mí, ya que sin todo esto, difícilmente hubiera podido llegar al cumplimiento de esta meta.

Agradecimientos

A Dios, por haberme permitido llegar a este punto de mi vida, y por no ponerme un camino fácil.

A mi hermana Georgina por ser mi cómplice y por haberme apoyado en los momentos mas difíciles de mi vida.

A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por su interés, disponibilidad y confianza para desarrollar este trabajo; por siempre estar dispuesto a resolver mis dudas y por su comprensión como persona; fue muy satisfactorio trabajar con usted.

Al CCADET (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico) perteneciente a la UNAM, y a todo su personal, por las facilidades otorgadas tanto en investigación como en experimentación de este proyecto.

Al M. En C. Antonio Gómez y Dra. Gabriela Díaz, del laboratorio de Catálisis del Instituto de Física de la UNAM, por el apoyo brindado para la parte de actividad catalítica, así como a la gente de dicho laboratorio, Pedro y Francisco por hacer más agradable el tiempo.

Al Fis. Luis Rendón del IFUNAM por su colaboración en el análisis por microscopía electrónica.

Al Dr. Andrey Simakov, del Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM en Ensenada Baja California México, por su contribución en la sección de fases puras.

Al I.Q. Ivan Puente Lee, del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Química de la UNAM por su colaboración en la parte de análisis por (EDX).

Al Dr. Xim Bohkimi del IFUNAM por la preparación de materiales en la sección de fases puras.

A todos los maestros de la FES Cuautitlán por todas las lecciones, académicas y de vida, recibidas durante mi estancia en Campo 1.

A mis amigos IQ con quien compartí tantos momentos, Miguel Agustín, Francisco (Pancho), Humberto (Tocayo), Aurelio, Nayeli, Aquino, Alicia, César Olaf, Ramón... y a todos aquellos con quien compartí una clase o simplemente pasamos un momento de distracción.

Indice

1. Introducción	2
1.1 El Au en catálisis	2
1.2 Síntesis de nanopartículas de Au soportadas	3
1.3 Oxidación de CO	7
1.4 Desactivación de los catalizadores de Au	12
1.5 Catalizadores bimetalicos Au-Ir	13
2. Objetivos	15
3. Parte experimental	16
3.1 Preparación de los materiales	16
3.1.1 Catalizador monometálico y bimetalico simultáneo vía DPU	17
3.1.2 Catalizador monometálico y bimetalico vía DP NaOH	19
3.1.3 Catalizador bimetalico secuencial vía DPU	19
3.1.4 Catalizador de Au sobre las fases puras del TiO ₂ vía DPU	20
3.2 Caracterización	20
3.3 Pruebas catalíticas	21
4. Resultados	23
4.1 Catalizadores de Au sobre las fases puras del TiO ₂	23
4.1.1 Estructura de los catalizadores	23
4.1.2 Actividad catalítica	25
4.2 Catalizadores de Ir y Au-Ir sobre TiO ₂ (Degussa P25)	28
4.2.1 Estructura de los catalizadores	28
4.2.1.1 Ir sobre TiO ₂	28
4.2.1.2 Au-Ir sobre TiO ₂	31
4.2.2 Actividad catalítica	34
4.3 Estabilidad de los catalizadores	38
5. Conclusiones	40
5.1 Catalizadores de Au sobre las fases puras	40
5.2 Catalizadores de Ir y Au-Ir sobre TiO ₂ (Degussa P25)	40
6. Bibliografía	42

1. Introducción

1.1 El Au en catálisis

El estudio del Au dentro de la catálisis fue, hasta la década de los años 70, en forma de macropartículas, es decir, en forma de láminas, alambres o películas de este metal, y manejado a altas temperaturas. En el trabajo de Wood y Wise¹, se demostró que una película de oro mostraba actividad catalítica para la reacción de la hidrogenación del ciclohexeno y del 1-buteno. En esa misma década G.C. Bond, P.A. Sermon² y G. Paravano junto con D. Y. Cha³ empezaron a poner atención en el efecto del tamaño de las partículas de Au, y esto lo hicieron dispersando partículas de Au sobre soportes como MgO, SiO₂ y Al₂O₃ mediante el método de calcinación a baja temperatura o por reducción en fase líquida. En sus resultados, se mostró actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de alquenos lineales, oxígeno y reducción de NO con H₂ a temperaturas moderadas. Todo lo anterior tenía algo en común, la actividad catalítica del Au era inferior a la de otros metales nobles.

A finales de los años 70's, en el trabajo de Ozin, se demostró que el oro en forma microscópica, tenía actividad en la reacción $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ en el rango de 30-40K (-243 a -233°C)⁴. Todo esto mostraba que el tamaño de la partícula de Au jugaba un papel importante dentro de la catálisis, pero existía el inconveniente de que

la tecnología de ese entonces impedía llevar a cabo estudios más precisos para conocer la influencia de este aspecto.

Haruta en los 80's, ya con una tecnología más desarrollada, evidenció que el Au en forma de nanopartículas (<5 nm) soportadas sobre óxidos metálicos (usando el método de depósito precipitación con NaOH), mostraba una alta actividad catalítica en la oxidación del CO a CO₂⁵, mostrando que las propiedades de este metal son diferentes cuando se presentan en forma nanométrica en relación a su forma másica, ya que hasta antes de este descubrimiento, se le consideraba químicamente inerte.

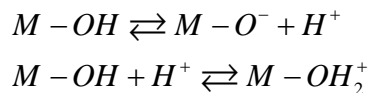
1.2 Síntesis de nanopartículas de Au soportadas

En las últimas décadas, se ha visto un crecimiento en la investigación de cómo desarrollar o mejorar métodos de síntesis de estos catalizadores a base de nanopartículas (por su tamaño en nanómetros) de Au para obtener resultados óptimos. Así como también el estudiar sus propiedades y características físicas y químicas.

Para preparar un catalizador de Au soportado sobre un óxido metálico existen varios métodos, siendo los más utilizados los siguientes:

1. *Intercambio de aniones o cationes*: éste se realiza con las especies superficiales del soporte para tener el catión o anión del elemento deseado, para después lavar, secar y calcinar. Este

procedimiento es muy efectivo para zeolitas. En el caso del Au, la limitante es el reducido número de complejos de este elemento conocidos, siendo el de etilendiamina ($[Au(en)_2]^{3+}$) el más estudiado⁶⁻⁸; esto en el caso de los cationes, pues en el caso de los aniones, se utiliza el $AuCl_4^-$ como precursor⁷. La clave en la adsorción iónica, radica en el punto isoeléctrico (PIE) del soporte⁹, que según el pH de la suspensión, la superficie puede tener una carga negativa o positiva según sea el caso. Este es un parámetro esencial, ya que lleva a cabo la interacción electrostática del complejo metálico con el soporte⁹. Cuando la superficie de los óxidos entra en contacto con el agua generalmente es cubierta por grupos OH^- , lo cual puede ser representado como M-OH, donde M es el metal, esto puede ser representado por:



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. En el caso de que el $pH < PIE$, el soporte se carga positivamente y atrae aniones, y en el caso de que el $pH > PIE$, el comportamiento es de una adsorción catiónica, como ocurre en el caso del TiO_2 , donde su $PIE = 6.2$.

2. *Impregnación*: el método consiste en mojar al soporte con una solución de una sal del metal durante un cierto tiempo, para

después secar y lavar⁶; este método fue muy utilizado, pero solo se obtenían partículas muy grandes (~30 nm)¹⁰.

3. *Depósito en fase vapor*: en el que una corriente de un compuesto volátil del metal es transportada por una gas inerte hacia la superficie del precursor para que ocurra una interacción entre estos⁶.

4. *Depósito – Precipitación*: Geus desarrolló un método para depositar Ni sobre SiO₂ usando urea (DPU) como agente precipitante y regulador de pH¹¹, debido a su lenta descomposición a 353 K y consecuentemente, a la formación gradual de hidroxilos y moderado incremento del pH que puede llevar a la precipitación en la fase líquida y no en el soporte. Haruta utilizó la base de este método usando al NaOH como agente precipitante¹², en el cual se deposita una especie del metal en la superficie, generalmente un hidróxido, con el incremento del pH de la suspensión que contiene al precursor y al soporte, logrando un depósito del oro en el soporte y no en la solución. Aunque presenta el inconveniente de que no todo el Au presente en el precursor se deposita, siendo no mayor al 35% de Au que se encuentra en el producto final¹³. En la síntesis de nanopartículas de oro soportadas se ha utilizado también el método de depósito-precipitación con urea⁷, que permite una basificación gradual y homogénea de la solución. La urea ($CO(NH_2)_2$) se descompone a temperaturas arriba de 60°C,

dando como resultado la liberación de OH^- , como se muestra en la siguiente ecuación: $CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_2 + 2OH^-$

El precipitado resultante contiene a las especies de oro con la urea y sus productos de reacción. A diferencia del DP NaOH, este método permite el depósito total del Au depositado con respecto al presente en el precursor, además de obtener partículas con un diámetro promedio de 2-3 nm⁸.

Existen diferentes teorías acerca de cuál es la especie depositada en la superficie, mientras unos mencionan al $Au(OH)_3$ como la especie precipitada^{6,14,15}, hay otra que menciona la creación de un complejo hidroxilado de Au para una reacción posterior y formar un complejo con este (p.e. $TiOAuCl_2$ en el caso del TiO_2 como precursor⁷). En ambos métodos, el complejo de Au depositado es diferente.

Se ha propuesto que para el método DPU primero se lleva a cabo una interacción aniónica entre las especies de Au negativamente cargadas con el soporte, para después, con el incremento gradual del pH, precipitar a los demás complejos de Au⁸.

1.3 Oxidación de CO

La importancia de los catalizadores a base de oro radica en la utilidad en el control de la contaminación ambiental, porque estos materiales presentan altas eficiencias a bajas temperaturas (ambiente o inferiores)¹⁶ y específicamente en la reducción de niveles del CO, ya que una parte de la polución se debe a la existencia de este compuesto en la atmósfera. El CO provoca la muerte por asfixia al evitar la absorción de oxígeno en la sangre. Este contaminante se forma generalmente por la combustión incompleta de hidrocarburos o de carbono, siendo el automóvil uno de los principales productores de este gas. Por esto, se han creado dispositivos como el convertidor catalítico con el fin de reducir los niveles de contaminación provocados por los gases de escape (CO, NO_x, hidrocarburos). Este dispositivo es a base de Pt, Pd y Rh y reduce de forma importante la producción de CO convirtiéndolo en CO₂. Pero estos metales son muy caros y poco abundantes en la corteza terrestre, de ahí la búsqueda de otras opciones que ayuden a combatir este problema.

La oxidación de CO es una reacción sencilla y ha sido muy estudiada desde 1918 cuando Langmuir presentó su teoría acerca de la adsorción en la catálisis de esta reacción¹⁷. En el caso de la catálisis de esta reacción con Au soportado, existen tres factores que tienen un papel muy importante¹⁸: (1) el contacto de las nanopartículas con el

soporte, (2) la selección del soporte y (3) el tamaño de las partículas de Au.

1. Se ha sugerido que la reacción toma lugar en el perímetro de las interfase de la partícula de Au con el soporte¹⁴ y también se ha propuesto que se lleva a cabo en los bordes y esquinas de las partículas de Au¹⁹. El contacto entre el metal y el soporte es una pieza clave para la actividad catalítica. Dependiendo del método de síntesis en la preparación de Au sobre TiO₂, se obtienen marcadas diferencias en la actividad catalítica¹⁴.
2. Existen varios tipos de óxidos metálicos que pueden ser utilizados para llevar a cabo la oxidación de CO, divididos en óxidos no reducibles, entre los que se encuentran el Al₂O₃ y el SiO₂, y también se encuentran los óxidos reducibles, como el Fe₂O₃, el NiO_x, CoO_x y el TiO₂. Estos muestran una actividad superior que los no reducibles²⁰.
3. La influencia del tamaño de la partícula ha demostrado ser un factor importante para esta reacción, ya que la producción de partículas pequeñas (<5 nm) conduce a una mayor actividad en la oxidación del CO²¹. Se ha asumido que los sitios catalíticos para la adsorción del CO son los bordes y esquinas, y la zona de reacción ocurre en la periferia de las

partículas de Au, entonces un incremento del tamaño de estas, produce menor cantidad de sitios catalíticos¹⁹.

Aunque el soporte es un factor importante en esta reacción, no se ha determinado con exactitud su papel, ya que existen diversos trabajos en los que no hay concordancia respecto a su rol en el mecanismo de reacción. Por esto, es conveniente analizar el efecto de un solo soporte, de ahí que el TiO₂ se haya elegido para realizar este trabajo, ya que este material presenta tres fases cristalógraficas: Anatasa, Rutilo y Broquita. Estas fases se diferencian en la estructura cristalina, siendo la anatasa y el rutilo tetragonales, y la broquita ortorrómbica. Otra diferencia entre las dos primeras fases es la forma en que se encadenan entre sí, mientras que la anatasa se conecta a través de los bordes, el rutilo lo hace por sus puntas. La figura 1 muestra la forma de este encadenamiento, mostrando también el comportamiento de la broquita, que lo hace tanto por sus bordes y puntas²².

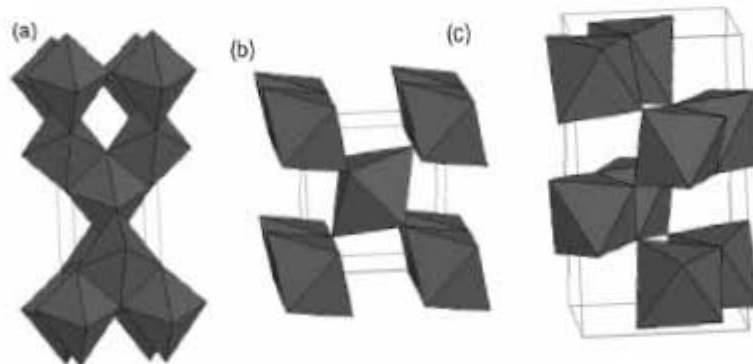
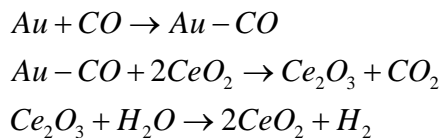


Figura 1. Estructuras cristalinas de anatasa (a), rutilo (b) y broquita (c)

Existen trabajos previos que han analizado la actividad catalítica de estas fases puras, específicamente en la actividad fotocatalítica donde se ha evidenciado que esta depende de la forma cristalina²³ y también se ha mostrado que en la oxidación del propileno hay una mejora en la actividad catalítica con la presencia de anatasa en comparación con la del rutilo²⁴. Además, se cree que la interfase Au-TiO₂ tiene mucho que ver con la oxidación del CO²⁵. Recientemente se ha depositado Au sobre TiO₂ usando el depósito-precipitación con KOH sobre las formas alotrópicas de éste óxido, mostrando que la desactivación disminuye con la broquita y el rutilo es el más afectado en su actividad catalítica²⁶. Otro aspecto que también se ha estudiado, es el efecto de dopar con un metal un soporte, ya que al igual que en las fases cristalográficas, se ha observado una mejora en sistemas fotocatalíticos²⁷. El TiO₂ ha sido dopado con diferentes cationes, que da como resultado una mezcla de óxidos²⁸, esto es, para incrementar la actividad catalítica del metal soportado en diferentes reacciones. Además da como resultado un cambio en las propiedades, como en el punto isoeléctrico, dependiendo obviamente del catión y de la concentración del dopante, y en la modificación de las propiedades de adsorción del soporte. El Ce en su forma oxidada (CeO₂) como material dopante del TiO₂ ha sido utilizado en síntesis de catalizadores²⁹ y ha mostrado una mejora en la actividad catalítica en la oxidación del CO³⁰. El papel del CeO₂ en esta reacción consiste en donar un oxígeno para la formación del CO₂, lo anterior se muestra en un trabajo realizado por H. Sakurai y colaboradores en el mecanismo de la reacción de desplazamiento de agua (water gas shift)³¹ :



Así como se ha estudiado el papel específico del soporte, también se ha discutido el mecanismo que sigue la oxidación del CO catalizada con Au sobre TiO_2 . Uno de los modelos establece que la adsorción del oxígeno ocurre directamente en las partículas de Au (1), el enlace O-O se debilita en un sitio común de adsorción junto con el CO, que toma una de las partículas de oxígeno formando el CO_2 . En este modelo el soporte toma una participación de estabilización de las partículas de Au^{32,33}. En otro modelo, se asume que el oxígeno en forma superóxida³⁴ es adsorbido en la interfase del metal-soporte (2), y el CO en la partícula metálica. Para después ocurrir la disociación del O_2 para formarse el CO_2 ³⁵⁻³⁷, ya sea a través de la partícula metálica (a) o directamente (b). También existe la propuesta de que el O_2 al adsorberse con el soporte, se disocie inmediatamente (3) y reaccione con el CO adsorbido en la partícula metálica^{36,37}. Todas estas teorías están esquematizadas en la figura 2.

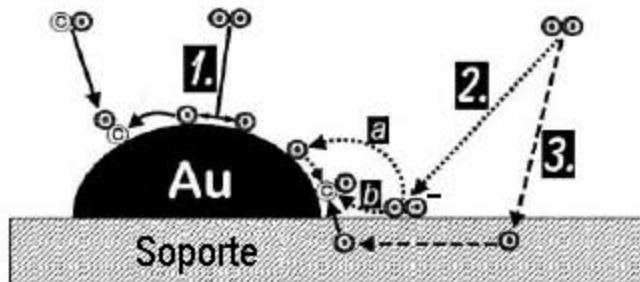


Figura 2. Mecanismo de reacción de la oxidación del CO en el catalizador de oro sobre un óxido metálico²⁰.

1.4 Desactivación de los catalizadores de Au

En trabajos anteriores se ha demostrado el efecto catalítico de metales nobles (Pd, Pt, Au...) soportados en reacciones como la oxidación de CO, hidrogenación u oxidación de hidrocarburos ó NO_x ³⁸⁻⁴⁰, y específicamente el Au ha mostrado una buena actividad catalítica en la oxidación del CO, pero presenta la desventaja de desactivarse a altas temperaturas ($>450 \text{ K}$)³⁸, debido a que su morfología cambia, formando conglomerados más grandes¹⁰, y también el hecho de que según las condiciones de almacenamiento, conllevan a un incremento del tamaño de partícula. En un estudio reciente, Zanella y Louis²¹ mostraron un incremento en el tamaño de la partícula de Au expuesta a aire ambiente. Este aumento de volumen da como resultado una disminución en la actividad catalítica con el tiempo de exposición, ya que como se mencionó anteriormente, la actividad catalítica es fuertemente dependiente del tamaño de las partículas de oro. En este mismo estudio, se mostró que en los catalizadores conservados a vacío en un desecador en ausencia de luz, el tamaño de partícula evolucionó mucho más lentamente, aunque también se observaron cambios ligeros en el tamaño promedio de partícula.

1.5 Catalizadores bimetálicos Au-Ir

Ante las evidencias de desactivación, se ha propuesto que la combinación de metales sobre un soporte, puede resolver este problema, ya que al combinar dos metales (Au e Ir) para ser usados como catalizador, muestran una alta actividad catalítica en la oxidación de CO a altas temperaturas (473 K)⁴¹ pues muestran una interacción más fuerte con el soporte con respecto a la temperatura. Pero también se ha estudiado estructuras bimetálicas sobre óxidos en otras reacciones que tienen que ver con el control ambiental, como la descomposición de dioxinas³⁸.

Anteriormente, el Au había sido el elemento complementario en la catálisis de reacciones tales como la oxidación del etileno con Pd, pero no mostraba una mejoría con respecto al catalizador monometálico; pero en cambio, en la oxidación parcial del ácido acético, anhídrido acético y del acetaldehído, esta combinación mostraba una mejora en la selectividad⁴².

En el caso del Ir, este había mostrado actividad en presencia de otros metales, como el Ni en la oxidación parcial de metano a gas de síntesis⁴³ y en combinación con el Pt se usó en el reforming en la industria del petróleo⁴⁴. Sin embargo, el Ir es poco utilizado en forma aislada, debido a su escasez y alto precio. De ahí que generalmente acompañe a otro metal en tareas catalíticas.

En trabajos recientes, Okumura depositó Ir sobre TiO_2 con el método DP NaOH, pero mostraba una rápida desactivación³⁹; Akita depositó una mezcla de Au-Ir sobre rutilo con el mismo procedimiento, mostrando la formación de pilares de IrO_2 conteniendo en la parte superior al Au⁴⁵. Liu y colaboradores mostraron en un estudio teórico que un catalizador del tipo Au/ IrO_2 / TiO_2 muestra una mayor resistencia a la sinterización que la de un catalizador Au/ TiO_2 , y por lo tanto, una mayor actividad catalítica a temperaturas altas en la oxidación del CO, esto debido a que este sistema retiene más fuertemente a los reactivos⁴¹.

2. Objetivos

1. Preparar nanopartículas de Au sobre las diferentes fases puras del TiO₂ (anatasa, rutilo y broquita) y fases puras dopadas con Ce vía Depósito – Precipitación con urea (DPU) para estudiar el efecto de la fase cristalográfica del soporte en la actividad catalítica.
2. Preparar nanopartículas de Ir y Au-Ir sobre TiO₂ vía DPU para determinar y comparar el efecto del Ir en la estabilización a altas temperaturas del Au en la reacción de la oxidación del CO.
3. Tratar térmicamente y caracterizar los materiales obtenidos por TEM y HRTEM.
4. Realizar pruebas catalíticas a los materiales obtenidos en la oxidación del CO.

3. Parte Experimental

3.1 Preparación de los materiales

El depósito de metal unitario fue de 4% en todos los casos, ya que se ha reportado que en el 8% es el porcentaje donde se presenta la mayor actividad catalítica⁴⁶. Y en este caso el catalizador que presenta el mayor porcentaje de depósito es el bimetálico Au-Ir, con el 8%. El soporte utilizado para todo este trabajo, a excepción del caso de las fases puras, es TiO₂ Degussa P25 (Área Superficial BET = 45 m²/g, no porosa, 70% anatasa y 30% rutilo, pureza 99.5%). Antes de llevarse a cabo el depósito, el TiO₂ se mantiene secándose en aire a una temperatura mayor de 100°C para desorber la humedad. Como precursores, utilizamos para el caso del Au, HAuCl₄ x 3H₂O (Aldrich), y para el Ir, IrCl₄ x nH₂O (Aldrich, 99.9% de pureza). A ambos precursores se les mantiene a vacío y en ausencia de luz en un desecador antes de la preparación de los catalizadores debido a que son higroscópicos y fotosensibles.

En el caso de las fases puras (Anatasa, Rutilo y Broquita) y dopadas con Ce), los soportes fueron preparados usando como precursor una solución de TiCl₃ en el laboratorio del Dr. Xim Bohkimi en el Instituto de Física de la UNAM⁴⁷. Estos materiales fueron previamente tratados a 300°C durante 4 horas y con un flujo de aire de 100 mL/min por cada 100 mg de soporte con el objeto de estabilizar

térmicamente los materiales. El equipo utilizado para lograr este propósito se ilustra en la figura 3.

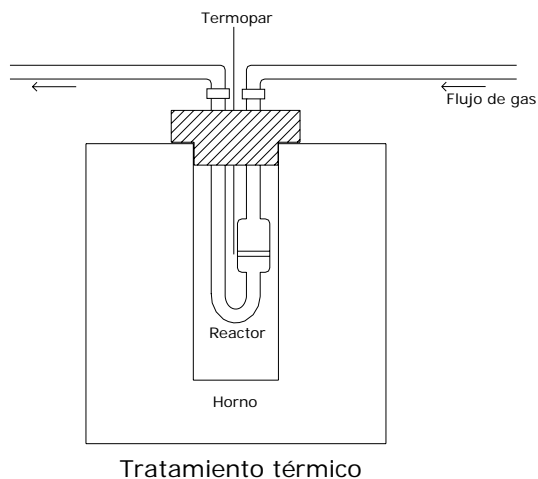


Figura 3

3.1.1 Catalizador monometálico y bimetálico simultáneo vía DPU

1.5 g de soporte fueron agregados a una solución acuosa previamente calentada a 80°C de precursor HAuCl_4 ($4.2 \times 10^{-3}\text{M}$) y/o IrCl_4 ($4.2 \times 10^{-3}\text{M}$) y de urea (0.415 M) en un volumen de 79 mL, ya que en esta concentración se obtiene el 4% teórico de metal, como se comentó en la sección 3.1. La suspensión se mantiene en agitación vigorosa en un reactor durante 16 horas a 80°C (Figura 4). Después, la suspensión se centrifuga a 5000 rpm durante 15 minutos, se lava con 150 mL de agua destilada a una temperatura $\sim 45^\circ\text{C}$ (los lavados en todos los casos se llevan a estas condiciones) y se repite la

operación 4 veces para eliminar residuos tales como cloruros y otros materiales que no interaccionaron con el soporte. Concluido el proceso de lavado, el material (muestra fresca) se seca a 80-90°C durante dos horas en una estufa operada a vacío y se calcina (con aire) o se reduce (con H₂) a 300°C para las muestras que contienen Au y 400°C en el caso del Ir con aire durante 4 horas a un flujo de 100 mL/min por cada 100 mg de catalizador con una rampa de temperatura de 2°C/min. El producto obtenido se guarda en ausencia de luz y a vacío en un desecador.

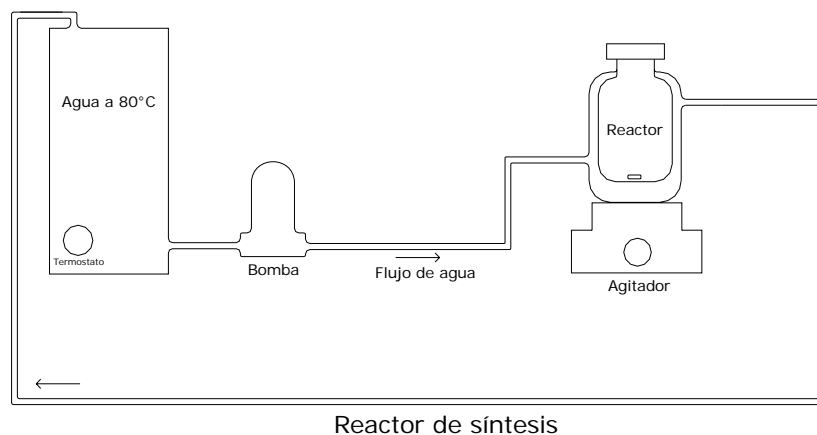


Figura 4. Diagrama esquemático del sistema empleado para el depósito de nanopartículas metálicas

Para el caso de los catalizadores bimetálicos Au-Ir simultáneos, el procedimiento es el mismo que en los catalizadores monometálicos, sólo que las soluciones de los precursores, son agregadas al mismo tiempo, y la calcinación o reducción, se llevó a 400°C.

3.1.2 Catalizador monometálico y bimetálico vía DP NaOH

El procedimiento es similar al de la sección 2.1.1, solo que en vez de utilizar urea, después de agregar el soporte a la solución de Au, el pH se regula entre 7 y 8 con NaOH 0.1 M, entonces se sigue con el mismo procedimiento utilizando el mismo tiempo de agitación (16 horas) y el mismo procedimiento de lavado, secado y tratamiento térmico del apartado anterior.

3.1.3 Catalizador bimetálico secuencial vía DPU

3.0 g de soporte son agregados a una solución acuosa previamente calentada a 80°C de IrCl₄ (4.2×10^{-3} M) y de urea (0.415 M) en un volumen total de 158 mL. La suspensión se mantiene en agitación vigorosa durante 16 horas a 80°C, después se centrifuga a 5000 rpm durante 15 minutos, se lava con 300 mL de agua destilada y se repite la operación 4 veces. Posteriormente la muestra se divide en dos, una parte se seca a vacío entre 80-90°C durante 2 horas y se calcina con aire a 400°C a un flujo de 100 mL/min por cada 100 mg de muestra durante 4 horas y la otra parte se conserva sin ningún tratamiento térmico adicional. Entonces, se han obtenido dos productos, uno con Ir/TiO₂ tratado térmicamente con aire y otro sin tratamiento térmico. Estos productos son utilizados como “soporte” (aproximadamente 1.5 g de cada uno) para el depósito del Au. Cada uno, por separado, se añade a una solución a 80°C de HAuCl₄ (4.2×10^{-3} M) y de urea (0.415 M) en un volumen de 79 mL. La suspensión

se mantiene en agitación vigorosa durante 16 horas a 80°C y entonces se centrifuga a 5000 rpm durante 15 minutos para luego lavarse con 150 mL de agua destilada, repitiendo el procedimiento 4 veces, al terminar se seca (entre 80-90°C durante dos horas a vacío) y se calcina o reduce a 300°C durante 4 horas a un flujo de 100 mL/min por cada 100 mg de catalizador con una rampa de 2°C/min.

3.1.4 Catalizador de Au sobre las fases puras del TiO₂ vía DPU

Para estas muestras, se usó el mismo procedimiento que en la sección 2.1.1 para el caso de los catalizadores monometálicos.

3.2 Caracterización

El análisis de las muestras se llevó a cabo por Microscopía Electrónica de Trasmisión de baja y alta resolución (TEM y HRTEM respectivamente) en el Instituto de Física de la UNAM usando microscopio analítico FasTem 2010. El estudio se realizó después del tratamiento térmico de las muestras. La medición de tamaño de partícula y de planos se realizó con el programa DigitalMicrograph Para analizar la composición química de los catalizadores se usó un equipo de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) JEOL JSM 5900LV operado a 20 kV con un detector Oxford ISIS, esta parte del trabajo se realizó en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Química en la UNAM a cargo del IQ Ivan Puente Lee.

3.3 Pruebas catalíticas

Estas pruebas se realizaron usando un sistema de reacción provisto de un reactor de 6 mm de diámetro, donde la muestra es depositada sobre un plato poroso de lana de cuarzo, todo esto operado a presión atmosférica. El control de entrada de gases al sistema se regula mediante controladores de flujo másico. Antes de iniciar con las pruebas catalíticas, se realizó una activación in situ de la muestra, lo que nos permite asegurar la eliminación de residuos de H₂O que pudiera contener, esto se realiza a 100°C por debajo de la temperatura de calcinación ó reducción y bajo el mismo ambiente de tratamiento térmico (mismo gas) con un flujo de 20 mL/min por cada 10 mg de catalizador, durante 1 hora a un rampa de 5°C/min, al término, se dejó enfriar a temperatura ambiente el catalizador y se comenzó con la pruebas de actividad catalítica.

El flujo de gases utilizados fue de 60 mL/min totales, 30 mL/min de CO (5%/He) y 30 mL/min de O₂ (5%/He), para el caso de medición de actividad; y de 200 mL/min totales, 100 mL/min de CO (5%/He) y 100 mL min de O₂ (5%/He) para la desactivación de catalizadores. La temperatura es controlada por un sistema que permite calentar el reactor a la temperatura deseada.

A la salida de este sistema, la identificación de compuestos se realizó mediante un sistema cromatográfico GOW MAC 550P con una

columna Carboxen 1000 que permite cuantificar el grado de conversión del CO a CO₂ y determinar la efectividad del catalizador.

En el caso de las pruebas de desactivación, se calentó el reactor con una rampa de 2°C/min para poder tomar las muestras en un intervalo de temperatura de aproximadamente 20-30°C. Después de cada corrida, se dejó enfriar el reactor nuevamente hasta temperatura ambiente, sin quitar la muestra del sistema reactivo, y se comenzó nuevamente la rampa de temperatura (2°C/min) registrando la actividad hasta la temperatura deseada.

Todo lo anterior se realizó en el laboratorio de catálisis de la Dra. Gabriela Díaz del Instituto de Física de la UNAM.

En el caso de las muestras que llevan como soporte las fases puras del TiO₂, las pruebas catalíticas se realizaron en el Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM en Ensenada, Baja California, por el Dr. Andrey Simakov, donde las condiciones de calcinación antes de las pruebas de reacción fueron de una rampa de 2°C/min hasta llegar a 200°C permaneciendo a esta temperatura durante 4 horas para 40 mg de muestra, donde el flujo utilizado fue de 40 mL/min. El montaje experimental utilizado para las pruebas catalíticas es similar al descrito arriba en este mismo apartado.

4 Resultados

4.1 Catalizadores de Au sobre las fases puras del TiO₂

4.1.1 Estructura de los catalizadores

La tabla 1 muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de rayos X (EDX) en las muestras de las fases puras del TiO₂, además del promedio del diámetro de la partícula de Au depositado en el soporte.

Tabla 1. Porcentaje de Au depositado en las fases puras del TiO₂ y diámetro promedio de partícula de Au

Fase cristalográfica	Au depositado (w %)	Diámetro promedio de partícula (nm)	Desviación standar (nm)
Anatasa	5.8	3.4	0.73
Rutilo	5.0	3.5	0.80
Broquita	5.9	3.3	0.79
Ce-Anatasa	5.6	2.9	0.69
Ce-Rutilo	4.9	2.8	0.70
Ce-Broquita	5.5	2.6	0.63

Recordando que el porcentaje de Au depositado teórico fue del 5%, el Au se depositó en su totalidad, pues el porcentaje real depositado es muy próximo a esta cantidad, coincidiendo con lo afirmado en varios trabajos donde se trabaja con estos materiales, donde se deposita casi en su totalidad este metal sobre el soporte. Por otra parte, los datos derivados del diámetro promedio (Tabla 1) coinciden igualmente con lo reportado en los diferentes trabajos en el que depositan este metal sobre este soporte, donde se concluye que

el Au se deposita aparentemente de una forma homogénea en el soporte^{7,14}. Estos resultados se calcularon a partir de las fórmulas

$$d_{prom} = \sum n_i d_i / \sum n_i \quad \text{y} \quad \sigma = \left[\frac{\sum (d_i - d_{prom})^2}{\sum n_i} \right]^{1/2}$$
 respectivamente, donde n_i

es el número de partículas de diámetro d_i . Se observa que el efecto de dopaje con Ce en el catalizador conlleva a una disminución del tamaño de partícula de oro depositados sobre las tres fases del TiO₂, y una distribución más homogénea del tamaño, hecho que se nota en la disminución de la desviación estándar. Las figuras 5 y 6 muestran al rutilo tanto en su fase pura como dopada con Ce, ambas tratadas térmicamente hasta 300°C para reducir el Au, y se muestra que no existe una diferencia notable en su estructura en imágenes de contraste Z.

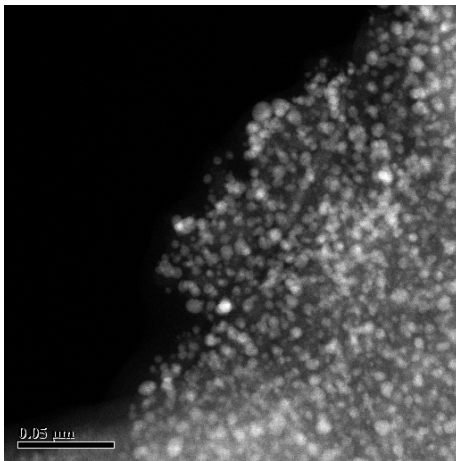


Figura 5. Au depositado sobre Rutilo tratado térmicamente a 300°C

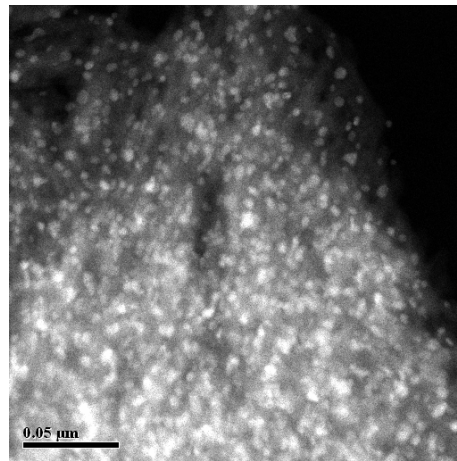


Figura 6. Au depositado sobre Rutilo dopado con Ce tratado térmicamente a 300 °C

En las figuras arriba mostradas, se observa una buena dispersión de partículas de oro sobre el soporte, recordando que el tamaño promedio es aproximadamente de 3 nm (Tabla 1).

4.1.2 Actividad catalítica

La figura 7 muestra una gráfica típica de conversión contra temperatura (X_A vs T), donde se representa el grado de conversión del CO a CO_2 , en esta gráfica se observa que el oro sobre la anatasa presenta un mejor comportamiento catalítico comparado con el oro sobre el rutilo, aunque su diferencia no es muy significativa, en cambio, el oro sobre la broquita muestra una menor actividad a bajas temperaturas, pero alcanza a un poco menos de 100°C su máxima conversión, manteniéndola mientras se aumenta la temperatura, mientras que la anatasa y el rutilo alcanzan su mayor actividad a temperaturas aproximadas de 125°C .

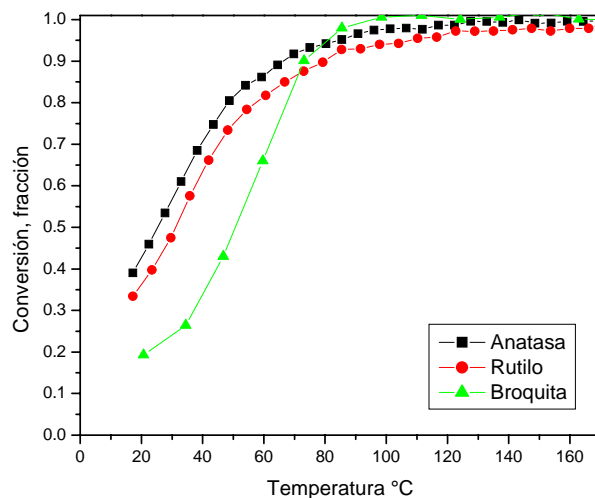


Figura 7. Conversión X_A vs Temperatura; Au sobre fases puras del TiO_2 ; 40 mg de muestra; 50 mL/min CO (5%/He), 50 mL/min O_2 (5%/He).

Cuando a la muestra se le agrega Ce como dopante, la actividad de las fases puras aumenta, como lo muestra la figura 8, donde se nota que se conserva el comportamiento similar de la anatasa y el rutilo, solo que esta vez alcanzan su máxima conversión a 50°C, una temperatura mucho menor que la muestras puras. La broquita alcanza su máxima actividad un poco por debajo de los 100°C. En esta misma gráfica se observa el comportamiento de la muestra que tiene como soporte al TiO₂ Degussa P25, y muestra que la actividad es mucho mayor que cualquiera de las fases, ya sean puras o dopadas, alcanzando la conversión total de CO₂ en un poco arriba de 30°C. Para un mejor análisis, la tabla 2 compara la fracción de conversión de cada muestra, a una misma temperatura, en todos los casos, se observa, como en las gráficas 7 y 8, que la actividad de la muestra dopada es mayor que las fases puras, sin dejar de lado que la actividad es mucho mayor en todos los casos del TiO₂ comercial. Esto es lógico, ya que al dopar al soporte, el Au depositado tiene un tamaño promedio de partícula menor que con el Au depositado en el soporte sin dopar, lo que da como resultado una actividad más alta a bajas temperaturas.

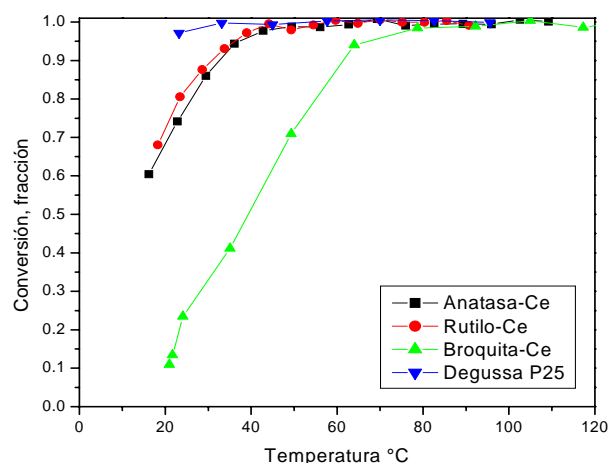


Figura 8. Conversión X_A vs T ; Au sobre fases dopadas del TiO_2 ; 40 mg de muestra; 50 mL/min CO (5%/He), 50 mL/min O_2 (5%/He).

	Anatasa	Anatasa-Ce	Rutilo	Rutilo-Ce	Broquita	Broquita-Ce	Degussa P25
25°C	0.496	0.780	0.417	0.826	0.215	0.249	0.976
30°C	0.567	0.866	0.481	0.890	0.241	0.329	0.989
40°C	0.706	0.963	0.633	0.976	0.338	0.514	1.00
50°C	0.813	0.988	0.748	0.981	0.487	0.720	1.000
75°C	0.932	1.000	0.882	1.000	0.917	0.973	1.000
100°C	0.980	1.000	0.941	1.000	1.000	1.000	1.000

Tabla 2. Comparación a una misma temperatura de la fracción de conversión de las fases puras, dopadas y TiO_2 comercial Degussa P25; 40 mg de muestra; 50 mL/min CO (5%/He), 50 mL/min O_2 (5%/He).

4.2 Catalizadores de Ir y Au-Ir sobre TiO₂ (Degussa P25)

1.2.1 Estructura de los catalizadores

4.2.1.1 Ir sobre TiO₂

El análisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) de las muestras de Ir y Au-Ir proporciona como resultado lo presentado en la tabla 3, donde se observa el porcentaje de cada metal depositado, recordando que el porcentaje teórico de cada uno de los metales es del 4%, tanto en el monometálico como en el bimetálico.

Tabla 3. Contenido en % w de Au e Ir de los catalizadores soportados en TiO₂ determinado por EDX

Muestra	%w Au	%w Ir
Ir DPU calcinada	---	2.8
Ir DP NaOH calcinada	---	4.0
Au-Ir coprecipitado DPU reducida	2.3	2.7
Au-Ir DP coprecipitado NaOH calcinada	2.2	3.7
Au-Ir secuencial DPU calcinada, el Ir fue tratado térmicamente	4.0	2.6

Como puede observarse, en el caso de los catalizadores de Ir, el sintetizado vía DPU muestra un porcentaje menor depositado comparado con el depositado vía DP NaOH, que se depositó en su totalidad sobre el soporte, lo que indica una marcada diferencia en la interacción del metal-soporte. Para el Ir, en el catalizador bimetálico

Au-Ir coprecipitado, se presenta el mismo comportamiento que en el caso de las monometálico, siendo mayor el porcentaje sintetizado por vía DP NaOH; y en el caso del Au, el porcentaje depositado es prácticamente el mismo, pero no se deposita en su totalidad este metal, tanto por método DPU y DP NaOH.

Por último, en los catalizadores bimetalicos Au-Ir depositados de forma secuencial, se observa un fenómeno interesante, ya que el Au se deposita en su totalidad, y el Ir conserva el mismo comportamiento que en los otros materiales. Cabe recordar, que primero se depositó el Ir y se trató térmicamente, para luego depositar el Au y tratarlo térmicamente, lo que nos indica que en los catalizadores bimetalicos coprecipitados, el Ir y Au tienen una interferencia al momento de depositarse, acción que conlleva a que el Au no se deposité en su totalidad, en cambio, cuando el Ir se deposita primero, el Au actúa de forma similar que cuando se deposita solo sobre el TiO_2 .

Las figuras 9 y 10 muestran imágenes de TEM del catalizador monometálico de Ir sobre TiO_2 vía DPU después del tratamiento térmico con aire a 400°C , se observa claramente al Ir depositado sobre el soporte. Cabe destacar que la figura 9 tiene una resolución de 50 nm, mientras que en la figura 10 es de 20 nm.

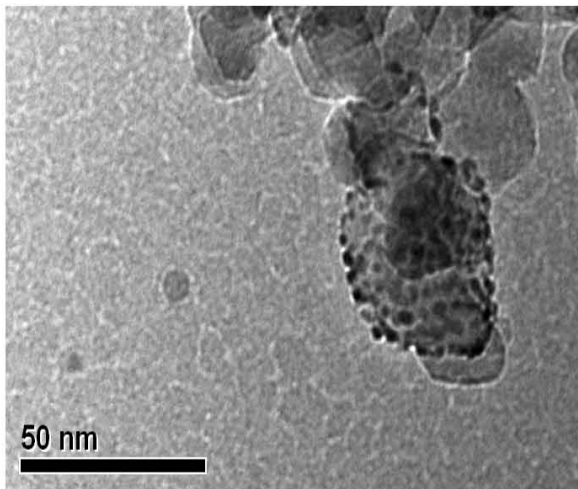


Figura 9. Ir/TiO₂ vía DPU tratado térmicamente con aire a 400°C

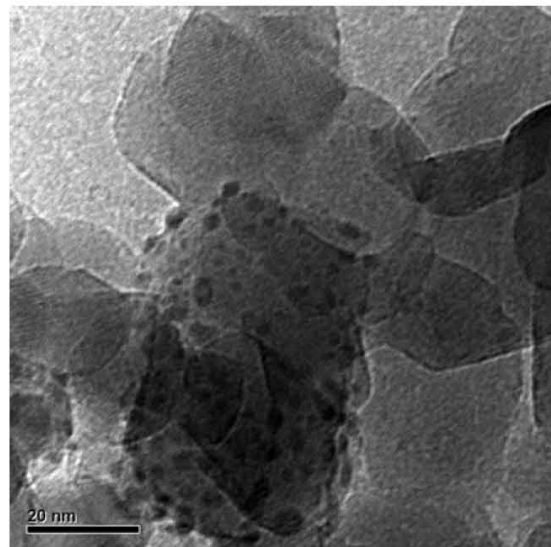


Figura 10. Ir/TiO₂ vía DPU tratado térmicamente con aire a 400°C

Otro aspecto a resaltar es que se observa que la distribución del Ir es inhomogénea (Figuras 9 y 10) es decir, no todas las partículas de TiO₂ tienen partículas de IrO₂. La figura 11 muestra un imagen de TEM de alta resolución (HRTEM), donde al medir la distancia entre planos se obtiene 0.224 (ver flecha), estos correspondieron al IrO₂, según la ficha PDF (Powder Diffraction Data) 43-1019. Esto concuerda con los datos de Liu y colaboradores con respecto de que el Ir se oxida en aire a temperaturas 300 y 500 °C⁴¹, de ahí que el tratamiento térmico haya sido con éste gas.

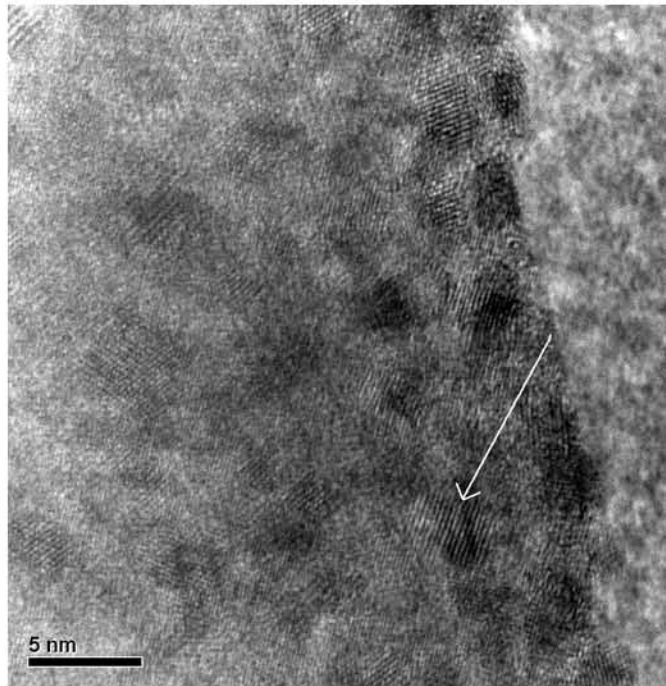


Figura 11. HRTEM de Ir/TiO₂ vía DPU tratado térmicamente a 400°C

El tamaño calculado del diámetro promedio de partícula de IrO₂ es de 2.56 nm con una desviación estándar de 0.592 nm.

4.2.1.2 Au-Ir sobre TiO₂

La figura 12 muestra una imagen TEM del catalizador bimetálico Au-Ir coprecipitado por el método DPU. Después del tratamiento térmico con aire a 400°C. La medición del plano en una imagen en alta resolución (Figura 13), confirma que el Ir se encuentra en forma oxidada, pero al Au no pudo ser medido, ya que las imágenes no muestran planos correspondientes para este metal.

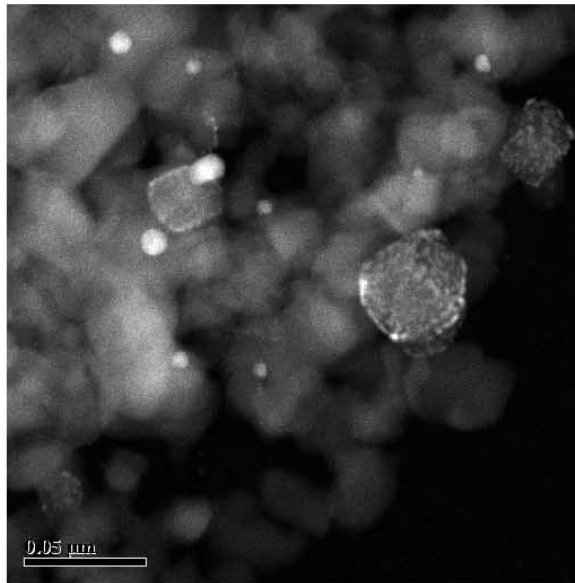


Figura 12. Au-Ir/TiO₂ vía DPU tratado térmicamente con aire a 400°C

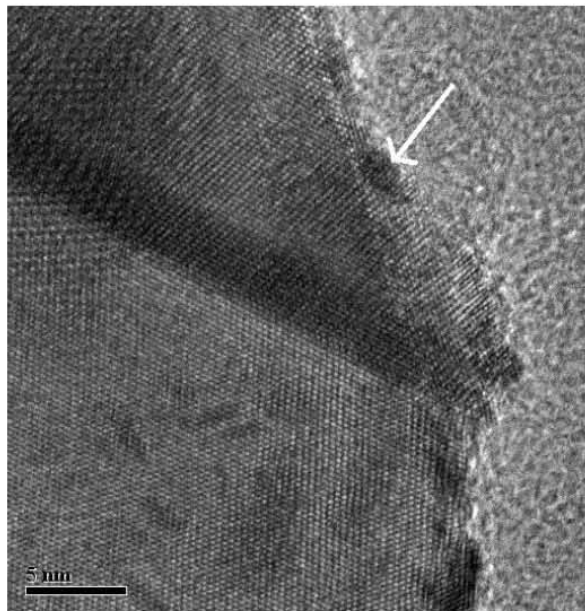


Figura 13. IrO₂ fomado en el catalizador bimetálico Au-Ir/TiO₂ vía DPU

El depósito de partículas se aprecia de forma inhomogénea, lo que hace mas difícil predecir diámetro promedio de cada partícula, además de no distinguirse claramente el oro del iridio, pero por EDX se sabe que existen depositados en este material ambos materiales.

En el caso del catalizador bimetálico secuencial, no se distingue claramente una diferencia entre las partículas de Au e Ir, al igual que en el caso anterior del catalizador bimetálico coprecipitado. La Figura 14 y 15 muestran una imagen en contraste Z y HRTEM, respectivamente, de este material, donde primero se depositó al iridio, para tratarlo térmicamente con aire hasta 400°C, y luego se depositó al oro, para seguir con un tratamiento térmico con hidrógeno hasta 300°C.

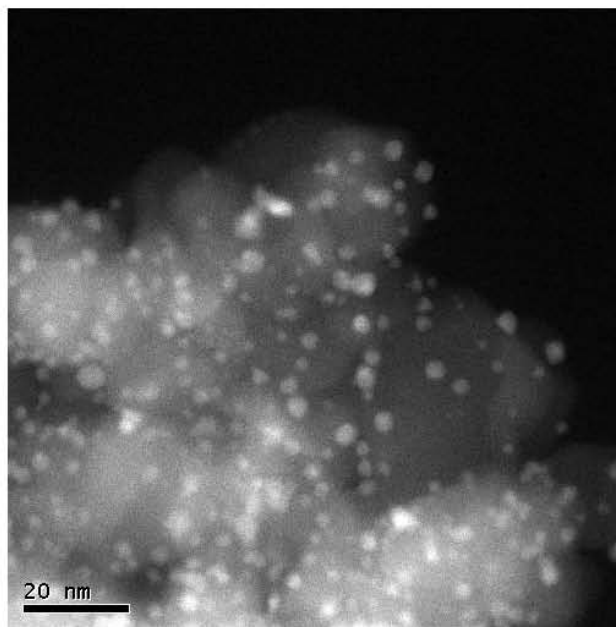


Figura 14. Partículas depositadas sobre el catalizador secuencial Au-Ir/TiO₂

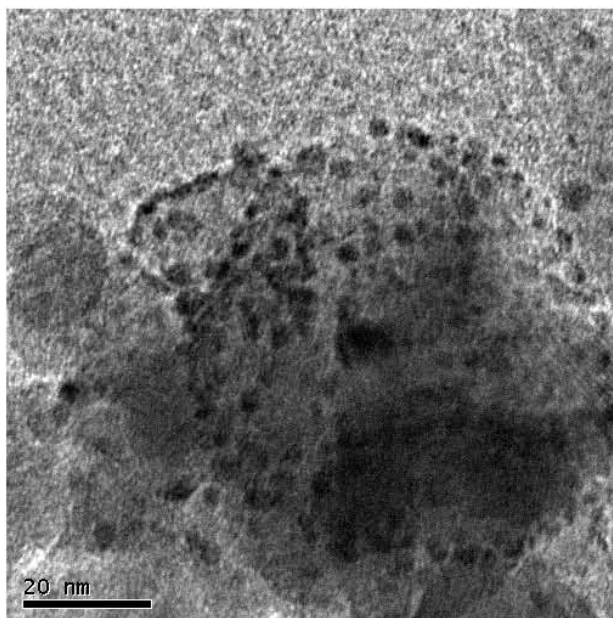


Figura 15. Partículas depositadas sobre el catalizador secuencial Au-Ir/TiO₂

En estas imágenes, se observa un depósito muchos más homogéneo que en el catalizador coprecipitado, pero debido a que las imágenes no muestran información suficiente para diferenciar al oro y al iridio, el tamaño de partículas no se determinó.

4.2.2 Actividad catalítica

La figura 16 muestra una gráfica de conversión contra temperatura de los catalizadores monometálicos de Au e Ir vía DPU, donde se observa que a temperatura ambiente el Au depositado sobre el TiO₂ (Degussa P25) calcinado a 300°C es mucho más activo que el iridio sobre el mismo soporte tanto calcinado como reducido a 400°C. En el caso del Au, muestra una conversión de un poco más del 90% a temperatura ambiente, alcanzando el 100% de conversión a 100°C, mientras que el Ir reducido alcanza su máxima conversión a 250°C y el Ir calcinado alcanza su máxima conversión a 275°C. En los tres casos, después de lograr el 100% de conversión cuando la temperatura se

incrementa, mantiene esta actividad hasta los 400°C, que fue la temperatura máxima llevada en nuestro sistema de reacción. Cuando la muestra de Ir se calcina con aire, el iridio se oxida (IrO_2), mientras que cuando se reduce en H_2 , se forma el Ir metálico³⁹; para el caso del Au, en ambos casos, de reducción y calcinación, da como resultado la formación de Au metálico²¹, esto es debido a la inestabilidad mostrada por este metal en su estado oxidado, inclusive, el Au_2O_3 , es el único óxido con ΔH_f positivo, con un valor de 19.3 kJ/mol⁴⁸

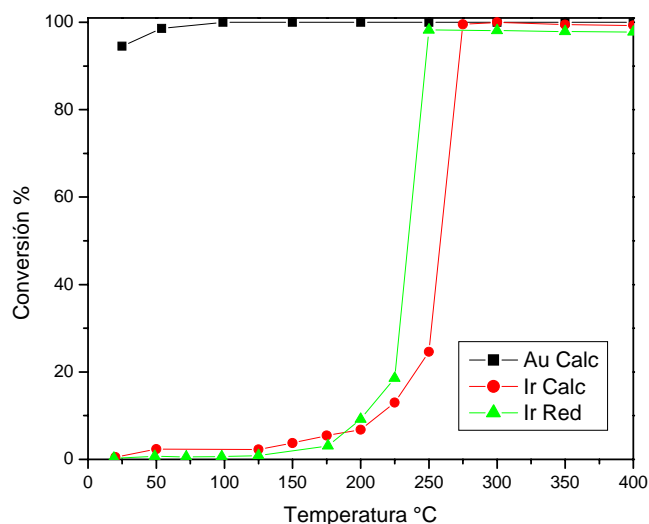


Figura 16. Conversión vs Temperatura; Catalizador monometálico de Au e Ir sobre TiO_2 , 10 mg de catalizador; 30 mL/min CO (5%/He), 30 mL/min O_2 (5%/He).

En el caso de los catalizadores bimetálicos coprecipitados, se puede observar que el comportamiento es muy similar a un catalizador monometálico de Ir, ya que presenta una nula conversión de CO a temperatura ambiente, en cambio, a altas temperaturas muestra actividad catalítica (Figura 17). Cabe hacer notar que ambos catalizadores, tanto reducido como calcinado, tienen a 275°C su conversión total y muestran una conversión a 25°C por arriba que la

del catalizador monometálico de Ir depositado por el mismo método. Aunque a temperaturas debajo de 250°C, el catalizador reducido muestra una ligera mayor actividad que el calcinado, este comportamiento se observa también en el catalizador monometálico de Ir reducido comparado con en el calcinado, pero con la diferencia de que la máxima conversión se logra a la misma temperatura. Al igual que en el apartado anterior, al llegar a 100% de conversión, esta se mantiene al elevar la temperatura hasta 400°C.

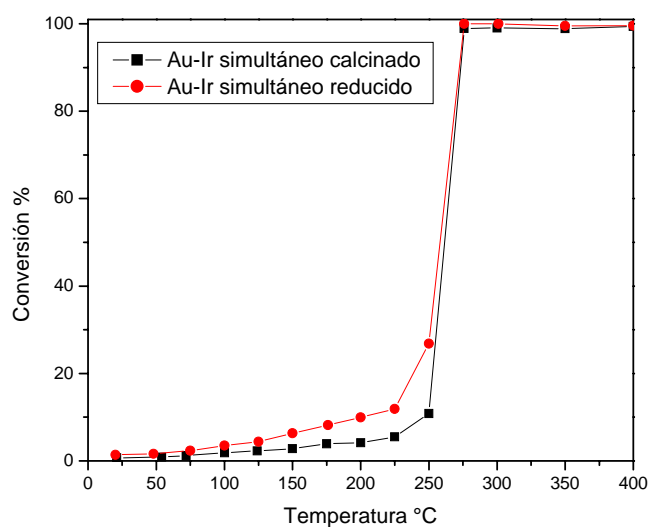


Figura 17. Conversión vs Temperatura, 10 mg de catalizador de Au-Ir sobre TiO_2 ; 30 mL/min CO (5%/He), 30 mL/min O_2 (5%/He).

En el caso de los catalizadores bimetálicos depositados secuencialmente, los resultados se muestran ilustrados en la figura 18, donde se observa un comportamiento muy distinto entre las tres muestras, para empezar, el catalizador donde el Ir fue depositado sin un posterior tratamiento térmico, muestra una actividad aún más baja que el monometálico de Ir, ya que mientras este presentaba una conversión completa a 275°C, la muestra bimetálica secuencial mencionada alcanza dicha conversión hasta 300°C. En cambio, la

muestra donde el Ir fue tratado térmicamente con aire hasta 400°C, o sea llevado hasta IrO₂, antes del depósito de Au, nos muestra una mayor actividad a bajas temperaturas, aunque, no tan alta como la del Au monometálico, ya que esta muestra secuencial alcanza conversión total de CO a 275°C, similar a la monometálica de Ir. En cambio, el catalizador reducido con hidrógeno a 300°C después del depósito del Au muestra una alta actividad, similar a la del Au monometálico, ya que convierte casi en su totalidad al CO desde temperatura ambiente.

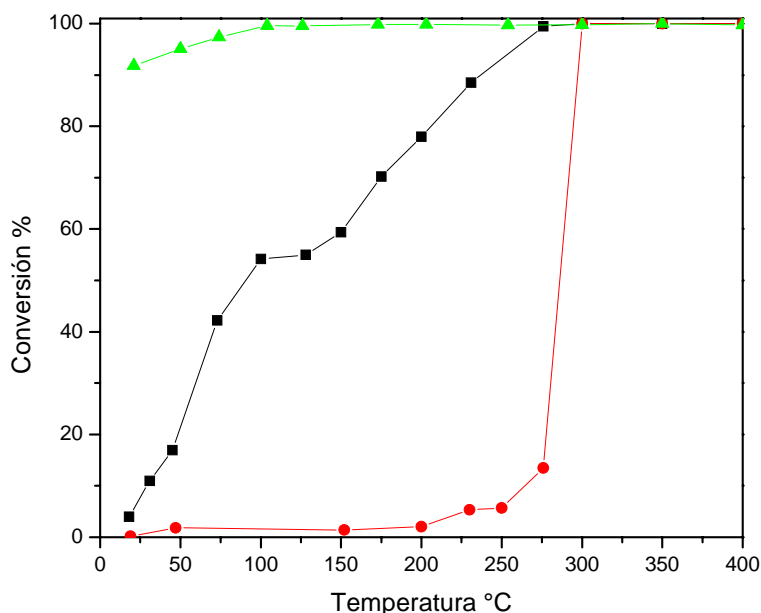


Figura 18. Conversión vs Temperatura, 10 mg de catalizador secuencial de Au-Ir sobre TiO₂; 30 mL/min CO (5%/He), 30 mL/min O₂ (5%/He).

- El Ir se trató térmicamente con aire a 400°C, luego se depositó el Au y se calcinó con aire a 300°C
- El Ir no se trató térmicamente, se depositó el Au y se calcinó con aire hasta 300°C
- ▲— El Ir se trató térmicamente con aire a 400°C, luego se depositó el Au y se redujo con H₂ a 300°C

4.3 Estabilidad e los catalizadores

Ya que se identificó al catalizador que comparado con el monometálico de Au, mostraba una alta actividad catalítica, resultó conveniente comparar como se comporta en ciclos de calentamiento y enfriamiento. Para ello se realizaron 3 corridas en las que el catalizador se calentó hasta 300°C en presencia del flujo reaccionante y con un flujo total de 200 mL/min. Esto debido a que aumentándole el flujo, se disminuye el tiempo de residencia y así más sitios catalíticos son ocupados en un mismo tiempo y se acelera su desactivación. Como punto de comparación, se realizó la misma prueba a un catalizador monometálico de Au para comprobar su desactivación. En este caso, la cantidad de catalizador utilizado fue de 5 mg, ya que representa la mitad de la carga de Au que tendrían 10 mg de catalizador bimetálico, y la temperatura de cada corrida, fue de hasta 300°C, ya que esta fue la temperatura a la cual se trató térmicamente. Los datos obtenidos para el catalizador bimetálico secuencial Au-Ir reducido, se muestran en la figura 19, donde se observa que casi no hay diferencia en actividad entre las 3 corridas realizadas, comparado con la del catalizador monometálico (figura 20), donde éste último muestra una caída en su actividad en cada corrida. Presentando una mayor actividad catalítica a menor temperatura para el catalizador de Au-Ir.

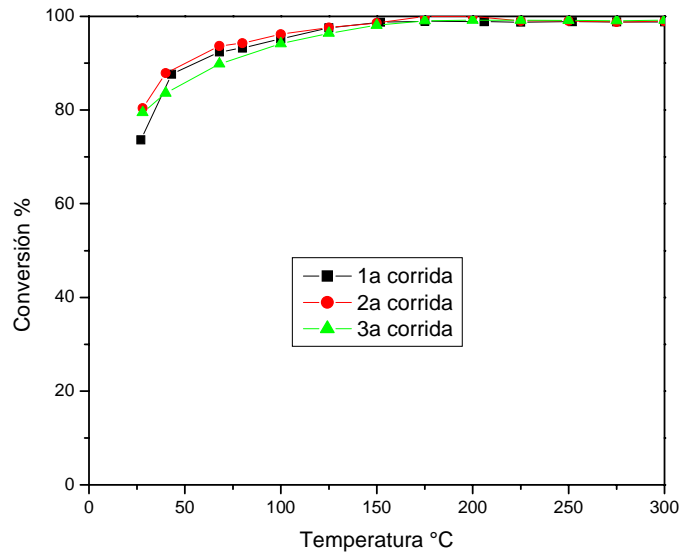


Figura 19. Conversión vs Temperatura, 10 mg de catalizador secuencial de Au-Ir sobre TiO_2 ; 100 mL/min CO (5%/He), 100 mL/min O_2 (5%/He).

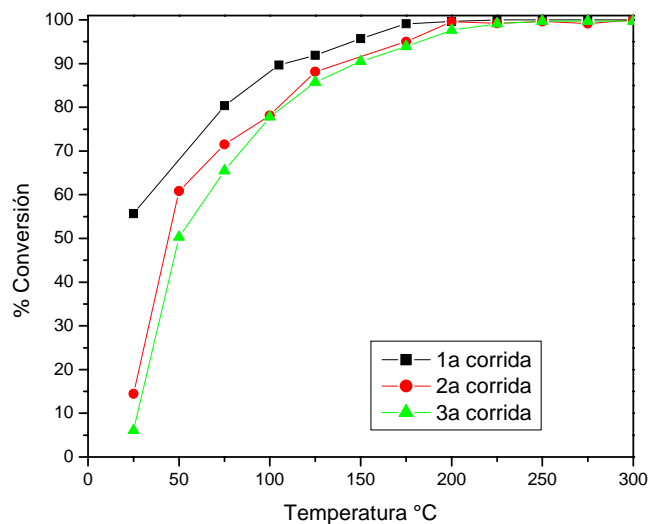


Figura 20. Conversión vs Temperatura, 5 mg de catalizador de Au sobre TiO_2 ; 100 mL/min CO (5%/He), 100 mL/min O_2 (5%/He).

Por lo que se concluye que efectivamente el IrO_2 estabiliza al catalizador de Au, ya que el catalizador $\text{Au-IrO}_2/\text{TiO}_2$ prácticamente no se desactiva, mientras que el catalizador Au/TiO_2 presenta una desactivación más evidente, como se muestra en las figuras 19 y 20.

5. Conclusiones

5.1 Catalizadores de Au sobre las fases puras

Se logró un depósito de nanopartículas de Au sobre las fases cristalográficas del TiO_2 puras y dopadas con Ce, mostrando una mejora en la dispersión del Au (disminución del tamaño de partícula) y actividad catalítica cuando se introduce el cerio como dopante. El tamaño de partícula de Au obtenido fue de $\sim 3\text{nm}$.

En los casos particulares de la anatasa, rutilo y broquita, el rutilo presenta una mayor capacidad de conversión del CO a CO_2 , seguido por la anatasa y por último la broquita; cuando estos soportes son dopados con Ce, muestran la misma tendencia de ser el rutilo quien mejor actividad catalítica presenta, seguido igualmente por la anatasa y la broquita. A pesar de esto, el dióxido de titanio comercial (Degussa P25) presenta una mejor actividad que cualquiera de los casos anteriores (fase pura o dopada).

5.2 Catalizadores de Ir y Au-Ir sobre TiO_2 (Degussa P25)

A través de EDX se comprobó la formación de partículas de Ir y Au-Ir sobre TiO_2 utilizando el método de depósito-precipitación vía DP con NaOH y urea, mostrando que el DP NaOH deposita en su totalidad al Ir, y en el caso del DPU, es menos eficiente el depósito del Ir. Cuando también es depositado Au después del Ir (depósito secuencial) vía DPU, el Au se deposita en su totalidad. Cuando el iridio y oro son depositados al mismo tiempo (coprecipitados), el Au no

se logra depositar en su totalidad, y el Ir muestra un comportamiento parecido para cuando se deposita en forma aislada.

El tamaño de partículas obtenidas para el catalizador monometálico de Ir/TiO₂ fue < 3 nm tanto para el DP con NaOH y urea. Para el caso del catalizador bimetálico Au-Ir/TiO₂, el tamaño no pudo ser determinado individualmente, ya que las imágenes obtenidas no presentan la suficiente información para confirmar diámetros promedios de estas partículas.

En las pruebas catalíticas realizadas a estos materiales, se observa que el catalizador monometálico de Ir sobre TiO₂ muestra una baja actividad catalítica a temperatura ambiente, igual comportamiento exhiben los catalizadores bimetálicos de Au-Ir coprecipitados a similares condiciones de reacción. En cambio, el catalizador secuencial de Au-Ir, donde se deposita primero el Ir, muestra una alta actividad catalítica a temperatura ambiente, similar al caso de cuando sólo se deposita Au. Pero cuando comparamos a estos dos catalizadores con buena actividad catalítica a temperatura ambiente en la reacción de la oxidación del CO, el catalizador bimetálico Au-Ir/TiO₂ muestra una menor desactivación a altas temperaturas comparado con el catalizador Au/TiO₂.

6. Bibliografía

1. Wood BJ, Wise H. The role of adsorbed hydrogen in the catalytic hydrogenation of cyclohexene. *J. Catal.* 1966;5:135.
2. Bond GC, Sermon PA. *Gold Bull.* 1973;6:102.
3. Cha DY, Paravano G. *J. Catal* 1970;18:200.
4. Ozin GA, McIntosh D. *Inorg. Chem.* 1976;15:2869.
5. Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chem. Lett.* 1987;2:405-408.
6. Bond GC, Thompson DT. Catalysis by Gold. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1999;41:319-388.
7. Zanella R, Giorgio S, Henry CR, Louis C. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *J. Phys. Chem. B* 2002;106:7634-7642.
8. Zanella R, Delannoy L, Louis C. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during preparation by deposition-precipitation with NaOH and with urea and by cation adsorption. *Appl. Catal. A* 2005;291:62-72.
9. Ertl K, Knözinger N, Weitkamp J. Preparation of Solid Catalysts. Germany: Wiley-VCH, 1999.
10. Haruta M. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Cattech* 2002;6:102-115.
11. Geus JW. Production and thermal pretreatment of supported catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1983;16:1-33.
12. Tsubota S, Haruta M, Kobayashi T, Ueda A, Nakahara Y. Preparation of highly dispersed gold on titanium and Magnesium oxide. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991;72:695-704.
13. Tsubota S, Cunningham DAH, Bando Y, Haruta M. Prep of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-T oxid of CO. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995;91:227-235.
14. Haruta M. Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bull.* 2004;37:27-36.
15. Zwijnenburg A, Goossens A, Sloof WG, Crajé MWJ, Kraan AMvd, Jongh Ljd, Makkee M, Moulijn JA. XPS and Mössbauer Characterization of Au/TiO₂ Propene Epoxidation Catalysts. *J. Phys Chem. B* 2002;106:9853-9862.
16. Zanella R, Basiuk EV, Santiago P, Basiuk VA, Mireles E, Puente-Lee I, Saniger JM. Deposition of gold nanoparticles onto thiol-

- functionalized multi walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* 2005;109:16290-16295.
17. Langmuir I. *J. Am. Chem. Soc.* 1918;40:1361.
 18. Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, Kageyama H, Genet MJ, Delmon B. Low-Temperature Oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α-Fe₂O₃ and Co₃O₄. *J. Catal.* 1993;144:175-192.
 19. Mavrikakis M, Stoltze P, Noskov JK. Making gold less noble. *Catal. Lett.* 2000;64:101-106.
 20. Schubert MM, Hackenberg S, Veen ACv, Muhler M, Plzak V, Behm RJ. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts - "Inert" and "Active" support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *J. Catal.* 2001;197:113-122.
 21. Zanella R, Louis C. Influence of the condition of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples. *Catal. Today* 2005;107-108:768-777.
 22. Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Sol. Stat. Chem.* 2004;32:33-177.
 23. Riegel G, Bolton JR. *J. Phys. Chem.* 1995;99:6324.
 24. Haruta M, Uphade BS, Tsubota S, Miyamoto A. Selective oxidation of propylene over gold deposited on titanium-based oxides. *Res. Chem. Intermed.* 1998;24:329-336.
 25. Iizuka Y, Tode T, Takao T, Yatsu K, Takeuchi T, Tsubota S, Haruta M. *J. Catal.* 1999;187:50.
 26. Yan W, Chen B, Mahurin SM, Schwartz V, Mullins DR, Lupini AR, Pennycook SJ, Dai S, Overbury SH. Preparation and comparison of Supported Gold Nanocatalysts on Anatase, Brookite, Rutile, and P25 Polymorphs of TiO₂ for catalytic Oxidation of CO. *J. Phys. Chem. B* 2005;109:10676-10685.
 27. Choi W, Termin A, Hoffman H. *J. Phys. Chem.* 1994;98:13669.
 28. Palmisano L, Schiavello M, Sclafani A, Martin C, Martin I, Rives V. *Catal. Lett.* 1994;24:303.
 29. Mohamed MM. Effect of ceria-doped titania on the structure and acidic properties of MoO₃/TiO₂ catalysts. *Appl. Cat. A* 2004;267:135-142.
 30. Zhu H, Qin Z, Shan W, Shen W, Wang J. Low-temperature oxidation of CO over Pd/CeO₂-TiO₂ catalysts with different pretreatments. *J. Catal.* 2005;233:41-50.
 31. Sakurai H, Akita T, Tsubota S, Kobayashi T, Kiuchi M, Haruta M. *Appl. Cat. A* 2005;291:179.
 32. Bondzie VA, Parker SC, Campbell CT. The kinetics of CO oxidation by adsorbed oxygen on well-defined gold particles on TiO₂(110). *Catal. Lett.* 1999;63:143-151.

33. Valden M, Pak S, Lai X, Goodman DW. Struct. ses. of CO oxid. over model Au/TiO₂ catal. *Catal. Lett.* 1998;56:7-10.
34. Liu H, Kozlov AI, Kozlova AP, Shido T, Asakura K, Iwasawa Y. Active Oxygen Species and Mechanism for Low Temperature CO Oxidation Reaction on a TiO₂ Supported Au Catalyst Prepared for AU(PPh₃)(NO₃) and as-precipitated titanium hydroxide. *J. Catal.* 1999;185:252-264.
35. Bollinger MA, Vannice MA. A kinetic and DRIFTS study of low-temperature carbon monoxide oxidation over Au-TiO₂ catalysts. *Appl. Catal. B* 1996;8:417-443.
36. Grunwaldt J-D, A. B. *J. Phys. Chem.* 1999;144:1002.
37. Tripathi AK, Kamble VS, Gupta NM. Microcalorimetry, adsorption and reaction studies of CO, O₂ and CO + O₂ over Au/Fe₂O₃, Fe₂O₃ and polycrystalline Gold Catalysts. *J. Catal.* 1999;187:332-342.
38. Okumura M, Akita T, Haruta M, Wang X, Kajikawa O, Okada O. Multi-component noble metal catalysts prepared by sequential decomposition precipitation for low temperature decomposition of dioxin. *Appl. Cat. B* 2003;41:43-52.
39. Okumura M. CO Oxidation below Room Temperature over Ir/TiO₂ Catalyst Prepared by Deposition Precipitation Method. *J. Catal.* 2002;208:485-489.
40. Burch R. *Catal. Today* 1997;35:27.
41. Liu Z, Jenkins J, King DA. Role of nanostrucutred Dual Oxide Supports in Enhanced Catalytic Activity: Theory of CO Oxidation Over Au/IrO₂/TiO₂. *Phys. Rev. Lett.* 2004;93:156102.
42. Schwank J. Gold in Bimetallic Catalysts. *Gold Bull.* 1985;18:2-10.
43. Nakagawa K, Ikenaga N, Teng Y, Kobayashi T, Suzuki T. Partial oxidation of methane to synthesis gas over iridium nickel bimetallic catalysts. *Appl. Cat. A* 1999;180:183-193.
44. Sinfelt JH, Via GH. Dispersion and structure of platimun-irirdium catalyst. *J. Catal* 1979;56:1-11.
45. Akita T, Okumura M, Tanaka K, Tsubota S, Haruta M. Analytical TEM observation of Au and Ir deposited on rutile TiO₂. *J. Electron Microscopy* 2003;52:119-124.
46. Haruta M, Ueda A, Tsubota S, Torres Sanchez RM. Low-temperature catalytic combustion of methanol and its decomposed derivatives over gold catalysts. *Catal. Today* 1996;29:443-447.
47. Bokhimi X, Morales A, Aguilar M, Toledo-Antonio JA, Pedraza F. Local order in titania polymorphs. *Intern. J. Hydro. Ener* 2001;26:1279-1287.
48. Bond GC. *Gold Bull.* 2001;34:117-119.