



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**Catalizadores Bimetálicos Au – M (M = Cu, Ag e Ir)
soportados en TiO₂ y CeO₂; evaluados en la reacción de
desplazamiento del gas de agua.**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA. CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

P R E S E N T A :

ALBERTO SANDOVAL GARCÍA

TUTOR:

Dr. ZANELLA SPECIA RODOLFO



2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna

Secretario: Dr. Herrera Najera Rafael

Vocal: Dr. Gomez Romero Ricardo

1^{er} Suplente: Dr. Cedeño Caero Luis

2^{do} Suplente: Dra. Gutiérrez Alejandre Aida

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) en Ciudad Universitaria, UNAM.

TUTOR DE TESIS

Dr. Zanella Specia Rodolfo

FIRMA

DEDICATORIAS

A mi mamá, Rosaura García Abarca, porque siempre tiene algo nuevo que enseñarme y siempre estaré dispuesto a escucharte; gracias Rous porque simplemente eres la mejor mamá del mundo, te quiero.

A mi papá, Alberto Sandoval Espinosa, porque me has dejado ser yo con mis errores y aciertos, pero siempre me los harás saber para poder crecer como persona; gracias Papá, te quiero.

A mi hermano José Domingo, porque siempre está ahí para platicar, ver algo, jugar o inventar nuevas cosas; gracias Domingo por tu confianza, te quiero.

A esa linda personita que en estos últimos años ha estado a mi lado aguantándome y apoyándome en todos los sentidos, Alma, porque hemos crecido juntos y hemos dados pasos importantes juntos; gracias mi cielo por hacerme participe de tus alegrías que también son las mías, Te Amo.

*A los cuatro, gracias de corazón por soportarme y quererme como soy;
porque son en demasía importantes en mi vida, GRACIAS!!!!*

A Dios por darme la oportunidad de obtener un logro más y gracias por todas las experiencias que me presentaste durante esta etapa.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, una vez más gracias por su confianza y todo su apoyo para realizar este nuevo trabajo y sobre todo por esa gran oportunidad que me dio de conocer otro país, la cual me dejó experiencia para poder terminar este trabajo y seguir desarrollando nuevos proyectos; nuevamente muchas gracias Profesor y siempre será un honor trabajar con usted.

Al CONACYT por su apoyo para poder realizar estos estudios de posgrado, ya que sin ellos no lo hubiera podido llevar a cabo con tranquilidad, mi número de registro es 202813 y una vez más GRACIAS.

A los proyectos:

- Proyecto Universitario de Nanotecnología Ambiental (PUNTA-IMPULSA01),*
- Proyecto CONACYT 55154 "Estudio Físicoquímico de nanopartículas de oro, plata y cobre soportadas para su uso en catálisis ambiental",*
- Proyecto PAPIIT IN106507 "Preparación de nanopartículas de metales del grupo IB (Au, Ag, Cu) soportadas, como catalizadores para el abatimiento de la contaminación atmosférica y para producción de hidrógeno"*

A los Sinodales, por su tiempo para revisar este trabajo y sobre todo por sus aportaciones hacia él.

A los técnicos: Luis Rendón del Lab. de Microscopía Electrónica del Instituto de Física (UNAM), Leticia Baños por los estudios de Difracción de Rayos-X del IIM-UNAM y a Iván Puente de la Facultad de Química.

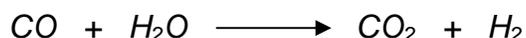
Tabla de contenido

1. ANTECEDENTES	1
1.1. Nanopartículas de Oro en Catálisis	1
1.2. Métodos de Preparación de Nanopartículas de Oro.....	3
1.3. Reacción de Desplazamiento del Gas de Agua	4
1.4. Nanopartículas de Oro Soportadas en la WGS.....	6
1.5. Catalizadores Bimetálicos	7
2. HIPÓTESIS	13
3. OBJETIVOS	14
4. PARTE EXPERIMENTAL	15
4.1. Preparación de Catalizadores Monometálicos	15
4.1.1. Catalizadores de Au, Cu e Ir.....	15
4.1.2. Catalizadores de Ag.....	17
4.2. Preparación de Catalizadores Bimetálicos.....	18
4.2.1. Catalizadores Au-Ag y Au-Cu.....	18
4.2.2. Catalizadores Au-Ir.....	18
4.3. Tratamiento Térmico	19
4.4. Caracterización de los Catalizadores	20
4.4.1. Espectroscopía de Dispersión de Rayos-X.....	20
4.4.2. Reducción con Temperatura Programada (TPR).....	22
4.4.3. Espectroscopía UV-Visible.....	23
4.4.4. Difracción de Rayos X (DRX)	24
4.4.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	25
4.4.6. Espectroscopía de IR mediante Refractancia Difusa (DRIFTS).....	26
4.5. Pruebas Catalíticas	29
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
5.1. Espectroscopía de Dispersión de Rayos-X.....	30
5.2. Reducción por Temperatura Programada (TPR)	31
5.3. Espectroscopía de UV-Visible	39
5.4. Difracción de Rayos X	45

5.5. Microscopia Electrónica de Transmisión	51
5.6. Espectroscopía de IR mediante Refractancia Difusa (DRIFTS)	61
5.7. Pruebas Catalíticas en la Reacción de WGS.....	75
5.7.1. Catalizadores soportados en TiO ₂ tratados térmicamente con aire (calcinación)..	75
5.7.2. Catalizadores soportados en CeO ₂ tratados térmicamente con aire (calcinación)	79
5.7.3. Catalizadores soportados en TiO ₂ tratados térmicamente con H ₂ (reducción)	84
5.7.4. Catalizadores soportados en CeO ₂ tratados térmicamente con H ₂ (reducción).....	89
5.7.5. Catalizadores soportados en TiO ₂	94
5.7.6. Catalizadores soportados en CeO ₂	95
5.7.7. Catalizadores tratados térmicamente en aire (calcinados) a 300 °C soportados en ambos soportes	96
5.7.8. Catalizadores tratados térmicamente en H ₂ (reducidos) a 300 °C soportados en ambos soportes	97
6. DISCUSIÓN GENERAL	98
7. CONCLUSIONES.....	101
BIBLIOGRAFIA	102

Desde el descubrimiento de la actividad catalítica del oro, cuando se encuentra disperso en pequeñas partículas con un diámetro menor a los 5 nm y soportado en óxidos metálicos, en la oxidación de CO a temperaturas por debajo del ambiente, las nanopartículas de oro soportadas han sido estudiadas en otras reacciones. Una de estas reacciones es la de desplazamiento del gas de agua (WGS, water gas shift), donde se ha demostrado que las nanopartículas de oro soportadas en TiO₂ y CeO₂ presentan actividad catalítica a bajas temperaturas, debido, entre otras cosas, a que las nanopartículas de oro presentan sitios de baja coordinación donde es posible la adsorción del CO.

En las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones es necesaria una corriente pura de H₂, porque la presencia del CO envenena a los electrodos de Pt; por esta razón la reacción de desplazamiento del gas de agua ha tomado interés. En esta reacción la producción de H₂ y la eliminación de CO se llevan a cabo de acuerdo a la siguiente manera:



Para obtener catalizadores más eficientes se propone la adición de un segundo metal, a catalizadores con nanopartículas de oro soportados en TiO₂ y CeO₂; Los catalizadores bimetalicos Au-M (M = Ag, Cu e Ir) con un 2% de cada metal fueron probados en la reacción de WGS y caracterizados.

Los catalizadores bimetalicos de Au-Cu y Au-Ir, cuando fueron tratados térmicamente en H₂, presentan un efecto sinérgico en su actividad; debido a que ambos metales presentan adsorción de CO y la aparición de nuevos sitios de adsorción como lo muestran los resultados de DRIFTS; además se presentó una buena dispersión de los metales sobre los soportes observado en HR-TEM. Los catalizadores bimetalicos de Au-Ag presentaron una menor actividad que los monometalicos de Au, debido a la incapacidad de la Ag de adsorber CO, además de que en los resultados de espectroscopía de UV-Vis se observa que la Ag pudo haber quedado en la superficie de las partículas.

1. ANTECEDENTES

1.1. Nanopartículas de Oro en Catálisis

La aplicación del oro en catálisis ha tomado un nuevo camino a partir del descubrimiento de Haruta a finales de los 80's cuando reportó que nanopartículas de oro, de alrededor de 4 nm de diámetro, soportadas en óxidos reducibles presentan actividad catalítica en la oxidación de CO a temperaturas por debajo de la ambiente [1].

Recordemos que catálisis es el estudio de todos los procesos en los cuales la velocidad de la reacción está influida por una sustancia que permanece sin alteraciones químicas, a la cual se le llama catalizador. Este último es el responsable de acelerar la reacción, promoviendo un mecanismo alternativo para la formación de los productos, en el cual la energía de activación es menor en comparación a la que habría en ausencia del mismo.

El catalizador participa de manera importante durante el ciclo de la reacción, el cual se lleva a cabo a través de los siguientes pasos: (i) transporte de los reactivos del seno del fluido a la interfase fluido-sólido (superficie externa del catalizador); (ii) transporte de los reactivos en el interior de la partícula, si esta es porosa; (iii) adsorción de los reactivos en sitios activos de la partícula; (iv) reacción química de los productos adsorbidos formando productos adsorbidos; (v) desorción de los productos formados; (vi) transporte de los productos del interior de la partícula a la superficie de la misma; y (vii) transporte de los productos de la interfase fluido-sólido al seno del fluido.

A partir del descubrimiento de Haruta muchas investigaciones se han llevado a cabo tanto en el desarrollo de nuevos catalizadores como para tratar de entender y explicar el porqué el oro presenta una mayor actividad cuando está presente en forma de nanopartículas, mientras que cuando está en forma de "bulk" no presenta actividad. Se han encontrado otras reacciones en las cuales el oro también presenta buena actividad y/o selectividad, con aplicaciones importantes para la industria y para el cuidado del medio ambiente; como lo son la reducción de NO_x [2], epoxidación de C₃H₆ [3], oxidación selectiva de CO en H₂ [4], combustión de metano [5] y la reacción del desplazamiento del gas de agua [6, 7] entre otras.

Se ha establecido que un buen desempeño catalítico del oro depende: (a) del tamaño de partícula, (b) del soporte y (c) del método de preparación.

El tamaño de las partículas es muy importante para la actividad del oro. Se ha comprobado que las nanopartículas de alrededor de 3 nm son las que presentan una mayor actividad [8-10]. En este tamaño la fracción de átomos expuestos en la superficie excede el 50% [11], lo cual provoca un cambio en la estructura electrónica 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 [8, 12].

Entre más pequeña sea la partícula una mayor fracción de los átomos está en contacto directo con el soporte y se producen interacciones metal-soporte que dan como resultado un mejor desempeño catalítico. Este tipo de interacciones se dan mejor cuando el soporte es un óxido metálico con propiedades semiconductoras.

Las interacciones se pueden dar del soporte a la partícula cambiando las propiedades electrónicas del metal y por lo tanto el soporte podría influir en el estado de oxidación del oro o de los átomos de oro en la periferia [13]. También la estructura y estabilidad de las nanopartículas de oro esta en función de la naturaleza química y física del soporte [13].

De igual manera la presencia de las nanopartículas de oro influye en las propiedades del soporte, como por ejemplo se ha observado que cuando se deposita oro sobre CeO_2 existe un mayor número de vacancias de oxígeno en la red del soporte en las cercanías de los átomos de oro, las cuales son importantes en catálisis, ya que son sitios activos [13].

El soporte en los catalizadores normalmente sirve para dispersar la fase activa, en este caso las nanopartículas de oro, y así evitar en la medida de lo posible su sinterización; pero recientemente se ha propuesto que también participan en las reacciones [14]. Los más comunes a utilizarse son los óxidos de metales, ya que presentan la propiedad de poder ser reducibles, lo cual les da la capacidad de adsorber especies atómicas. Los

metales de transición se ocupan debido a que pueden presentar diversos estados de oxidación, lo que les ayuda a formar complejos que favorecen las reacciones de óxido-reducción ya que actúan como fuente o receptores de electrones.

Las nanopartículas de oro depositadas sobre soportes reducibles, como lo son TiO_2 , CeO_2 y Fe_2O_3 son las que hasta el momento han presentado un mejor desempeño catalítico en diferentes reacciones como lo son: la oxidación de CO, la reducción de NO_x y la de desplazamiento del gas de agua (WGS).

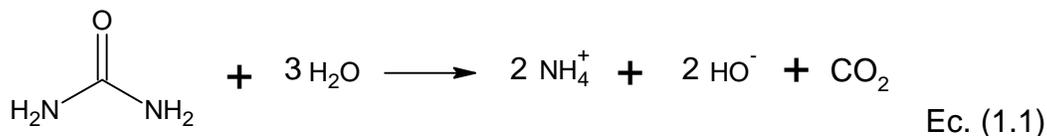
1.2. Métodos de Preparación de Nanopartículas de Oro

El método de preparación es importante para obtener el tamaño de partículas deseado, en este caso menor que 4nm, además de que el método debe seleccionarse de acuerdo al tipo de soporte que se piensa utilizar. Para el caso de soportes en forma de óxidos metálicos (TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , etc) existen varios métodos de preparación como los son: coprecipitación, impregnación y depósito-precipitación. Siendo este último el que presenta los mejores resultados tanto en lo que se refiere a la actividad como en el tamaño y estructura de la partícula; sobresaliendo los métodos donde se utiliza el NaOH, desarrollado por Haruta y colaboradores [1]; y la urea, desarrollado por Zanella y colaboradores [15]; como agentes precipitantes.

En ambos métodos se prepara una solución precursora con HAuCl_4 y se pone en agitación con el soporte; agregando el NaOH o la urea según sea el caso. La principal y gran diferencia entre estos dos métodos es que con el Depósito Precipitación con urea (DPU) se logra un depósito del 100% del oro puesto en la solución [15], mientras que con el otro método (DPN) solo se logra alrededor del 35% [16, 17].

En forma general, el DPU consiste en poner en contacto una solución acuosa del precursor de oro (HAuCl_4) con el soporte, se añade la urea y se deja madurar el sistema en agitación y a una temperatura de 80 °C, por un lapso de tiempo determinado. La urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) provoca un incremento gradual y homogéneo del pH, ya que es una base de retardo y se descompone en solución acuosa a temperaturas mayores de 60 °C, lo cual da como resultado la liberación de iones OH^- [18] como se muestra en la Ec.

(1.1); a diferencia del método desarrollado por Haruta en el que se dan zonas de alta concentración de iones OH^- provocando un incremento no homogéneo del pH.



En el DPU el precipitado es un compuesto que resulta de la reacción de las especies de oro en solución con la urea o sus productos de descomposición [19]. Con el método DPU se obtienen partículas con diámetros pequeños, de entre 2-3 nm y lo más importante, un depósito de casi el 100% del oro presente en la solución [8, 15], como ya se había mencionado.

Por último para poder obtener las nanopartículas metálicas del oro es necesario darle un tratamiento térmico a la muestra, ya sea con aire o H_2 , Zanella y Louis han hecho un estudio profundo de las condiciones óptimas para poder obtener nanopartículas de oro de tamaños adecuados para su uso en catálisis [20].

1.3. Reacción de Desplazamiento del Gas de Agua

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



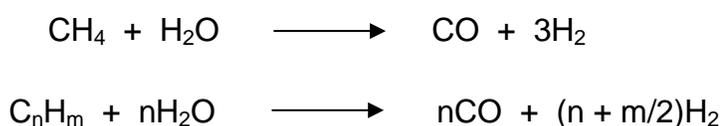
En épocas recientes esta reacción ha tomado gran auge por la necesidad de obtener H_2 puro para su uso en las celdas de combustible. Las pilas de membrana polimérica

(PEM), también llamadas pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, son las mejores candidatas para pequeñas unidades de energía estacionaria o con aplicaciones móviles; como lo pueden ser los automóviles; ya que proporcionan una densidad energética elevada y tienen la ventaja de ser ligeras y tener un tamaño pequeño.

Las pilas de combustible son sistemas electroquímicos en los que la energía de una reacción química se convierte directamente en electricidad. A diferencia de la pila eléctrica o batería, una pila de combustible no se acaba ni necesita ser recargada; funciona mientras el combustible y el oxidante le sean suministrados desde fuera de la pila. Una pila de combustible consiste en un ánodo en el que se inyecta el combustible, comúnmente hidrógeno, y un cátodo en el que se introduce un oxidante, normalmente aire u oxígeno. Los dos electrodos de una pila de combustible están separados por un electrolito iónico conductor. Su principio de funcionamiento es inverso al de una electrólisis, oxidación electroquímica del combustible (hidrógeno) y la reducción electroquímica del oxidante (oxígeno).

Las pilas PEM usan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino. Las pilas de membrana de electrolito polímero operan a relativamente bajas temperaturas, (80 °C). Esto permite que arranquen rápidamente al necesitar menos tiempo de calentamiento [21]. Sin embargo el catalizador de platino es extremadamente sensible a la contaminación por CO, permitiendo una concentración máxima de alrededor de 30 ppm [21-23].

Este problema se agudiza cuando el hidrógeno empleado proviene de hidrocarburos. En estos procesos se mezcla vapor de agua con gas natural (metano) y/o fracciones de petróleo ligeras compuestas por propano, butano y naftas ligeras principalmente; como se muestra en las siguientes reacciones:



El uso del hidrógeno como combustible es un futuro para la industria en general, ya que tras su combustión solamente se produce calor y vapor de agua, además de tener una alta densidad de energía por unidad de masa o densidad energética (121 KJ/g), la cual es tres veces mayor a la de la gasolina [21].

La reacción de WGS también es importante en los procesos llevados a cabo en los escapes de los automóviles, ya que al convertir el CO y H₂O en CO₂ e H₂; se logra la formación *in-situ* de un agente reductor muy eficiente en la eliminación de los NO_x, como lo es el H₂.

Los catalizadores que se usan en la industria para esta reacción a bajas temperaturas, que van de los 300 °C a los 400 °C, son de Cu/ZnO/Al₂O₃ [24], los cuales presentan el inconveniente de ser sensibles a los cambios de temperaturas, pirofórico si se expone al aire y requiere tratamientos especiales para su activación [25]. Por lo mismo no pueden ser aplicables a equipos móviles, en los cuales los ciclos de encendido-apagado son normales, donde se presentaría una desactivación del catalizador [26].

1.4. Nanopartículas de Oro Soportadas en la WGS

Los primeros estudios en la reacción de WGS ocupando nanopartículas de oro fueron hechos en 1996 por Andreeva y colaboradores [7], quienes utilizaron como soporte α -Fe₂O₃, que también se utiliza como catalizador industrial para esta reacción a altas temperaturas. Sus resultados mostraron que el catalizador de Au/ α -Fe₂O₃ presentaba buena actividad catalítica a bajas temperaturas.

A partir de ese momento varias investigaciones se han realizado sobre la actividad de los catalizadores con nanopartículas de oro depositadas en diferentes soportes. Cuando son soportadas en óxidos reducibles, como los son el TiO₂ y el CeO₂, han presentado resultados prometedores en la reacción de WGS, en algunos casos igualando al catalizador comercial [26, 27]; mientras que cuando han sido depositadas sobre soportes inertes o no reducibles, como lo son Al₂O₃ o SiO₂, presentan una menor o nula actividad catalítica [28]; lo que indica que el soporte tiene un papel importante en la reacción.

Escoger un soporte adecuado para la reacción es crucial para obtener buenas actividades catalíticas, por eso el uso de soportes con capacidades redox en la reacción de WGS ha sido muy recurrente; ya que se sabe que estos son donadores de oxígenos [11]. El CeO_2 presenta una alta capacidad de almacenar oxígenos [29] y además cuando se le deposita un metal noble se favorece la formación de vacancias de oxígeno en la superficie [13, 30], los cuales han sido propuestos como parte esencial en la reacción [31].

Otros metales también han sido probados en la reacción de WGS; como el cobre, el cual se utiliza en el catalizador comercial como ya se había mencionado, y que se sabe es un catalizador eficiente para esta reacción a bajas temperaturas [32, 33]. El cobre (Cu) ha sido depositado sobre soportes como el TiO_2 y el CeO_2 presentando buenos resultados, sobre todo cuando está presente en forma de nanopartículas [27]. También se sabe que el cobre presenta la propiedad de poder adsorber el CO [33].

El metal restante del grupo IB, la plata (Ag), también es utilizado en catálisis en reacciones de oxidación, cuando se deposita en forma de nanopartículas, porque se sabe de su capacidad de poder adsorber O_2 ; pero en cambio es incapaz de adsorber el CO.

Otro metal al que se le conoce su habilidad para poder adsorber el CO es al iridio (Ir), con el se han obtenido buenos resultados en la oxidación de CO [34]. También ha sido probado en la reacción de WGS soportado en TiO_2 [35, 36], en la que se han obtenido resultados aceptables, sin alcanzar los presentados por el oro o el cobre.

1.5. Catalizadores Bimetálicos

Como ya se había mencionado con anterioridad, el estudio de los catalizadores con nanopartículas de oro en estos momentos está enfocado en el desarrollo de catalizadores que presenten una mayor actividad con modificaciones tanto en el soporte, como la adición de otros metales; es decir el uso de catalizadores bimetálicos. Con el uso de estos catalizadores se pretende obtener un efecto sinérgico de los metales en la actividad de la reacción.

Los catalizadores bimetálicos están compuestos, como su nombre lo dice, por dos metales diferentes depositados en un mismo soporte. Con la combinación de estos metales se obtienen nuevas propiedades tanto físicas como químicas en los metales; lo que da como resultado una nueva superficie catalítica con diferentes características a las presentadas cuando solo se tiene el catalizador monometálico.

Los métodos usados para preparar catalizadores bimetálicos, donde uno de los metales es oro, pueden ser divididos en tres clases principales [13]:

- a) Los métodos que no involucran interacción entre los dos metales precursores en solución;
- b) Los que incluyen secuencias de reacciones de superficie diseñadas para crear interacciones entre los metales; y
- c) En los que se usan precursores bimetálicos.

Dentro de los métodos que no involucran interacciones entre los precursores en solución se encuentran:

- Co-impregnación.- consiste en la impregnación de un soporte con una solución que contiene los precursores de ambos metales.
- Co-adsorción de cationes.- donde las especies catiónicas de los metales son adsorbidas por interacciones electrostáticas debidas a la carga que presente la superficie; negativa si el pH es mayor al punto de carga cero del soporte o positiva si es menor.
- Co-depósito-precipitación.- también los precursores de los metales se encuentran ambos en solución junto con el soporte; y se agregan agentes precipitantes (hidróxido de sodio o urea) hasta llevar la solución a un valor fijo de pH donde se precipiten los metales.

También existe el método de depósito secuencial, en el cual se deposita inicialmente uno de los metales en el soporte y posteriormente el material resultante es usado como soporte para el depósito del segundo metal. Dentro de esta forma de preparar los catalizadores se pueden presentar variantes en el momento de depositar el segundo metal, como lo son:

- Con el depósito completo del primer metal, el material seco.
- Al finalizar los lavados químicos, material húmedo.
- O después de un tratamiento térmico.

La estructura de los catalizadores bimetálicos se encuentra definida por el modo de distribución que presentan las nanopartículas de los metales al ser depositados sobre el soporte. Estas estructuras pueden ser:

- Dispersión de las fases monometálicas en el soporte,
- Formación de aleaciones,
- Formación de estructuras “Core-Shell”.

Siendo estas últimas las que más interés han presentado en catálisis ya que son los que mayor cambio presentan en las propiedades de los metales [37] y por lo tanto una mayor actividad [38].

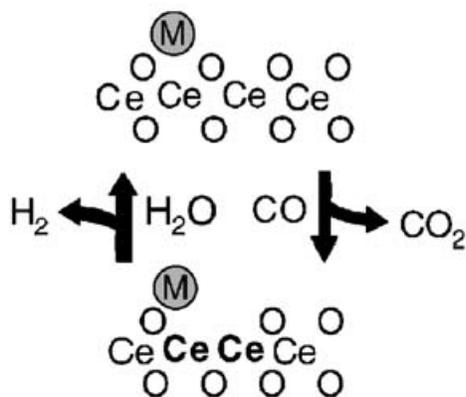
La estructura core-shell se da cuando uno de los metales, queda encapsulado en una fina capa del otro, como si este segundo lo envolviera.

Los catalizadores bimetálicos de Au con algún otro metal han presentado un buen resultado en la oxidación de CO a bajas temperaturas [34, 39]. En el caso de catalizadores Au-Ir, preparados por depósito secuencial de los metales en el que se depositó inicialmente irido, se trata térmicamente y posteriormente se deposita el oro, ambos con el método de DPU, se observa un importante efecto sinérgico en la actividad catalítica [34].

La quimisorción o adsorción de los reactivos sobre la superficie de los catalizadores es un paso importante en el ciclo catalítico; es este punto cuando la energía de activación de la reacción disminuye, ya que el reactivo adsorbido se encuentra en un estado en el cual es más propenso a reaccionar con algún otro componente. La adsorción debe de ser lo suficientemente fuerte como para facilitar la reacción, pero no de una manera excesiva porque de lo contrario el reactivo se podría quedar fuertemente enlazado al sitio activo y envenenar la superficie del catalizador.

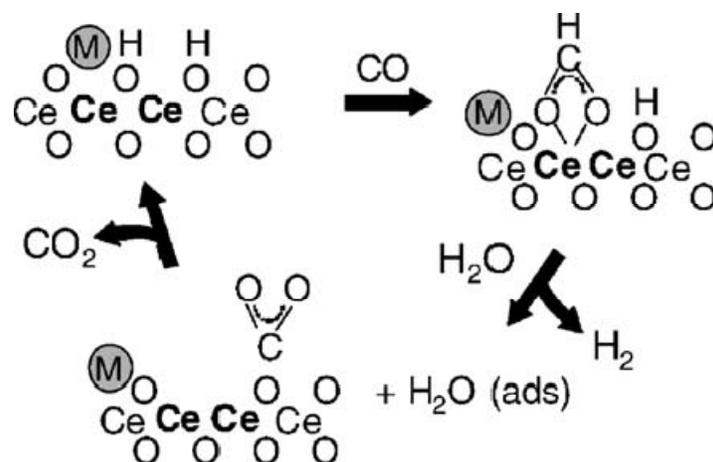
Para la reacción de WGS existen varias propuestas respecto al mecanismo de reacción que se lleva a cabo cuando se utilizan como catalizadores nanopartículas de oro soportadas. Los mecanismos más recurrentes son en los que se proponen las nanopartículas de oro en conjunción con un soporte reducible como el CeO_2 o el TiO_2 .

Un mecanismo propuesto es el regenerativo en la superficie del catalizador por medio de reacciones redox [40]; donde se propone que el CO, el cual se adsorbe sobre los sitios de baja coordinación de las nanopartículas de oro, es oxidado a CO_2 por un oxígeno proveniente del soporte y por lo tanto este último reducido. Por último el soporte es reoxidado por el agua, la cual ha sido adsorbida en forma disociada, y liberando el H_2 al final del proceso. Este mecanismo está representado en el Esquema 1.1 tomado de [41].



Esquema 1.1 Mecanismo propuesto para la WGS vía redox [41].

El otro mecanismo que ha sido propuesto es vía un intermediario de reacción como lo es el ion formiato [42]. En este mecanismo el intermediario es formado a partir de la reacción del CO adsorbido en los sitios de baja coordinación de las nanopartículas de oro con los grupos OH del soporte, en la referencia citada el soporte era CeO_2 ; el intermediario formado se descompone con el H_2O para formar H_2 y CO_2 al mismo tiempo. El esquema 1.2 de este mecanismo fue tomado de [41].



Esquema 1.2 Mecanismo propuesto para la WGS vía intermediario de reacción [41].

Existen también grupos de investigación que proponen al Au no metálico como el responsable de la actividad en la WGS [43], donde por un método químico remueven el oro metálico del catalizador. El catalizador es preparado por depósito-precipitación y tratado térmicamente en aire a 400 °C, después se somete a una lixiviación con NaCN para remover el Au metálico; donde más del 90% del oro depositado fue removido. La actividad catalítica en la WGS de las muestras antes y después de la lixiviación del Au metálico no presentaron cambios; por lo que ellos concluyen que el Au metálico no participa en la reacción y que los sitios responsables de la actividad son los iones Au^{n+} asociados fuertemente a grupos Ce-O de la superficie del soporte. Sin embargo estudios más recientes han mostrado que utilizando el mismo método de lixiviación para remover el oro metálico si se encontraron grandes diferencias en la actividad en la WGS, siendo los catalizadores más activos los que contenían Au^0 [44].

Como ya se había mencionado y por lo mostrado en los mecanismos propuestos para la reacción WGS, la adsorción de por lo menos un reactivo es importante para un buen funcionamiento del catalizador; por este motivo se propone el uso de nanopartículas de metales en los cuales se puede dar la adsorción de uno o más de los reactivos. En nuestro caso para la reacción de desplazamiento del gas de agua se usarán metales en los cuales se presenta la adsorción del CO, como lo son: oro, cobre e iridio; además de

la plata, que aunque no presenta adsorción de CO se propone el estudio de este metal para tener la serie completa del grupo IB de la tabla periódica.

Los soportes reducibles a utilizar en este trabajo son el TiO_2 y el CeO_2 que son los soportes que mejores desempeños han presentado tanto para depósito de las nanopartículas de los metales antes mencionadas, como en la reacción de WGS [28].

Los catalizadores bimetálicos suelen presentar cambios en las características electrónicas del catalizador y así poder incrementar su actividad catalítica. Por eso nosotros proponemos el estudio de los catalizadores bimetálicos de Au-M; donde M = Cu, Ag o Ir, en la reacción de WGS en la que este tipo de mezclas metálicas han sido muy poco estudiados [36].

2. HIPÓTESIS

La adición de metales transicionales de los grupos VIII y IB, con capacidad de adsorber CO de manera moderada, a catalizadores basados en nanopartículas de oro soportados en óxidos reducibles como TiO_2 y CeO_2 , generará efectos sinérgicos entre los metales, lo cual provocará un aumento en la actividad de los catalizadores bimetalicos soportados en la reacción de desplazamiento del gas de agua, siempre y cuando los metales depositados se encuentren altamente dispersos en el soporte.

3. OBJETIVOS

- Depositar nanopartículas de Au, Cu, Ag e Ir, sobre óxidos reducibles (TiO_2 y CeO_2) por el método de depósito precipitación, para formar catalizadores monometálicos, para ser utilizados como catalizadores de referencia.
- Evaluar la posibilidad de preparar catalizadores bimetálicos Au-M (M= Cu, Ag e Ir) sobre TiO_2 y CeO_2 utilizando métodos en fase líquida como el depósito precipitación con urea o con NaOH.
- Estudiar las características físicas, y estructurales, así como la fuerza de la adsorción de reactivos y/o productos de los catalizadores, tanto monometálicos como bimetálicos sintetizados, por medio de técnicas de caracterización tales como: Espectroscopía de Dispersión de Rayos-X, Espectroscopía de UV-Vis, Microscopía Electrónica de Transmisión, Reducción con Temperatura Programada, Difracción de Rayos-X y Espectroscopía de IR mediante Refractancia Difusa, para tratar de encontrar correlaciones entre la actividad catalítica y las características del catalizador.
- Evaluar los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS), para determinar si las combinaciones bimetálicas presentan efectos sinérgicos y son de interés como catalizadores en esta reacción.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Preparación de Catalizadores Monometálicos

4.1.1. Catalizadores de Au, Cu e Ir

Para el depósito de las nanopartículas de oro, cobre e iridio sobre los soportes TiO_2 y CeO_2 , los cuales fueron previamente secados a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por un mínimo de 24 horas, se utilizó el método de depósito-precipitación con urea (DPU).

Los precursores de los metales fueron los siguientes:

- HAuCl_4 para el oro,
- CuNO_3 para el cobre, y
- IrCl_4 para el iridio.

El primer paso del método consiste en preparar una solución del precursor del metal con una concentración de $4.2 \times 10^{-3}\text{ M}$ [8, 15]. La cantidad de metal fue determinada por el porcentaje en peso deseado en el catalizador, para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{M^{+n}}}{m_{M^{+n}} + m_{sop}} \quad \text{Ec. (1)}$$

$$m_{M^{+n}} = \frac{x \cdot m_{sop}}{1 - x} \quad \text{Ec. (2)}$$

$$m_{precursor} = m_{M^{+n}} \left(\frac{PM_{precursor}}{PM_{M^{+n}}} \right) \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde:

x = fracción en peso del metal

$m_{M^{+m}}$ = masa del ion del metal [g]

m_{sop} = masa del soporte [g]

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

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

$PM_{M^{+n}}$ = peso molecular del ion metal [g/mol]

La Ec. (3) nos da la cantidad del precursor a disolver en un volumen de agua destilada necesario para obtener la concentración antes mencionada. En la misma solución se disolvió la cantidad requerida de urea para obtener una concentración de 0.42 M; para mantener una relación de 1:100 Au^{+3} :urea [15].

La solución del precursor del metal y la urea se colocó en un reactor de doble pared tipo batch; en agitación y a una temperatura de 80 °C. El reactor se cubrió de la luz, ya que se sabe que el precursor de oro y del iridio son fotosensibles, es decir, se descomponen y los precursores se reducen [20]. A esta solución se le agregó el soporte y se dejó en agitación por un periodo de 16 horas, revisando que la agitación fuera constante. La temperatura fue controlada por medio de un recirculador de agua, la cual pasaba por la pared externa del reactor, para mantener la temperatura deseada dentro del mismo (80 °C).

Luego de 16 horas de agitación, el sólido fue separado de la solución por medio de centrifugación por 7 minutos a una velocidad de 10000 rpm. A continuación se realizaron 4 lavados químicos; para los cuales al sólido se le agregó 100 mL de agua

destilada por cada gramo de soporte y se puso en agitación durante 10 minutos a una temperatura moderada, alrededor de 50 °C, después se volvió a centrifugar (7 min a 10000 rpm).

El sólido del último lavado se secó al vacío a una temperatura de 100 °C durante 2 horas. El material fue etiquetado y guardado en un desecador al vacío y cubierto para evitar el contacto con el aire y con la luz para evitar así la reducción del metal [20].

4.1.2. Catalizadores de Ag

Para el depósito de la plata sobre el TiO₂ y el CeO₂ se utilizó el método de depósito precipitación con NaOH y se utilizó como precursor de la plata al AgNO₃. Se utilizó el método DPN por que ya se ha probado el DPU para el depósito de plata en TiO₂ con el cual no se logró el depósito de plata sobre TiO₂ [45].

Se preparó una solución con el precursor con la misma concentración que con los metales anteriores (4.2×10^{-3} M) y siguiendo la Ec. (3) se obtuvo la cantidad necesaria del precursor a disolver en agua destilada para obtener dicha concentración. Esta solución se colocó en un reactor tipo Batch con agitación y a una temperatura de 80 °C. Se le agregó el soporte y después se le añadieron gotas de una solución 0.1 M de NaOH hasta alcanzar un pH de 9. El reactor se cubrió de la luz y se dejó en agitación por 2 horas. Pasado el tiempo el sólido fue separado por medio de una centrifugación de 7 min a 10000 rpm. Al sólido recuperado se le hicieron una serie de 4 lavados químicos que consisten en poner de nuevo en agitación el sólido en agua destilada por 10 min a una temperatura de 50 °C seguido por una centrifugación (7min a 10000 rpm) para separar al sólido.

Al sólido obtenido en el último lavado se secó a 100 °C con vacío por un tiempo de 2 horas; para después recuperarlo, etiquetarlo y guardarlo en un desecador al vacío cubierto para evitar el contacto con la luz.

4.2. Preparación de Catalizadores Bimetálicos

Los catalizadores bimetalicos fueron preparados de forma secuencial, es decir primero se depositó un metal y después el otro. En todos los casos el oro fue el segundo metal en ser depositado sobre el soporte.

4.2.1. Catalizadores Au-Ag y Au-Cu

Para los catalizadores bimetalicos Au-Ag y Au-Cu, primero se depositaron los metales Ag y Cu como se describió en el apartado de los catalizadores monometálicos, y después se hizo el depósito del oro con el método DPU directamente sobre las muestras que contenían los otros metales, los cuales se encontraban secos; tanto sobre el TiO_2 como en el CeO_2 . Con el mismo procedimiento descrito anteriormente. Después se guardó la muestra en el desecador al vacío y cubierto para evitar el contacto con la luz.

4.2.2. Catalizadores Au-Ir

En el caso del catalizador bimetalico Au-Ir primero se depositó el iridio sobre el TiO_2 y se trató térmicamente con aire, porque existen estudios en los que se muestra que las nanopartículas de oro crecen preferencialmente en cúmulos de IrO_2 [34], además de que este método de preparación fue el que mejor resultados presentó en la oxidación de CO [34].

Para el tratamiento térmico se colocó la muestra Ir/soporte en un reactor en forma de U con un plato poroso, se le hizo fluir una corriente de aire y se calentó hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y se dejó a esa temperatura por 4 h. Después de esto se depositó el oro por el método de DPU con los mismos procedimientos antes señalados.

4.3. Tratamiento Térmico

En el DPU, así como en la mayoría de los métodos de preparación de nanopartículas de los metales, estos se encuentran en su forma cationica M^{+n} , después del secado de la muestra [8], por eso es necesario un tratamiento térmico para poder reducir el M^{+n} a M^0 .

Se ha encontrado que los factores que determinan el tamaño de las partículas de oro durante el tratamiento térmico [20] son:

- El tipo de gas; siendo el hidrógeno y el argón los que producen nanopartículas de menor tamaño, comparadas con el aire.
- La relación (masa de la muestra)/(flujo del gas); que cuando esta disminuye el tamaño de la partícula también disminuye, lo cual podría estar asociado con una mejor eliminación del agua.
- La rampa de temperatura; en muestras de DPU y DPN se ha demostrado que el oro presente queda totalmente reducido entre las temperaturas de 150 °C y 200 °C [8], por lo que las condiciones para alcanzar estas temperaturas son críticas para poder obtener nanopartículas de buen tamaño y mientras más lenta sea la rampa de calentamiento más pequeñas serán las partículas.

Para este trabajo se han tomado las mejores condiciones de acuerdo a lo reportado por Zanella y Louis en [20].

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

Aunque el aire es una mezcla oxidante la reducción del oro es posible debido a la descomposición del precursor de oro con el oxígeno y la formación de Au_2O_3 , el cual al ser inestable ($\Delta H_f = +19.3 \text{ kJ/mol}$) se descompone y forma Au^0 .

4.4. Caracterización de los Catalizadores

Para poder conocer mejor las características de los catalizadores preparados se les realizaron una serie de pruebas de caracterización, las cuales nos proporcionarían información referente al depósito de los metales en los soportes, el tamaño de las partículas, estado de oxidación de los metales y/o cantidad del metal depositado. Otras pruebas nos darán mayor información sobre las cualidades de los metales hacia la reacción de WGS.

4.4.1. Espectroscopía de Dispersión de Rayos-X

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

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

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

La Ec. (2.4) muestra la forma de relacionar la intensidad con la masa, también se denomina la ecuación de Castaing [46]:

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

Donde:

k = valor característico de cada elemento,

C = concentración,

I = intensidad.

No obstante, para la mayoría de los elementos esto no es correcto, debido a los efectos de absorción y fluorescencia. Para obtener información confiable del porcentaje en masa de cada elemento, una relación más adecuada está dada por la Ec.(2.4), donde el término ZAF representa una corrección [46]:

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

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

A denota la absorción. Los rayos X característicos del elemento se generan a diferentes profundidades en la muestra y algunos de ellos son absorbidos en su camino a la

superficie, la relación crece exponencialmente y depende del coeficiente de absorción de la masa, por ejemplo la densidad y la longitud recorrida en la muestra. Este es usualmente el mayor factor de corrección.

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

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

4.4.2. Reducción con Temperatura Programada (TPR)

Las técnicas termoanalíticas se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un sólido en un medio heterogéneo gas-sólido por medio del análisis continuo de la fase gaseosa con un detector de termoconductividad (TCD), con un perfil de temperatura controlado, lineal y constante.

Como la temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico depende de la naturaleza del sistema (composición de la muestra) y los factores que afectan directamente a la cinética de la transformación, es posible obtener un termograma característico capaz de proporcionar información de la naturaleza de las fases presentes.

En la técnica TPR un precursor catalítico se somete a una elevación programada de temperatura mientras una cantidad fija de gas reductor está fluyendo a lo largo de éste (usualmente H_2 diluido en algún gas inerte). La rapidez de reducción es medida continuamente por el seguimiento de la composición del gas reductor a la salida del reactor; esta técnica permite distinguir a las diferentes especies de la fase activa y el grado y condiciones en que éstas son reducidas.

Los TPR's se realizaron en un equipo RIG-150. Para esta prueba se pesaron 50 mg de la muestra y se colocaron en un reactor vertical equipado con un plato poroso. El flujo de H₂ al 5% fue de 100 mL/min. Se calentó desde temperatura ambiente hasta 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Para la calibración de la celda se utilizó CuO como referencia, ya que se sabe que es un material que se reduce por completo, siguiendo las mismas condiciones que en los experimentos.

4.4.3. Espectroscopía UV-Visible

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

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

La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad electrónica, la masa efectiva del electrón, y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia bipolar de plasmón de la partícula [47]. La radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones que permite que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por espectroscopía UV-Vis; esto es, que algunos metales presentan una banda de absorción característica, conocida como banda de plasmón.

Las muestras analizadas con espectroscopía de UV-Visible fueron tratadas térmicamente en una corriente de hidrógeno a una temperatura de 300 °C. El equipo consta de dos partes: la fuente de luz modelo DT100 Ce UV/Vis Light Source y el detector de Ocean Optics Inc. USB 2000.

4.4.4. Difracción de Rayos X (DRX)

La radiación X se produce generalmente, bombardeando materia con electrones de alta energía o con rayos X, al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV, sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. La diferencia de potencial se aplica entre el filamento que emite los electrones y el metal que sirve de blanco.

La intensidad de la corriente electrónica es tal que la energía transportada por unidad de tiempo es del orden de 1 kW; sólo una pequeña parte de esta energía electrónica se transforma en radiación X, disipándose en el ánodo en forma de calor.

Se dice que cuando la radiación electromagnética incide sobre un átomo, los electrones oscilan con la misma frecuencia que el campo. Como los rayos X son una onda electromagnética que viaja en el espacio, es de suponerse que gran parte de los electrones que se encuentran en su trayectoria oscilan con la misma frecuencia.

Cada uno de los electrones puede considerarse como un oscilador separado, que emite una radiación electromagnética cuya amplitud es muy débil, si la comparamos con la de la onda incidente, pero cuya frecuencia es la misma. Todas las fuentes coherentes interfieren, de alguna manera, para dar una onda resultante correspondiente al átomo. La onda difractada en una dirección dada, es la que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal; si todas las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande. Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, por pequeña que esta sea, las ondas elementales se anulan por interferencia; lo cual es una consecuencia de la regularidad de la

dispersión de los centros difractados. Por lo tanto, el cristal puede dar origen a haces difractados en ciertas direcciones.

Con el fin de explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal, Bragg propuso una explicación sencilla. Supongamos que cada uno de los planos atómicos actúa como un espejo casi transparente que sólo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos, interfieren de manera aditiva.

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es $2d \cdot \sin\theta$, donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente. Por otro lado una interferencia aditiva se produce sólo cuando dicha diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Así la condición de interferencia aditiva para un haz incidente queda condensada en la relación:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (n = 1,2,3 \dots)$$

Esta ecuación se conoce como la Ley de Bragg y muestra como se pueden evaluar las distancias interreticulares de los cristales haciendo medidas de difracción, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada.

Para estas pruebas las muestras fueron tratadas térmicamente a 300 °C en una corriente pura de hidrógeno, como se indica en el apartado de tratamiento térmico.

4.4.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

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

En un microscopio, la resolución de la imagen esta limitada por la longitud de onda de la fuente de radiación. En un microscopio óptico el límite de difracción es

aproximadamente $1 \mu\text{m}$ (10^{-6} m), debido a que la fuente de radiación es la luz visible. En cambio para los microscopios electrónicos el límite es de aproximadamente 1 \AA (10^{-10} m).

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

Las muestras observadas al microscopio fueron tratadas térmicamente como se indica en el apartado correspondiente. El microscopio utilizado fue el Microscopio Electrónico STEM JEM 2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z del Instituto de Física de la UNAM.

4.4.6. Espectroscopía de IR mediante Refractancia Difusa (DRIFTS)

Cuando una molécula absorbe energía de una radiación electromagnética, puede sufrir varios tipos de excitación:

- excitación electrónica
- excitación rotacional
- excitación que induce cambios del spin nuclear
- excitación de deformación de enlace
- ionización

Todas estas absorciones aparecen en regiones diferentes del espectro electromagnético, ya que cada modo de excitación requiere una cantidad específica de energía. Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética y pasa de un estado de baja energía a otro de energía mayor, la frecuencia de la radiación absorbida viene dada por la siguiente ecuación:

$$E = h\nu$$

E es la energía absorbida, ν es la frecuencia de la radiación electromagnética y h es la constante de Planck = $6,624 \cdot 10^{-27}$ erg.s. La energía también se puede expresar en función de la longitud de onda de la radiación con la ecuación:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Siendo λ la longitud de onda y c la velocidad de la luz. En el espectro se utiliza el inverso de la longitud de onda en cm^{-1} para señalar la posición de las bandas de absorción.

La energía de excitación es inversamente proporcional a la longitud de onda, por lo que las radiaciones de menor energía corresponden a las de mayor longitud de onda. Cada tipo de excitación requiere una cantidad de energía determinada, ya que todos estos fenómenos están cuantizados. Por lo tanto, para que ocurra una transición determinada se absorbe energía de una longitud de onda característica.

La radiación electromagnética infrarroja tiene una energía que no es suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas.

La espectroscopía de absorción en el infrarrojo tiene su origen en las vibraciones moleculares. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de

medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlaces constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética, además de que los diferentes movimientos vibratoriales del átomo en la misma molécula producen absorción a diferentes números de onda; por lo que cada molécula presenta un espectro característico.

El método de difracción difusa o DRIFTS, por sus siglas en inglés, es una técnica de IR donde se colecta y analiza energía de IR dispersada, y que se utiliza principalmente para muestras en polvos. Cuando la muestra es irradiada con IR, puede ser reflejada de la superficie de la partícula o transmitida a través de la partícula. La energía que es reflejada por la superficie normalmente se pierde, mientras que la que pasa a través de la partícula puede ser reflejada por una siguiente partícula o transmitida a través de otra partícula. Este evento de transmitancia-refracción puede ocurrir muchas veces dentro de la muestra. Finalmente la energía de IR dispersada es recolectada por un espejo esférico, el cual la enfoca hacia el detector.

El procedimiento de estas pruebas fue el siguiente: se colocó el catalizador en el porta muestras de la celda DRIFT, se cerró la celda y se le dió el tratamiento térmico *in-situ* a 300 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y dejándolo a esta temperatura por 2 horas, con flujo de aire o H₂. Terminado el tratamiento térmico se pasó un flujo de He por 20 min a esta misma temperatura y después se enfrió a temperatura ambiente, aun bajo la corriente de He.

Con el catalizador a temperatura ambiente se empezó a pasar un flujo de CO al 5% con balance He por 20 minutos, a menos de que se indique otro tiempo. Por último se le hizo pasar un flujo de He saturado en H₂O.

Las lecturas de IR fueron tomadas en un equipo Nicolet 670FT-IR. Varios espectros fueron tomados durante el experimento, los momentos se muestran a continuación:

- El catalizador antes del tratamiento térmico a temperatura ambiente,
- A 300 °C al final del tratamiento térmico y con flujo de He,
- A temperatura ambiente después del tratamiento térmico con He,
- Con flujo de CO, a varios tiempos, y
- Con el flujo de He saturado en H₂O.

4.5. Pruebas Catalíticas

Las pruebas catalíticas en la reacción de desplazamiento del gas de agua se realizaron en un equipo RIG-150 (*In-Situ* Research RIG-150 Cat Characterization System), en el cual se encuentra el reactor vertical de plato poroso y desde el cual son manipulados los flujos de los gases; acoplado a un cromatógrafo de gases a la salida para el seguimiento de la reacción. El cromatógrafo es de la marca Agilent Technologies 6890N GC System, con una columna HP PLOT Q (30mx0.320mmx20µm) y con un detector de ionización de flama (FID).

Para estos experimentos se pesaron 50 mg de muestra y se colocaron en un reactor vertical con un plato poroso. El tratamiento térmico fue *in-situ* a 300 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y manteniéndolo a esa temperatura por 4 horas; con un flujo de aire o H₂. Se utilizó esta temperatura (300 °C) para el tratamiento térmico porque en un trabajo anterior se encontró que es la temperatura óptima [28].

Los flujos de reacción fueron de 100 mL/min de CO al 1% con balance He; el cual antes de pasar por el reactor se hizo burbujear en H₂O a temperatura ambiente para lograr su saturación.

Para obtener los conteos iniciales o concentración inicial se hizo pasar el flujo por un *by pass* y se obtuvieron los conteos en el cromatógrafo. La reacción se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 300 °C, haciendo inyecciones en el cromatógrafo cada 25 °C.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Espectroscopía de Dispersión de Rayos-X

Los resultados de esta prueba nos indica el porcentaje en peso de los elementos contenidos en las diferentes muestras.

En la Tabla 5.1 se presentan los porcentajes en peso de los metales depositados sobre el TiO_2 . Como puede observarse en todos los casos el por ciento del metal depositado concuerda con el teórico, el cual es del 2 %, aun en los bimetálicos.

Tabla 5.1 Porcentajes de los elementos contenidos en las muestras soportadas en TiO_2 .

		Muestras						
		Au/ TiO_2	Ag/ TiO_2	Cu/ TiO_2	Ir/ TiO_2	Au-Ag/ TiO_2	Au-Cu/ TiO_2	Au-Ir/ TiO_2
Elemento	Au	2.2 %	—	—	—	2.3 %	2.4 %	2.4 %
	Ag	—	2.1 %	—	—	2.0 %	—	—
	Cu	—	—	2.3 %	—	—	2.2 %	—
	Ir	—	—	—	2.1 %	—	—	1.9 %

Los resultados de las muestras con CeO_2 como soporte se presentan en la Tabla 5.2. Como puede observarse en el caso de los catalizadores monometálicos se logró un depósito cercano al teórico de 2 % con excepción de la muestra con Ag, en la cual solo se logró un depósito del 1.37 %. En el caso de las muestras bimetálicas Au-Cu y Au-Ir el depósito de oro fue menor al teórico, de 1.65 y 1.77 %; mientras que la muestra Au-Ag si fue cercano al teórico.

Tabla 5.2 Porcentajes de los elementos contenidos en las muestras soportadas en CeO₂.

		Muestras						
		Au/CeO ₂	Ag/CeO ₂	Cu/CeO ₂	Ir/CeO ₂	Au-Ag/CeO ₂	Au-Cu/CeO ₂	Au-Ir/CeO ₂
Elemento	Au	2.2 %	—	—	—	2.3 %	1.6 %	1.7 %
	Ag	—	1.3 %	—	—	1.7 %	—	—
	Cu	—	—	2.4 %	—	—	2.2 %	—
	Ir	—	—	—	2.1 %	—	—	1.6 %

5.2. Reducción por Temperatura Programada (TPR)

Los resultados obtenidos de las muestras monometálicas soportadas sobre TiO₂ se muestran en la Figura 5.1 donde se presenta la señal de la celda TCD, que es el consumo de hidrogeno durante la reducción de la muestra, y la temperatura a la cual se presenta. En la muestra con oro se presenta un solo pico con un máximo a 100 °C, el cual está asociado a la reducción de los complejos de oro formados durante el depósito [28, 33]. En el caso de la muestra con plata apenas se alcanza a observar un pico ligero a 100 °C que está asociado a la reducción de Ag₂O [33], el tamaño tan pequeño del pico podría deberse a que la plata pudo haberse reducido antes de comenzar el experimento; ya que se sabe que la plata esta presente en la muestra por los resultados del análisis elemental. La muestra con cobre presenta dos picos que se traslapan con un máximo a 147 °C y 160 °C cada uno. El de menor temperatura representa la reducción de Cu²⁺ a Cu⁺ y la de mayor temperatura de Cu⁺ a Cu⁰ [33, 48]. Por último la muestra que contiene iridio presenta un pico muy ancho desde los 100 °C hasta 250 °C, el cual podría representar la reducción de pequeñas partículas de iridio bien dispersas sobre el soporte [49], y un pico bien definido a 350 °C que podría estar asociado a la reducción de partículas de iridio de mayor tamaño o que tengan una mayor interacción con el soporte.

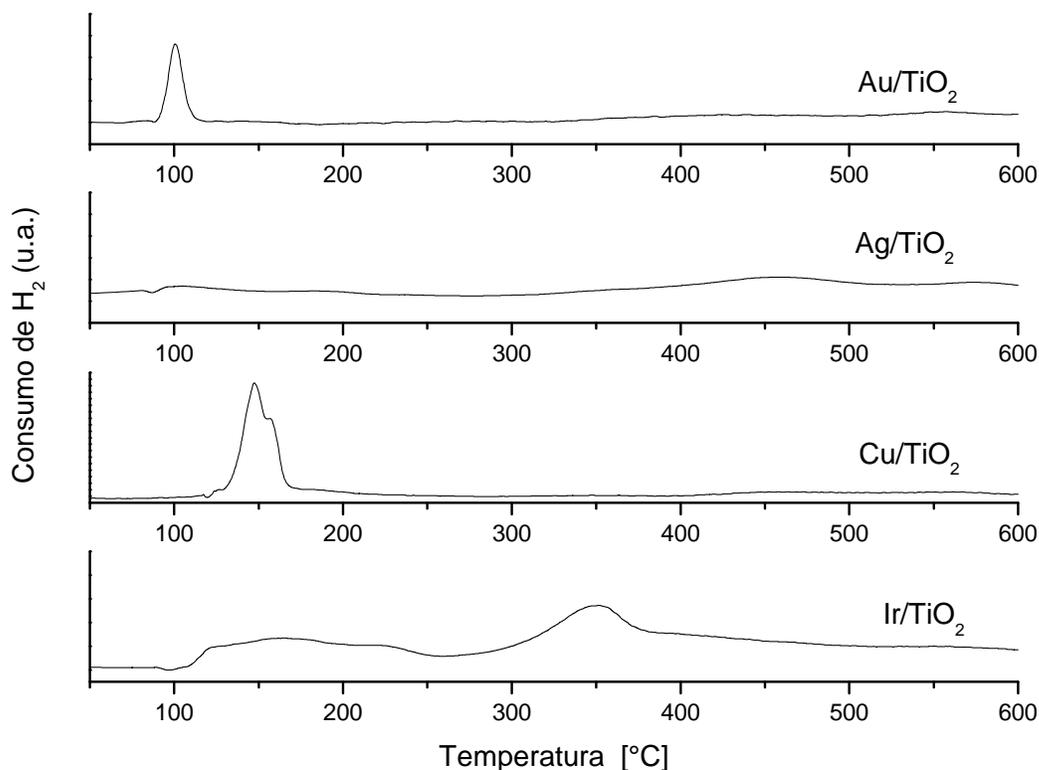


Figura 5.1 Termogramas de TPR de muestras monometálicas soportadas en TiO_2 .

Los termogramas de las muestras monometálicas presentados anteriormente se ocuparán para comparar con los resultados obtenidos en las muestras bimetálicas, por lo tanto no se volverán a describir, solo que sea necesario.

En la Figura 5.2 se presentan los resultados de los TPR realizados a las muestras con Au, Ag y Au-Ag soportadas en TiO_2 ; la muestra de Au-Ag presenta un pico a la misma temperatura que el del monometálico de oro, alrededor de 100 $^{\circ}\text{C}$, con una menor intensidad; pero se sabe de la presencia de ambos metales por los resultados obtenidos en el análisis elemental.

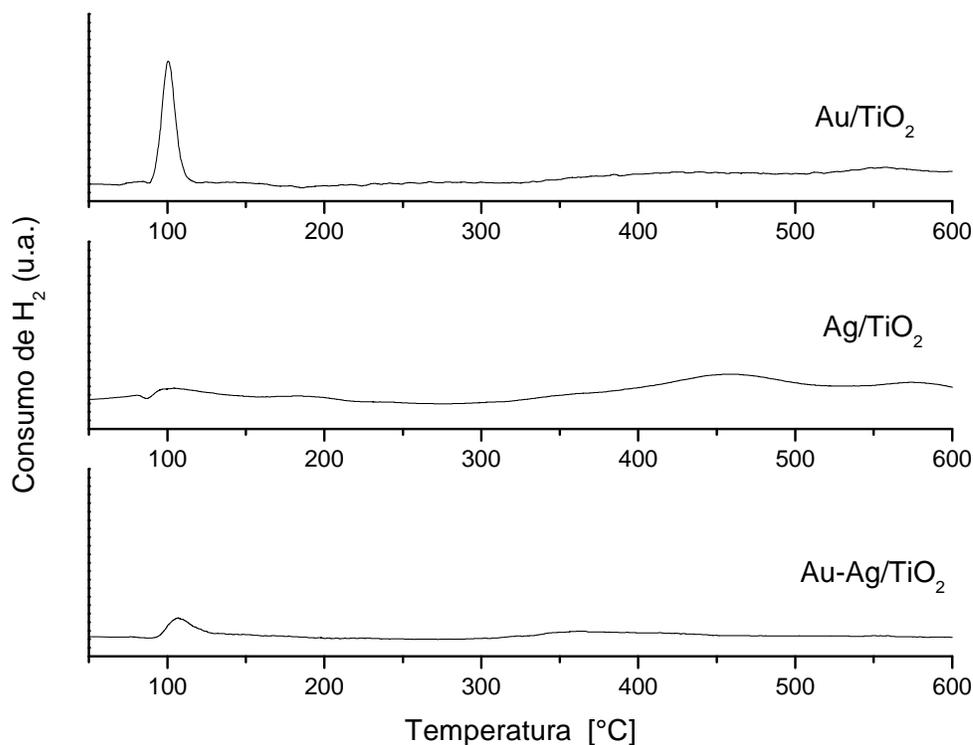


Figura 5.2 Termogramas de TPR de muestras de Au y Ag soportadas en TiO₂.

La muestra bimetálica de Au-Cu/TiO₂ presenta dos picos con máximos a 138 °C y 190 °C, como se observa en la Fig. 5.3. El pico a menor temperatura podría representar el empalme de la primera reducción característica de las muestras con Cu y de la que presentan las muestras con oro; mientras que el pico a 190 °C a la reducción de Cu⁺ a Cu⁰. Todos con un ligero desplazamiento respecto a las muestras monometálicas, lo que se podría deber a interacciones que se presentan entre los metales depositados.

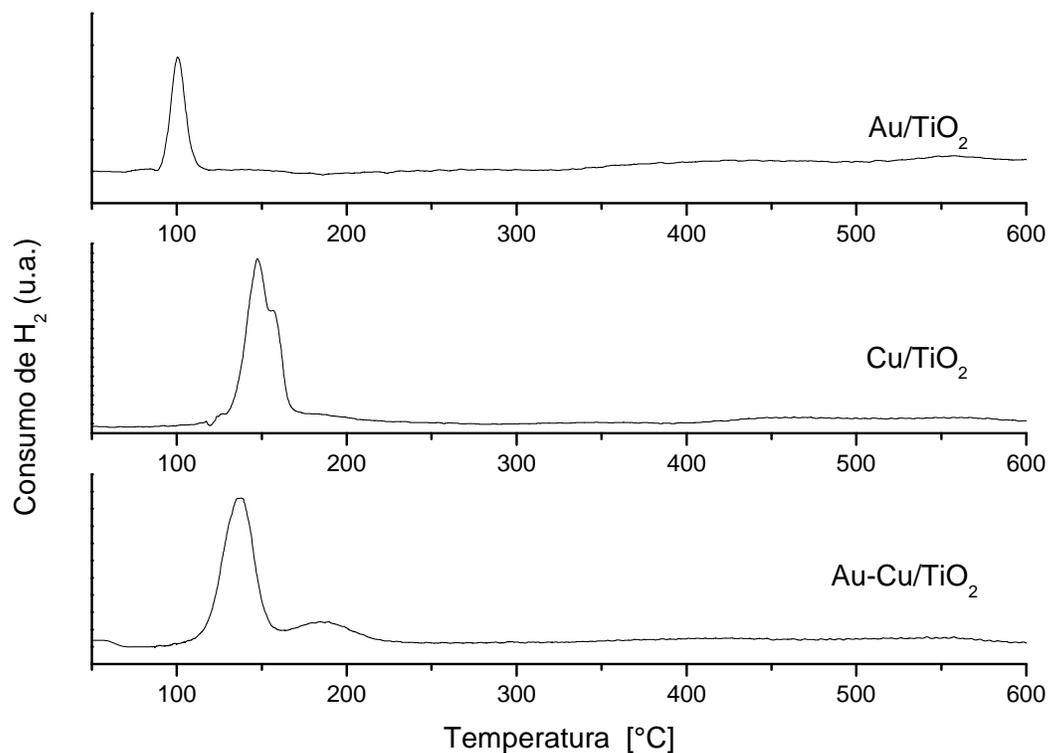


Figura 5.3 Termogramas de TPR de muestras con Au y Cu soportadas en TiO₂.

El resultado de la muestra bimetalica de Au-Ir/TiO₂ presenta un pico bien definido a 100 °C, como se observa en la Fig. 5.4, este pico está relacionado con la reducción de especies de oro, ya que este mismo pico se observa para la muestra monometalica de Au. También se alcanza a observar un pico ensanchado alrededor de 350 °C, la cual podría representar la reducción del iridio.

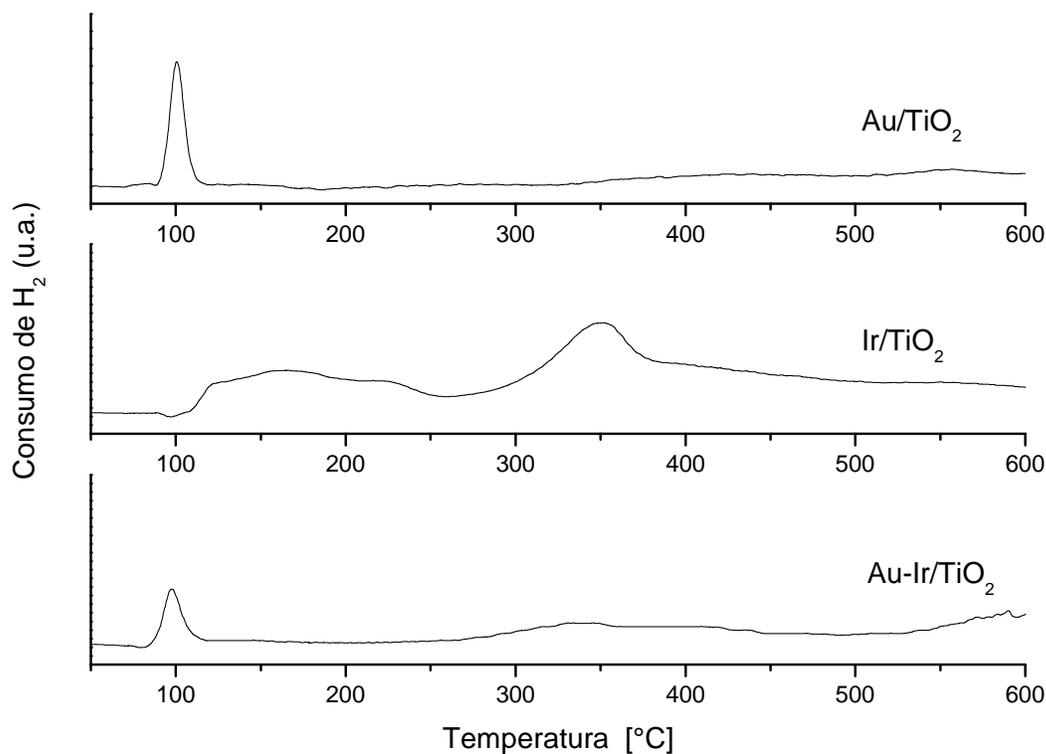


Figura 5.4 Termogramas de TPR de muestras con Au e Ir soportadas en TiO₂.

En la Fig. 5.5 se presentan los resultados de la reducción con temperatura programada de las muestras monometálicas depositadas en CeO₂. En el caso de la muestra con oro se observa un pico con un máximo a la temperatura de 153 °C, el cual es asociado con la reducción de los complejos de oro [31]. La muestra que contiene plata presenta un pico ancho con un máximo a 177 °C que representa la reducción de pequeñas partículas de plata y de oxígenos adsorbidos en ellas [31]. El cobre depositado en CeO₂ presenta dos picos que se traslapan con máximos a 164 °C y 183 °C, los cuales se presentan en los sistemas cobre/ceria y que han sido atribuidos a la reducción de especies de CuO dispersas en la superficie del soporte [31]. También se ha reportado que las de menor tamaño se reducen a menores temperaturas (164 °C) [50]. La muestra con iridio presenta dos picos con máximos a 116 °C y 149 °C, los cuales representan la reducción de partículas de iridio de diferentes tamaños [34]; y un pico

amplio alrededor de 364 °C que podría deberse a la contribución de especies de iridio que aun no se reducían y a la reducción de oxígenos de la superficie de la ceria, ya que con la adición de algunos metales u oxidos metálicos esta reducción que normalmente se da alrededor de 500 °C puede darse a menores temperaturas [29].

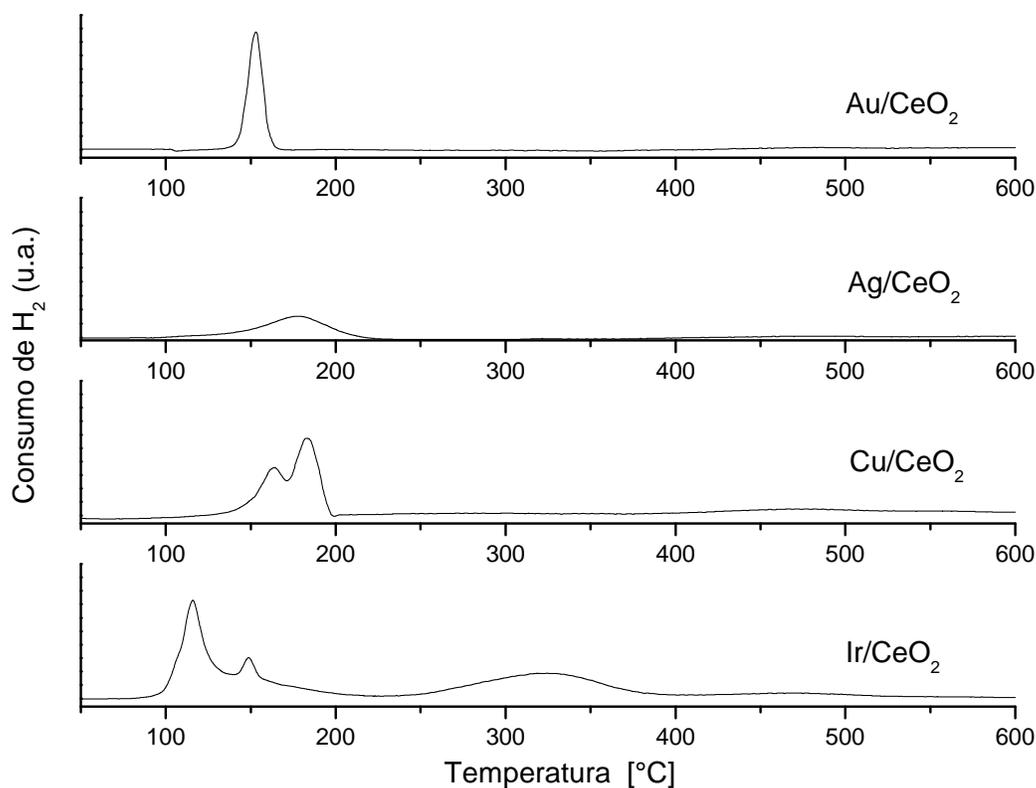


Figura 5.5 Termogramas de TPR de muestras monometálicas soportadas en CeO₂.

El TPR de la muestra bimetalica de Au-Ag/CeO₂ se presenta en la Fig. 5.6, donde se observa solo un pico de mediana intensidad con su máximo a 158 °C y que puede deberse a la presencia de las nanopartículas de oro y/o especies de plata de tamaño pequeño o bien pudiera estar asociado con la reducción de complejos bimetalicos Au-Ag. Se sabe de la presencia de los dos metales en el catalizador por los resultados de análisis elemental.

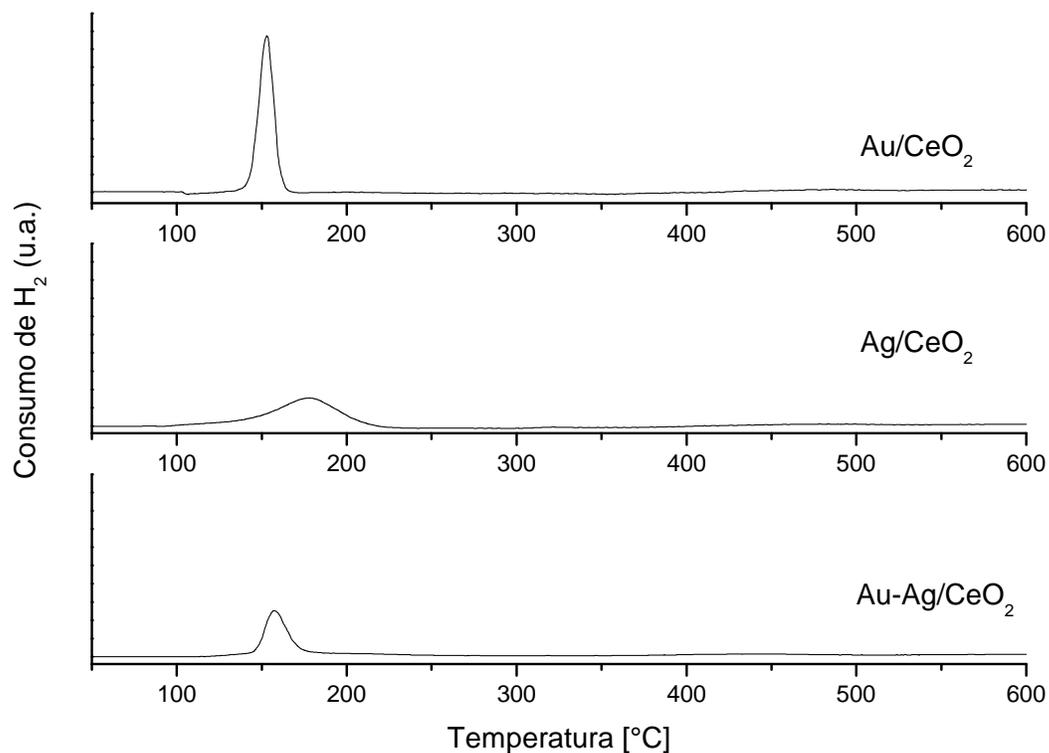


Figura 5.6 Termogramas de TPR de muestras de Au y Ag soportadas en CeO₂.

En la Fig. 5.7 se muestra el TPR de la muestra bimetalica Au-Cu/CeO₂ donde se observan dos picos traslapados con sus máximos a 170 °C y 181 °C, parecido a la muestra monometalica de Cu, con la diferencia de que el pico de menor temperatura es de mayor intensidad y más cercano al segundo, lo cual podría deberse a la reducción de las especies de oro o de los complejos Au-Cu sobre el soporte.

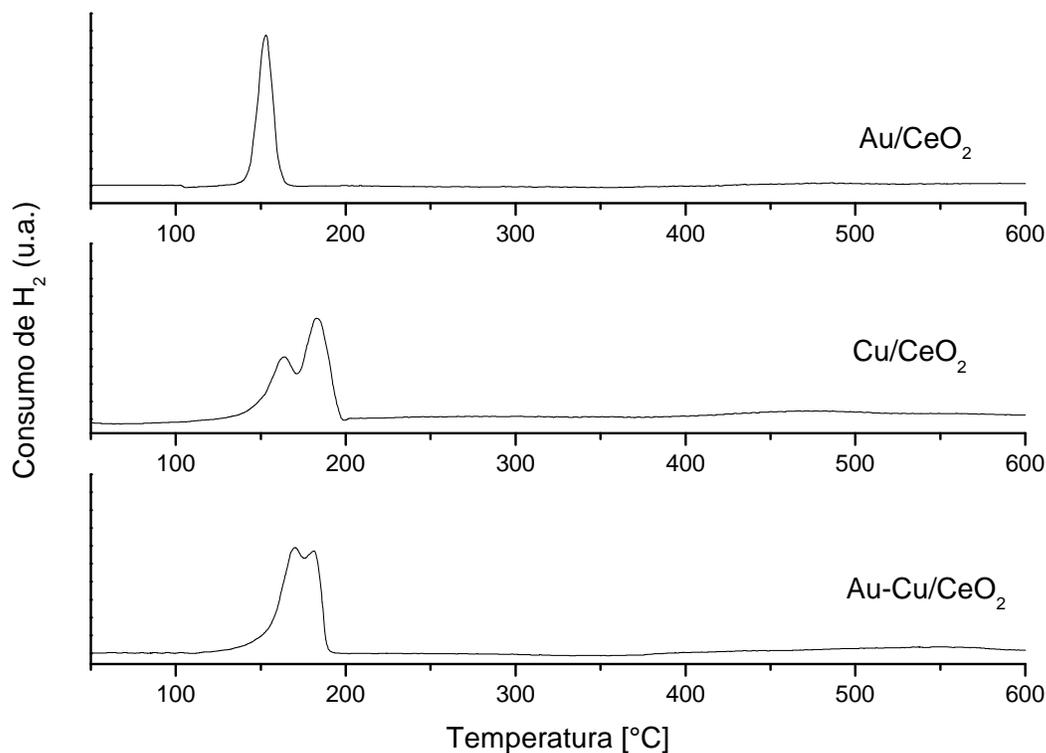


Figura 5.7 Termogramas de TPR de muestras de Au y Cu soportadas en CeO₂.

En el caso de la muestra bimetalica Au-Ir/CeO₂, Fig. 5.8, se observa un pico ancho con un máximo a 137 °C, donde podrían estar incluidos las reducciones de las especies de oro-iridio, ya que se encuentra en una temperatura intermedia a las presentadas en las muestras monometálicas. A 237 °C y 320 °C se alcanzan a observar picos de intensidad muy baja; la de menor temperatura podrían ser debida a la reducción de especies de iridio y la de 320 °C a la reducción de los oxígenos de la ceria.

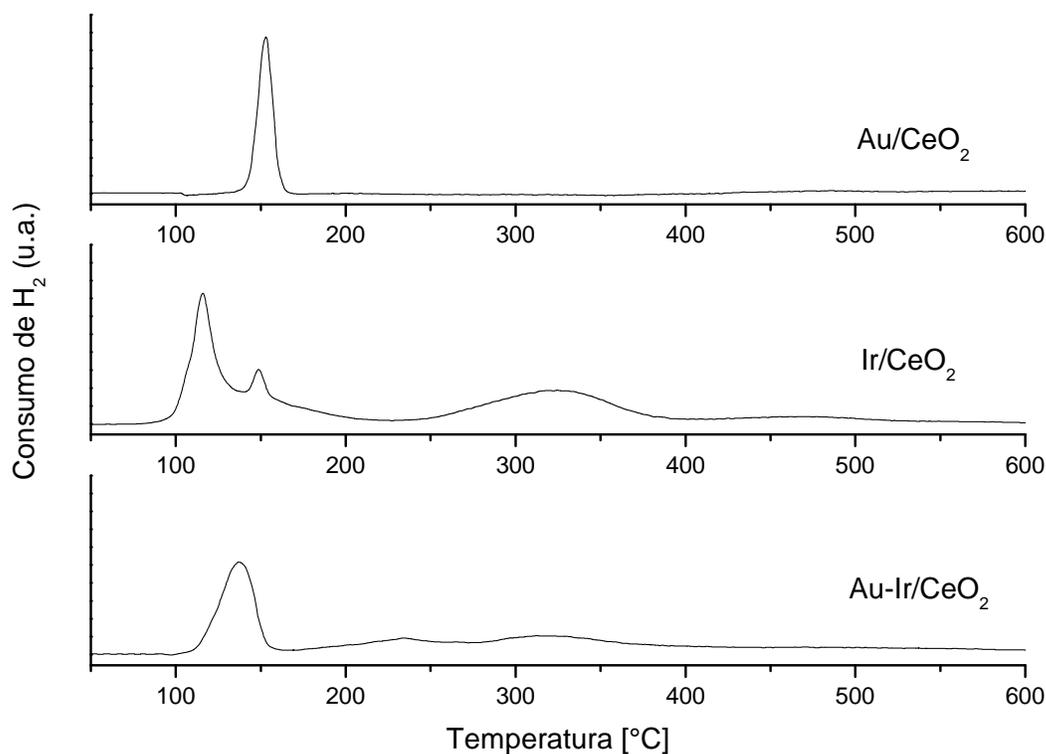


Figura 5.8 Termogramas de TPR de muestras de Au e Ir soportadas en CeO₂.

5.3. Espectroscopía de UV-Visible

En esta caracterización se trata de detectar de manera cualitativa la presencia de nanopartículas metálicas, ya que cada metal presenta una resonancia de la banda de plasmón en una longitud de onda característica.

En la Fig. 5.9 se presentan los espectros de adsorción de las muestras monometálicas soportadas sobre TiO₂, para los cuales se tomó el TiO₂ como referencia antes de tomar los espectros. El espectro de la muestra con oro presenta un máximo a una longitud de onda de 530 nm, la cual es característica de las nanopartículas de oro [8]. La resonancia del plasmón de la plata está reportado en 420 nm [51], en nuestro espectro de la plata a esa misma longitud se alcanza a percibir un pequeño hombro en una banda muy intensa. Para el cobre su plasmón está reportado entre 550 y 600 nm [52], el cual en nuestra muestra no se presentó. Cabe mencionar que estos experimentos se

llevaron a cabo con las muestras exponiéndose al medio ambiente y se sabe que tanto el cobre como la plata se oxidan fácilmente al contacto con el aire del medio ambiente. Por último para el Ir se sabe que no presenta plasmón.

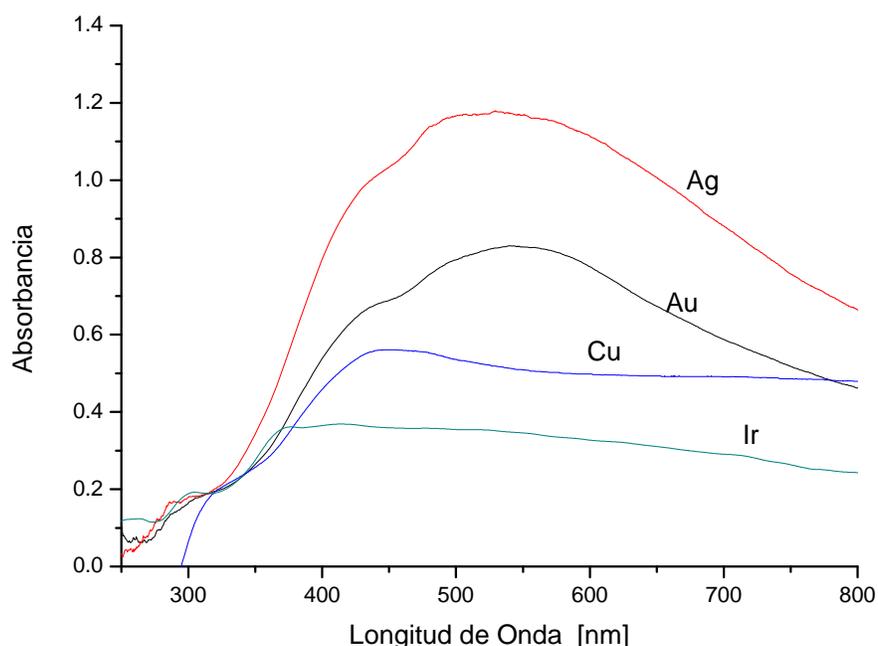


Figura 5.9 Espectros de UV-Visible de las muestras monometálicas soportadas sobre TiO_2 , tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y con H_2 , con TiO_2 como referencia.

Los espectros de las muestras con Au, Ag y Au-Ag se presentan en la Fig. 5.10, donde se observa una absorbancia máxima en 530 nm, el cual es característico del plasmón de resonancia de las nanopartículas de oro. En la longitud de onda característica del plasmón de la plata se sigue percibiendo un pequeño hombro; y el espectro de la muestra bimetálica presenta un pequeño incremento en la intensidad.

El espectro de la muestra bimetálica Au-Cu se presenta en la Fig. 5.11, el cual presenta un máximo de absorción alrededor de 580 nm, que se encuentra entre las longitudes de onda reportadas para el Cu, y que podría indicar que el cobre se encuentra mayoritariamente en la superficie del catalizador.

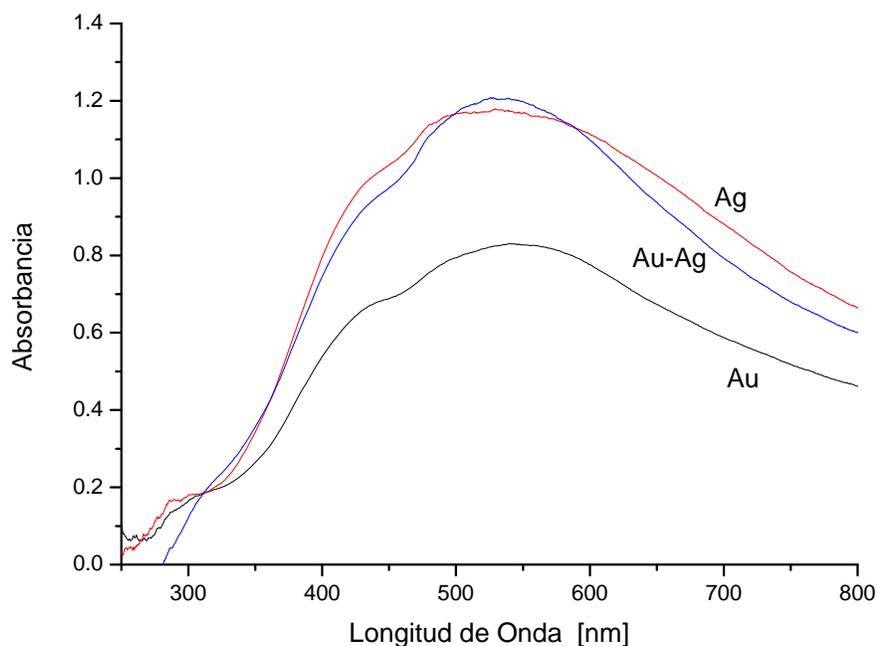


Figura 5.10 Espectros de UV-Visible de las muestras de Au y Ag soportadas sobre TiO_2 , tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y con H_2 , con TiO_2 como referencia.

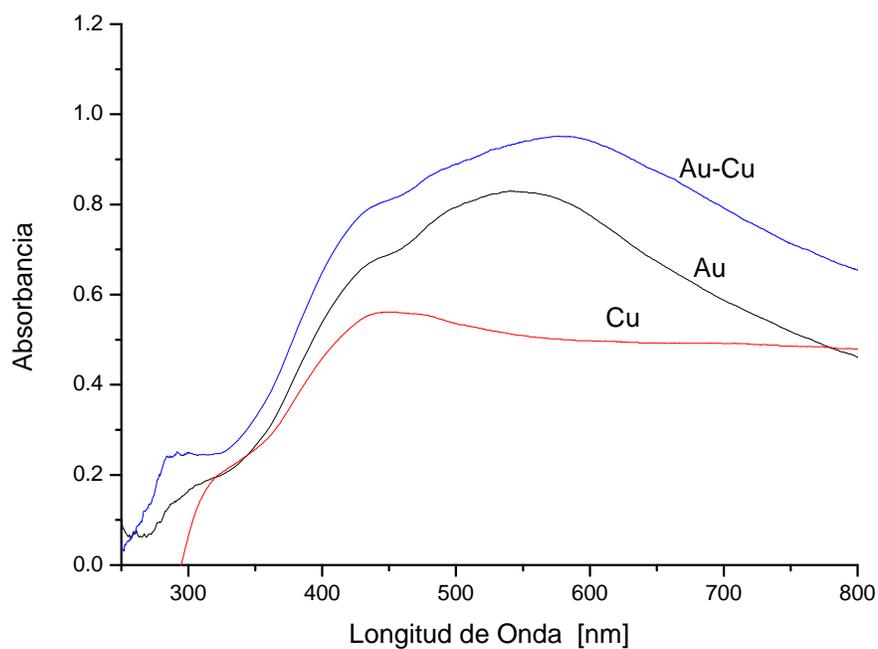


Figura 5.11 Espectros de UV-Visible de las muestras de Au y Cu soportadas sobre TiO_2 , tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y con H_2 , con TiO_2 como referencia.

El espectro de absorción de la muestra bimetálica Au-Ir (Fig 5.12) muestra un ligero corrimiento en el máximo de absorción de acuerdo al presentado por el monometálico de Au de 530 a 560 nm, el cual podría ser indicio de la presencia de una aleación entre los metales o de que en la superficie de las partículas pudiera haber una mayor proporción de átomos de oro, mientras que el iridio se encontraría mayoritariamente en el interior de la partícula.

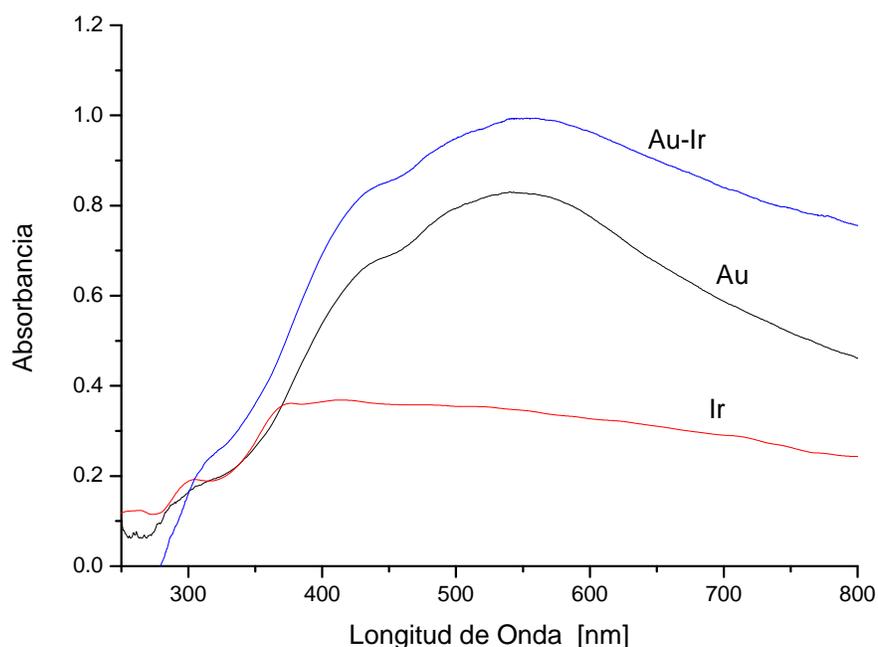


Figura 5.12 Espectros de UV-Visible de las muestras de Au e Ir soportadas sobre TiO_2 , tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y con H_2 , con TiO_2 como referencia.

En la Figura 5.13 se presentan los resultados de las muestras monometálicas soportadas en CeO_2 . Se observa que la muestra de Au presenta su máximo en una longitud de onda alrededor de los 600 nm, la cual es mayor a la reportada para las nanopartículas de oro. El espectro de la muestra de Ag presenta un máximo en 500 nm con un pequeño hombro en los 440 nm que es más cercano al reportado para el plasmón de plata. La muestra de cobre no presentó banda de plasmón cercana a la

reportada, entre los 550 y 600 nm. Y como se esperaba la muestra de iridio no presentó banda de adsorción.

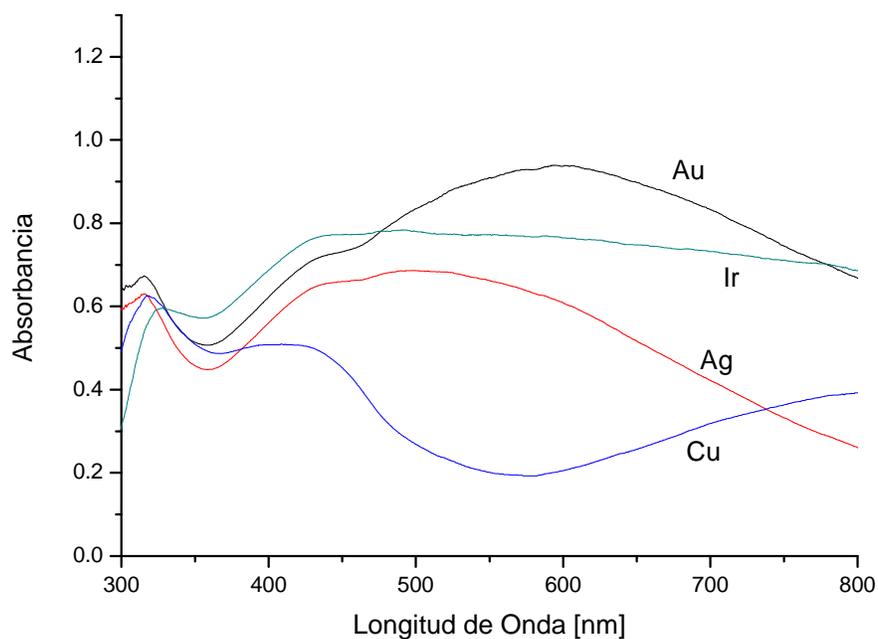


Figura 5.13 Espectros de UV-Visible de las muestras monometálicas soportadas sobre CeO_2 , tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y con H_2 .

El espectro de la muestra bimetalica Au-Ag se presenta en la Fig. 5.14 en donde se puede observar un máximo en 440 nm, cercano al reportado para la plata metálica, y con un hombro alrededor de los 520 nm que indica la presencia de nanopartículas de oro.

Para la muestra de Au-Cu, Fig. 5.15, se observa una banda de absorción con un máximo en 570 nm, la cual aparece a una menor longitud de onda que la presentada por la muestra monometálica de Au. Además se presenta un hombro alrededor de 445 nm, que aunque no está a la longitud de onda característica para las nanopartículas de Cu, si se encuentra presente en la muestra monometálica de Cu.

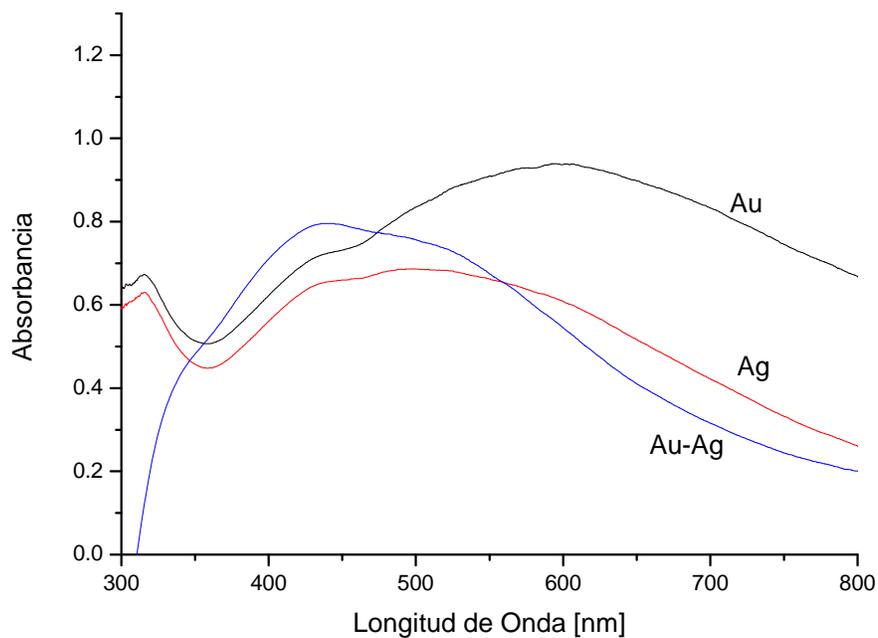


Figura 5.14 Espectros de UV-Visible de las muestras de Au y Ag soportadas sobre CeO_2 , tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y con H_2 .

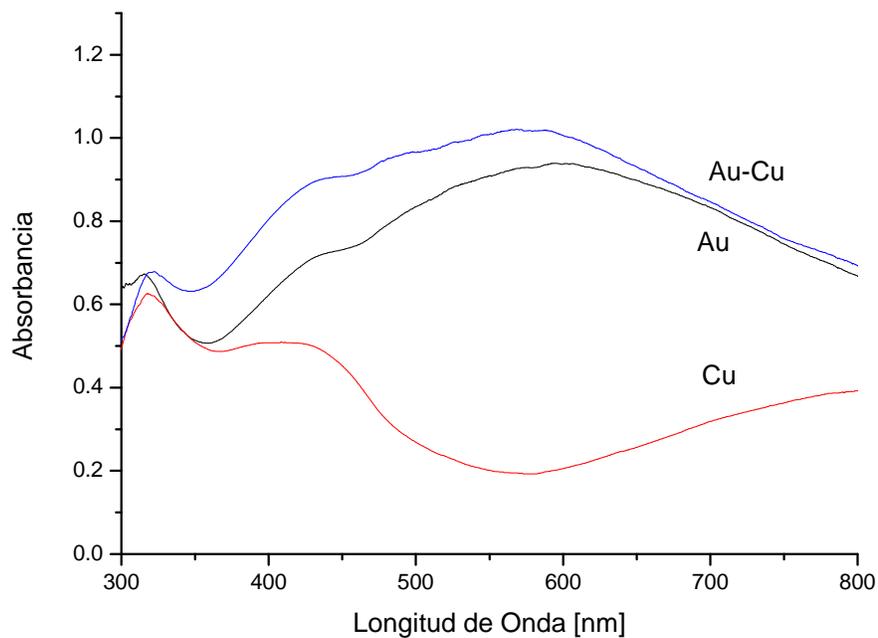


Figura 5.15 Espectros de UV-Visible de las muestras de Au y Cu soportadas sobre CeO_2 , tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y con H_2 .

En la Figura 5.16 se presenta el espectro de absorción de la muestra bimetálica Au-Ir. Con un máximo alrededor de los 550 nm, que es menor al presentado por la muestra monometálica del oro, lo que puede ser un indicio de la interacción del oro con el iridio.

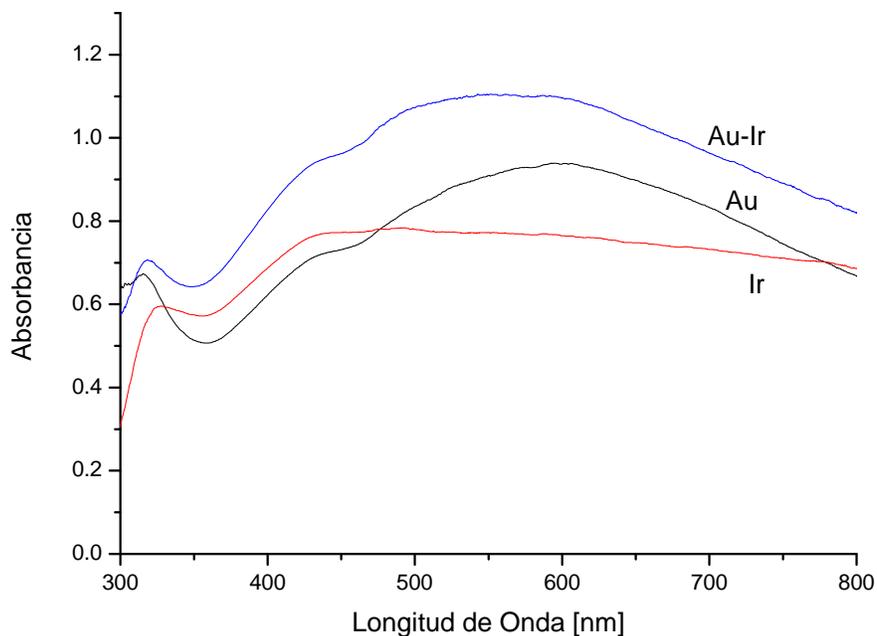


Figura 5.16 Espectros de UV-Visible de las muestras de Au y Ir soportadas sobre CeO_2 , tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y con H_2 .

5.4. Difracción de Rayos X

Con la ayuda de los espectros de difracción de rayos se puede identificar la o las fases cristalográficas de los diferentes compuestos presentes en las muestras.

En la Figura 5.17 se muestran los espectros de difracción de rayos X de las muestras monometálicas soportadas en TiO_2 donde se presentan los picos correspondientes a las fases anatasa y rutilo de la titania, recordemos que el soporte utilizado es el

Degussa P25, en cual el 75 % es anatasa y el resto rutilo. No se presentaron picos de los metales depositados, ni en forma reducida ni en forma de óxidos, lo cual indica que su tamaño de partícula es menor al límite de detección del equipo. De los resultados de EDS sabemos que los metales si se encuentran presentes en las muestras por lo que los resultados de DRX nos permiten afirmar que los metales se depositaron en forma de pequeñas partículas como se mostrará mas adelante por TEM.

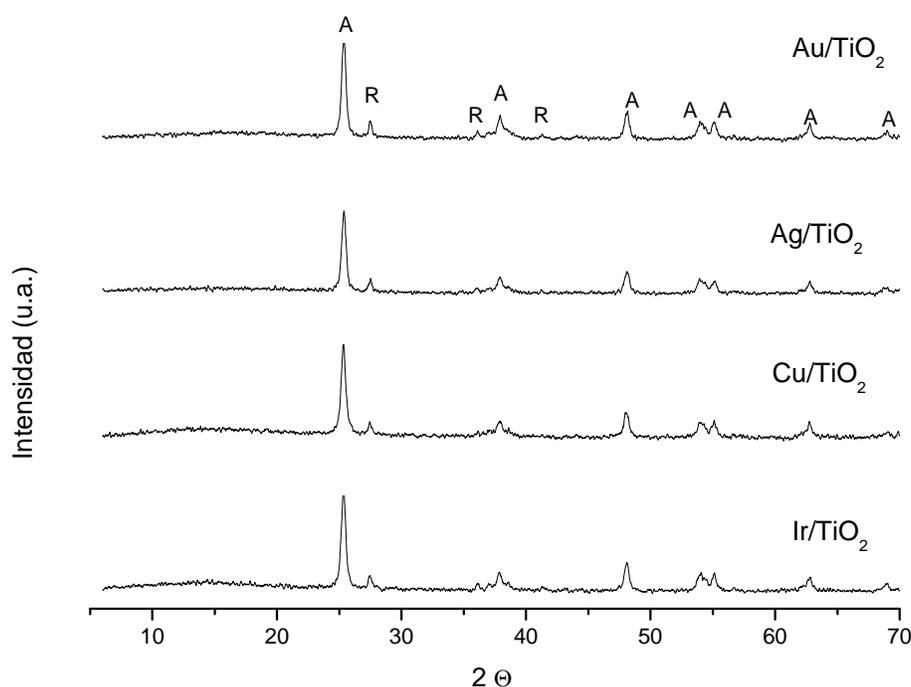


Figura 5.17 Espectros de DRX de las muestras monometálicas soportadas sobre TiO₂ y tratadas térmicamente con H₂ a 300 °C.

Como se observa en las Figuras 5.18, 5.19 y 5.20 donde se muestran los resultados de DRX a las muestras bimetálicas Au-Ag, Au-Cu y Au-Ir respectivamente, tampoco se observan picos asociados con los metales depositados, nuevamente solo se observan los picos correspondientes a las fases anatasa y rutilo del soporte.

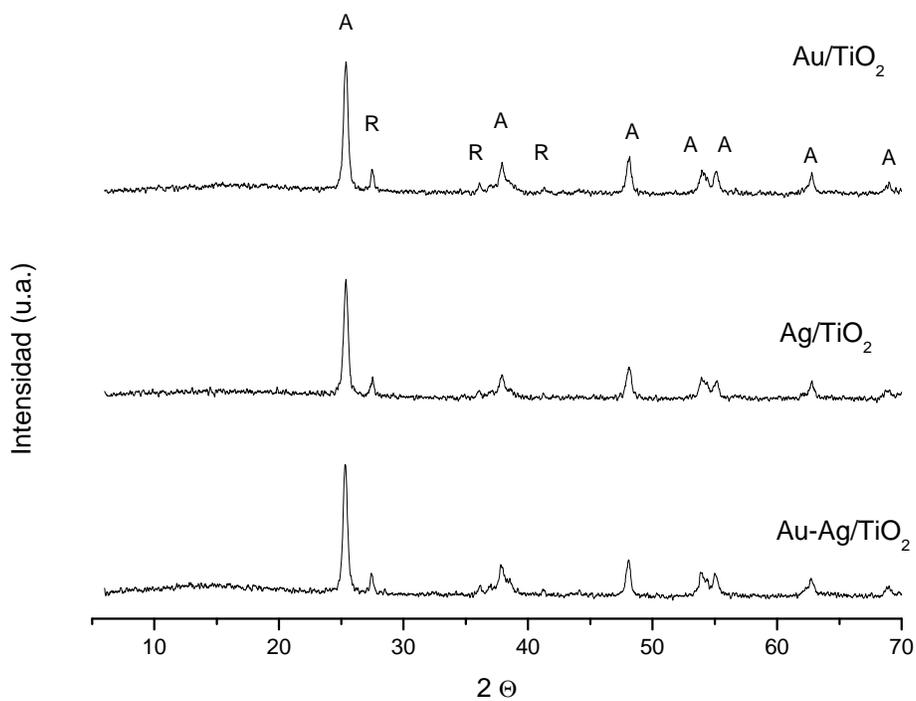


Figura 5.18 Espectros de DRX de las muestras con Au y Ag soportadas sobre TiO₂ y tratadas térmicamente con H₂ a 300 °C.

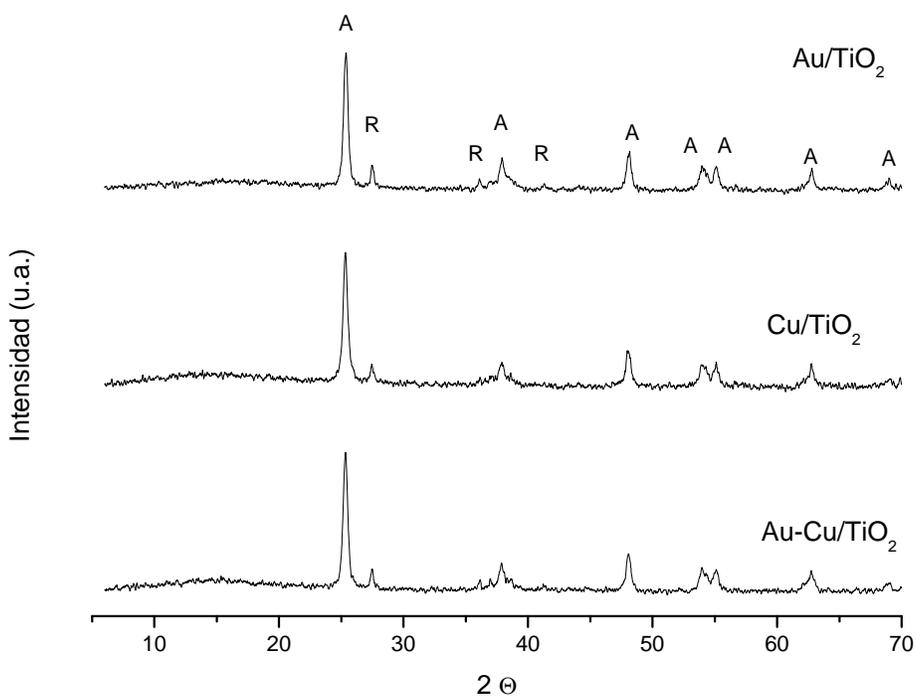


Figura 5.19 Espectros de DRX de las muestras con Au y Cu soportadas sobre TiO₂ y tratadas térmicamente con H₂ a 300 °C.

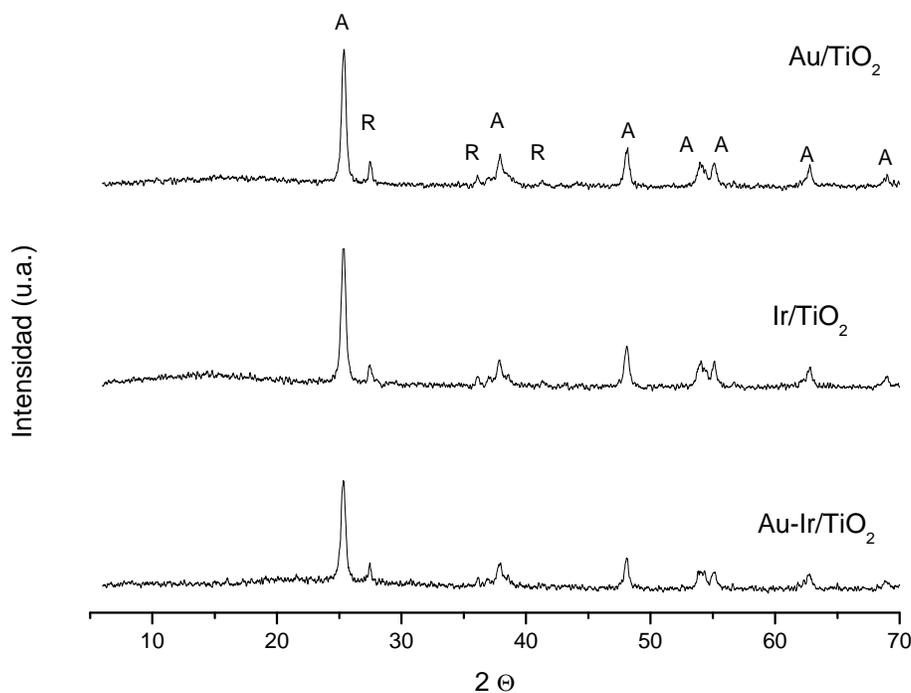


Figura 5.20 Espectros de DRX de las muestras con Au e Ir soportadas sobre TiO₂ y tratadas térmicamente con H₂ a 300 °C.

Los espectros de DRX de las muestras monometálicas soportadas en CeO₂ se presentan en la Fig. 5.21, donde solo se observan los picos que corresponden a la ceria; con lo cual se puede decir que los metales depositados, que ha sido confirmado por las pruebas anteriores, se encuentran bien dispersados sobre el soporte y en forma de nanopartículas menores al límite de detección del equipo.

Para las muestras bimetálicas de Au-Ag, Au-Cu y Au-Ir se presentan sus espectros de DRX en las Figuras 5.22, 5.23 y 5.24, respectivamente, donde también solo se observan los picos de la ceria, lo cual indica que los metales se encuentran bien dispersos sobre el soporte y en forma de nanopartículas.

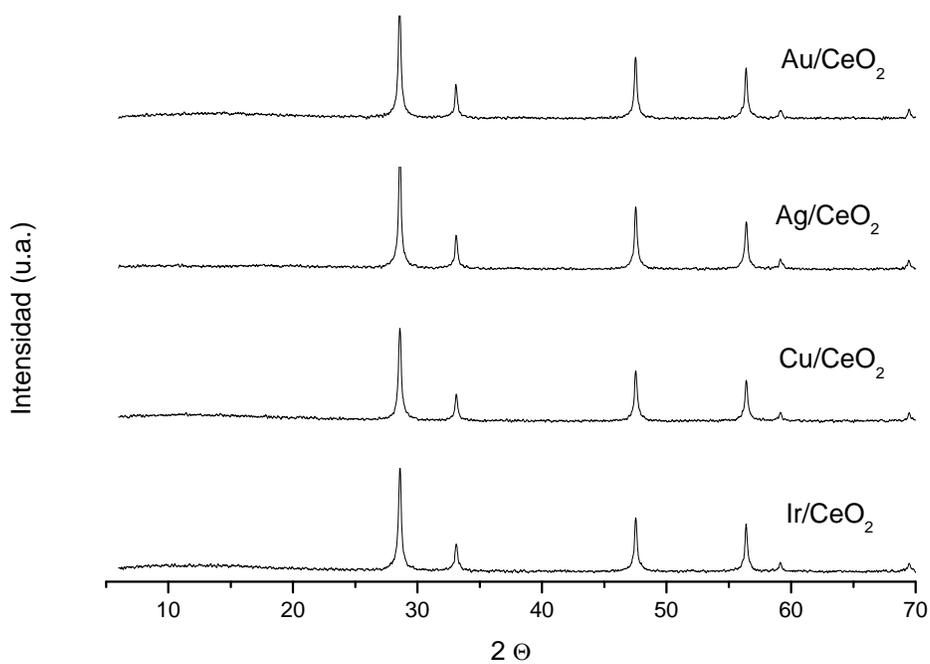


Figura 5.21 Espectros de DRX de las muestras monometálicas soportadas sobre CeO_2 y tratadas térmicamente con H_2 a 300°C .

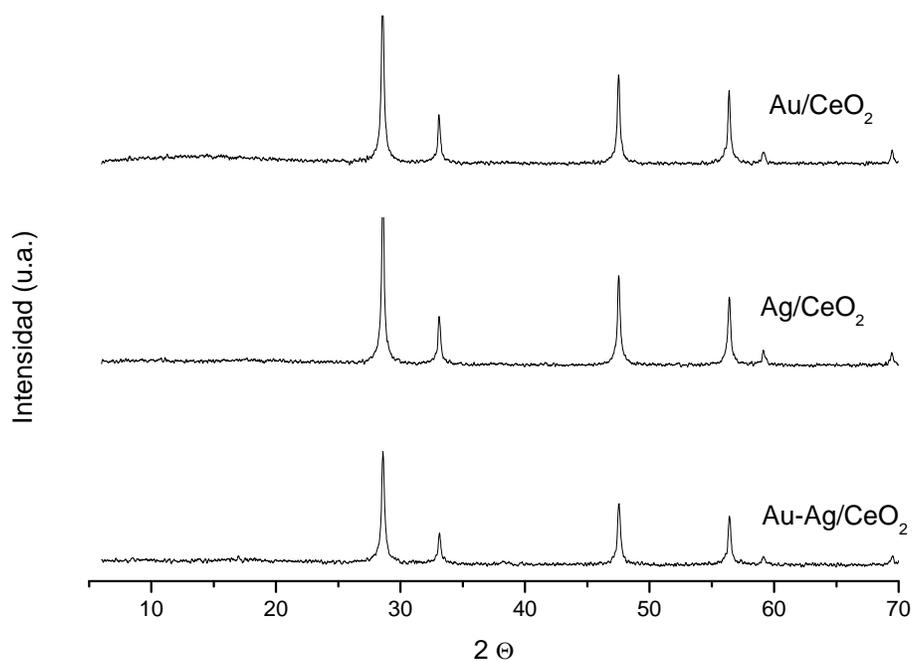


Figura 5.22 Espectros de DRX de las muestras con Au y Ag soportadas sobre CeO_2 y tratadas térmicamente con H_2 a 300°C .

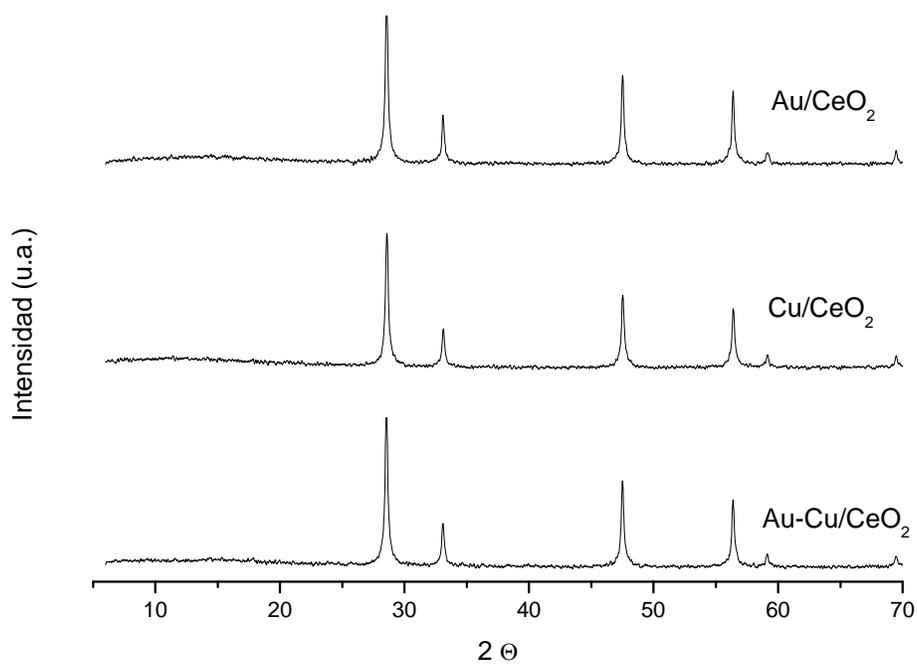


Figura 5.23 Espectros de DRX de las muestras con Au y Cu soportadas sobre CeO₂ y tratadas térmicamente con H₂ a 300 °C.

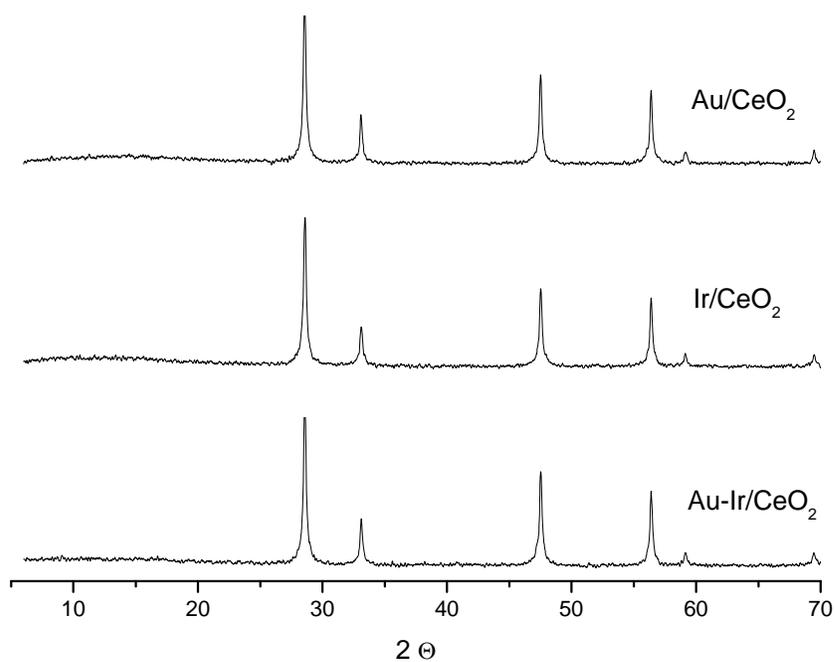


Figura 5.24 Espectros de DRX de las muestras con Au e Ir soportadas sobre CeO₂ y tratadas térmicamente con H₂ a 300 °C.

5.5. Microscopia Electrónica de Transmisión

Las imágenes obtenidas por TEM sirvieron para hacer un conteo de las nanopartículas de los metales y así poder obtener un diámetro promedio de las mismas. Para esta caracterización todas las muestras fueron tratadas térmicamente en H₂ a 300 °C por 4 horas. La siguiente ecuación se utilizó para obtener el diámetro promedio de las partículas:

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

donde:

d_i = diámetro de cada partícula,

n_i = número de partículas con diámetro d_i .

Los diámetros promedio de las nanopartículas metálicas depositadas en TiO₂ obtenidos por los conteos efectuados sobre las imágenes de TEM se presentan en la Tabla 5.3. El menor diámetro promedio se presentó en la muestra con Ir con 1.9 nm, mientras que en la muestra con Cu se presentaron las de mayor tamaño (4.8 nm). En las muestras bimetalicas depositadas sobre TiO₂ se presentaron diámetros promedios de las nanopartículas de los metales entre los 2.4 y 3 nm.

Tabla 5.3. Tamaños de diámetro promedio de las nanopartículas depositadas en TiO₂ tratadas térmicamente en H₂ a 300 °C.

Muestra	Diámetro Promedio [nm]
Au/TiO ₂	2.3
Ag/TiO ₂	4.5
Cu/TiO ₂	4.8
Ir/TiO ₂	1.9
Au-Ag/TiO ₂	3.0
Au-Cu/TiO ₂	2.5
Au-Ir/TiO ₂	2.4

Para los metales depositados en CeO_2 y tratados térmicamente en H_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvieron los diámetros promedios de las nanopartículas metálicas, haciendo un conteo sobre las imágenes obtenidas por TEM, los cuales se presentan en la Tabla 5.4. En las muestras monometálicas el menor diámetro promedio de las nanopartículas metálicas fue para el Au con 2.5 nm; para la muestra con iridio no se observaron las nanopartículas del metal, ni con contraste Z, debido al bajo contraste que existe entre el Ir y el CeO_2 . En las muestras bimetalicas soportadas sobre CeO_2 los tamaños promedio de las nanopartículas fueron de entre 3.6 y 4.7 nm.

Tabla 5.4. Tamaños de diámetro promedio de las nanopartículas depositadas en CeO_2 tratadas térmicamente en H_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Muestra	Diámetro Promedio [nm]
Au/ CeO_2	2.5
Ag/ CeO_2	5.9
Cu/ CeO_2	6.6
Ir/ CeO_2	---*
Au-Ag/ CeO_2	3.6
Au-Cu/ CeO_2	4.0
Au-Ir/ CeO_2	4.7

* Esta muestra no presentó contraste entre el soporte y el metal.

A continuación se muestran una serie de imágenes obtenidas en TEM de algunas muestras.

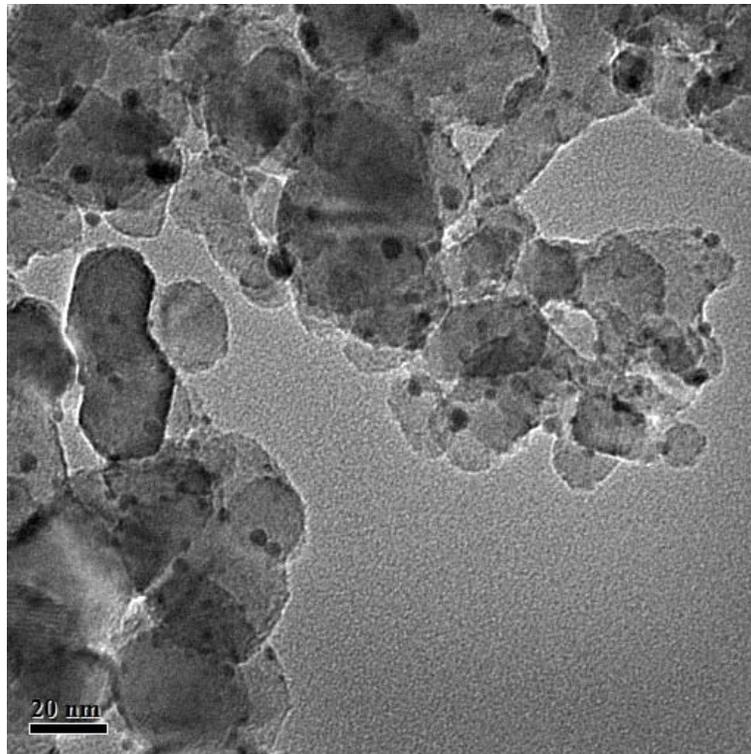


Figura 5.25 Au/TiO₂ reducida en H₂ a 300 °C.

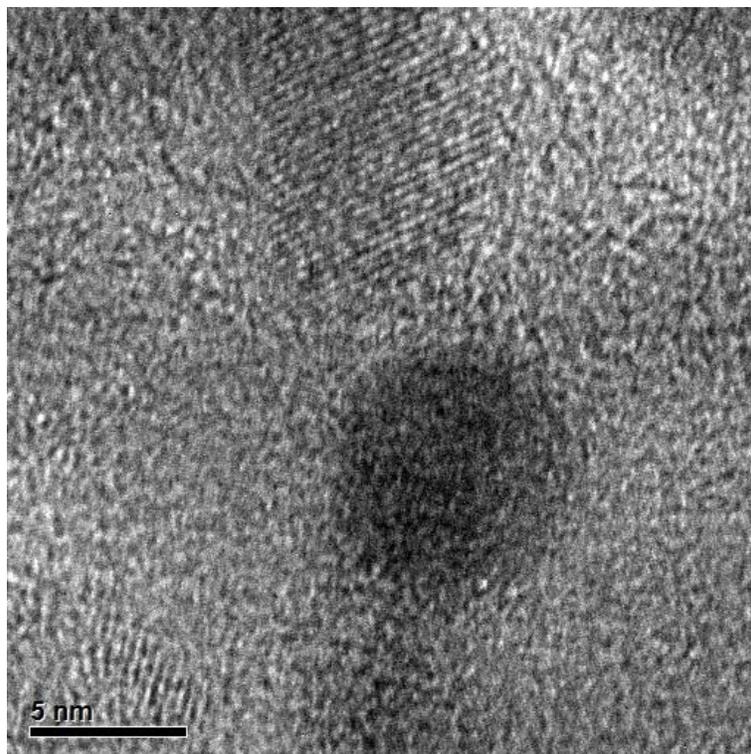


Figura 5.26 Ag/TiO₂ reducida en H₂ a 300 °C.

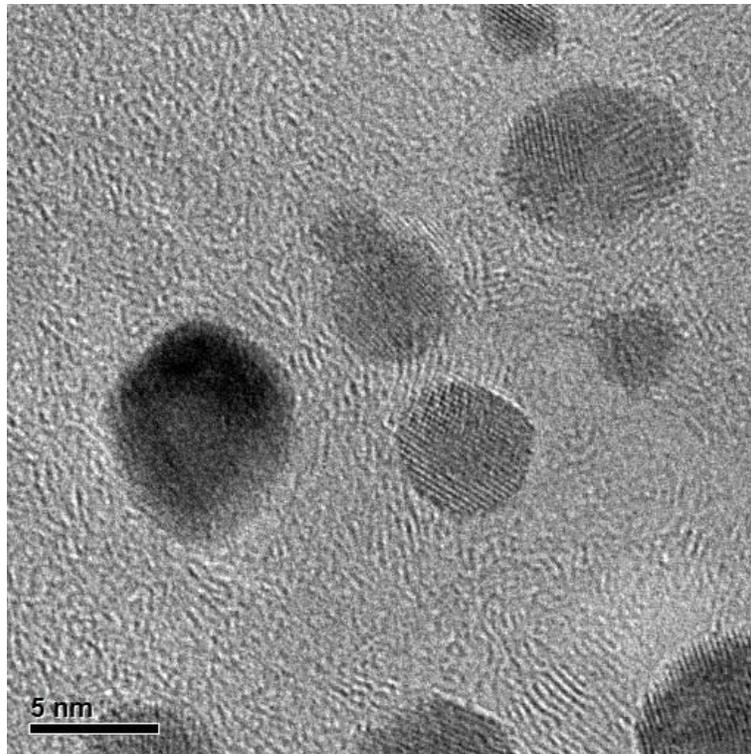
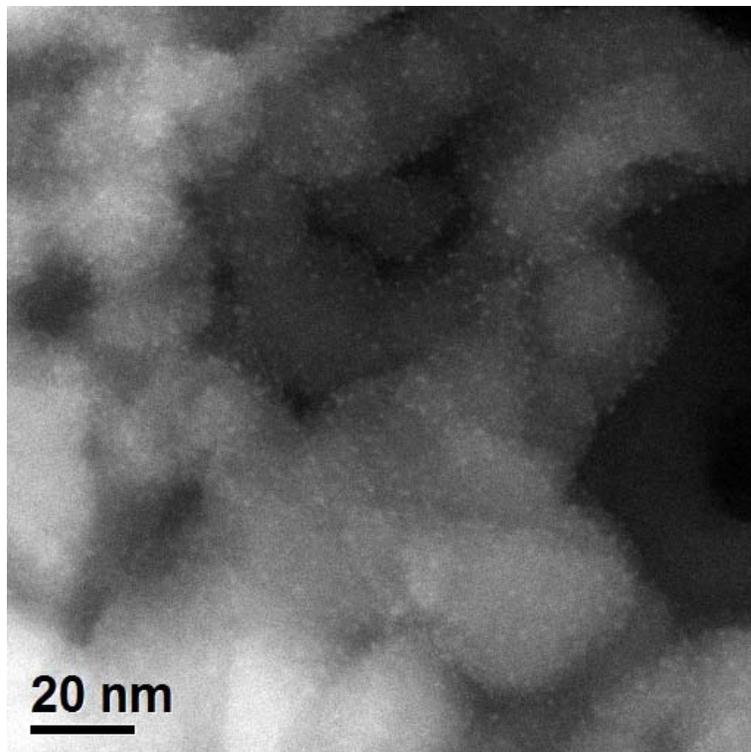


Figura 5.27 Cu/TiO₂ reducida en H₂ a 300 °C.

a)



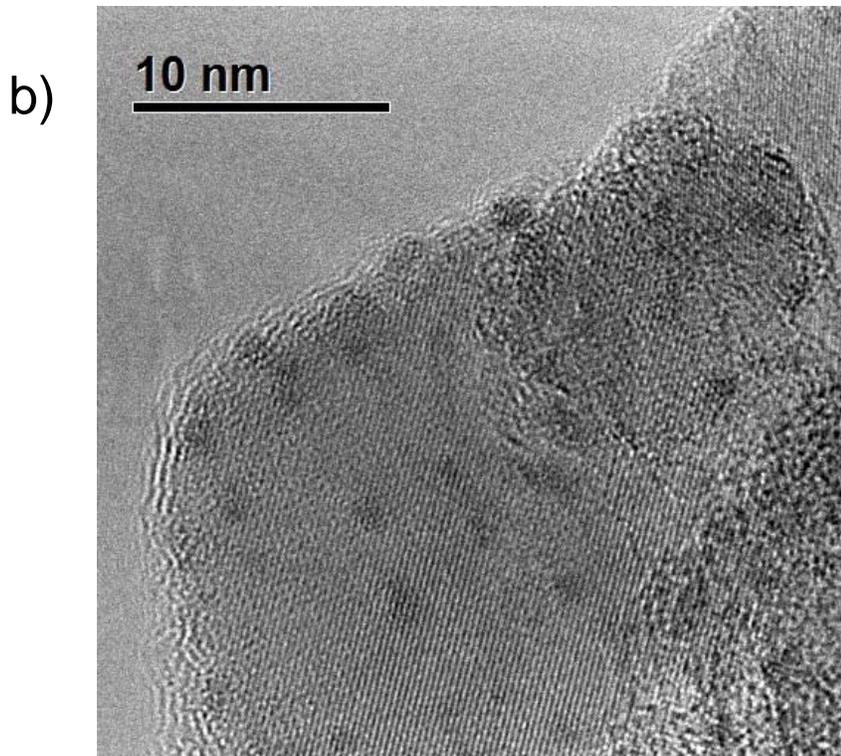
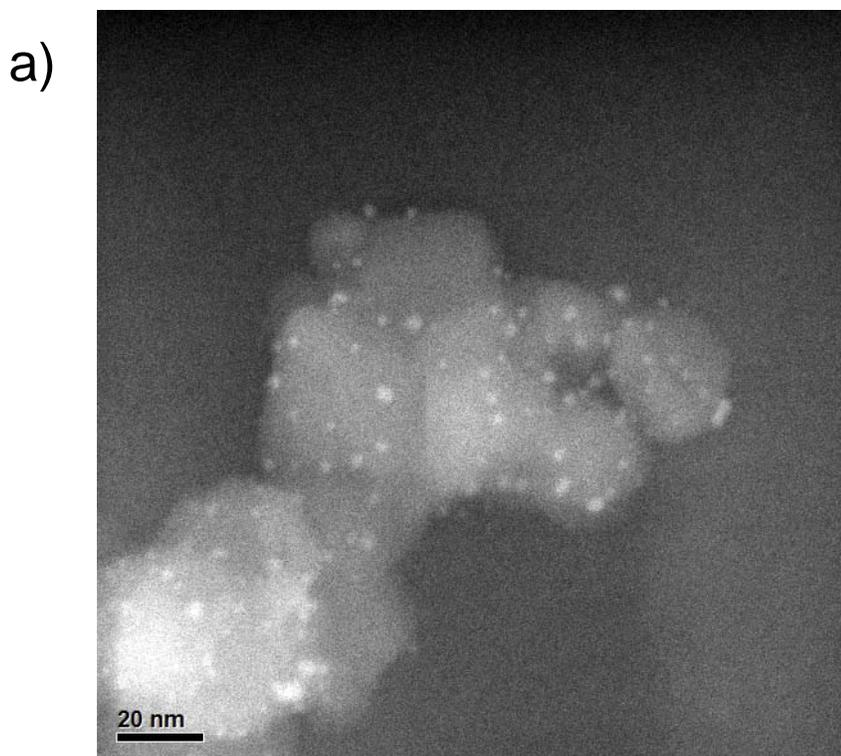


Figura 5.28 Ir/TiO₂ reducida en H₂ a 300 °C, (a) en contraste Z y (b) TEM.



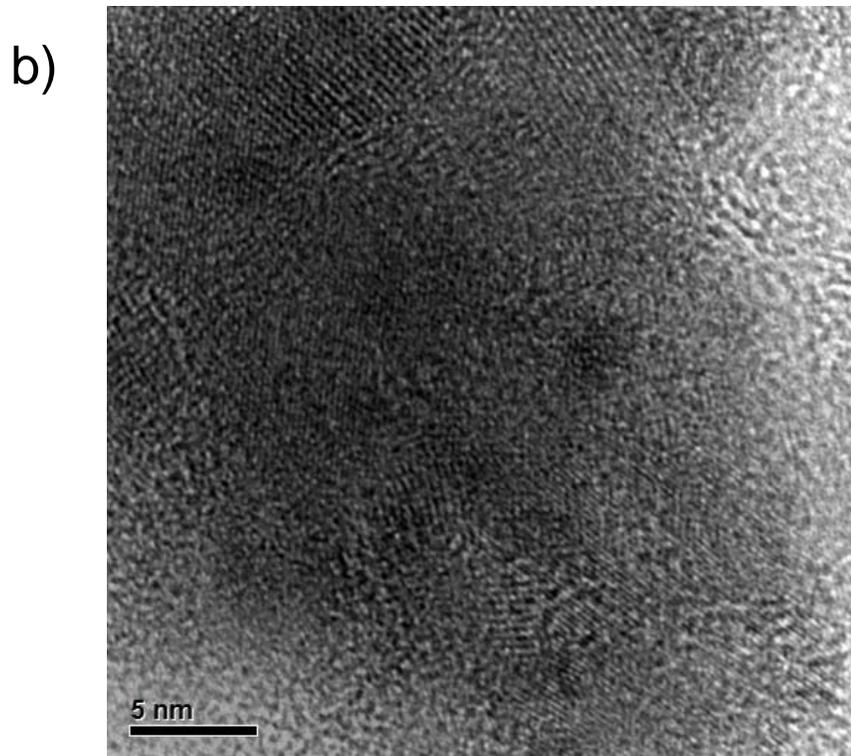
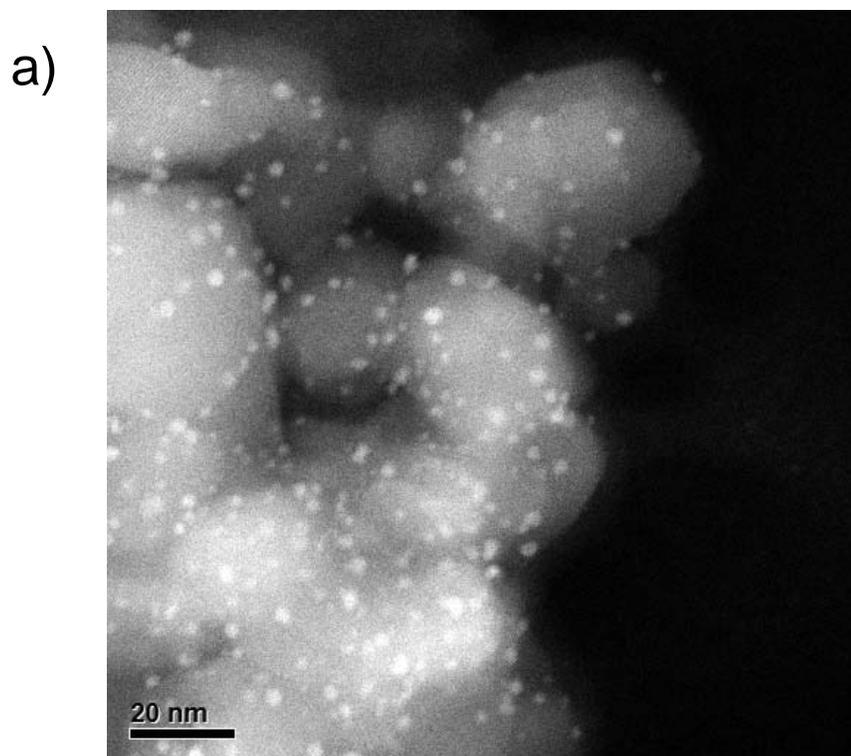


Figura 5.29 Au-Ag/TiO₂ reducida en H₂ a 300 °C, (a) en contraste Z y (b) HRTEM.



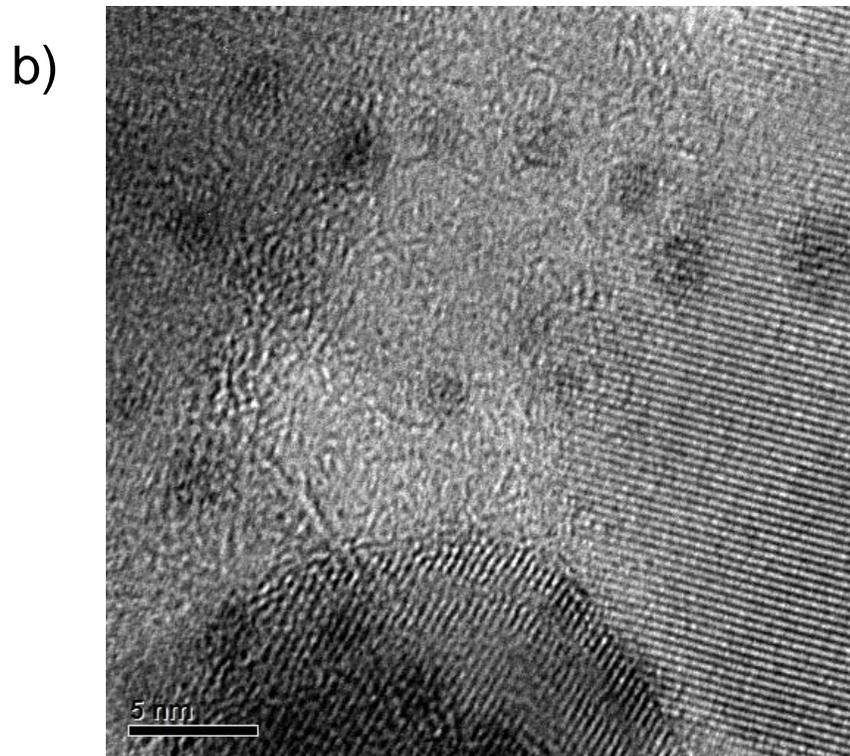
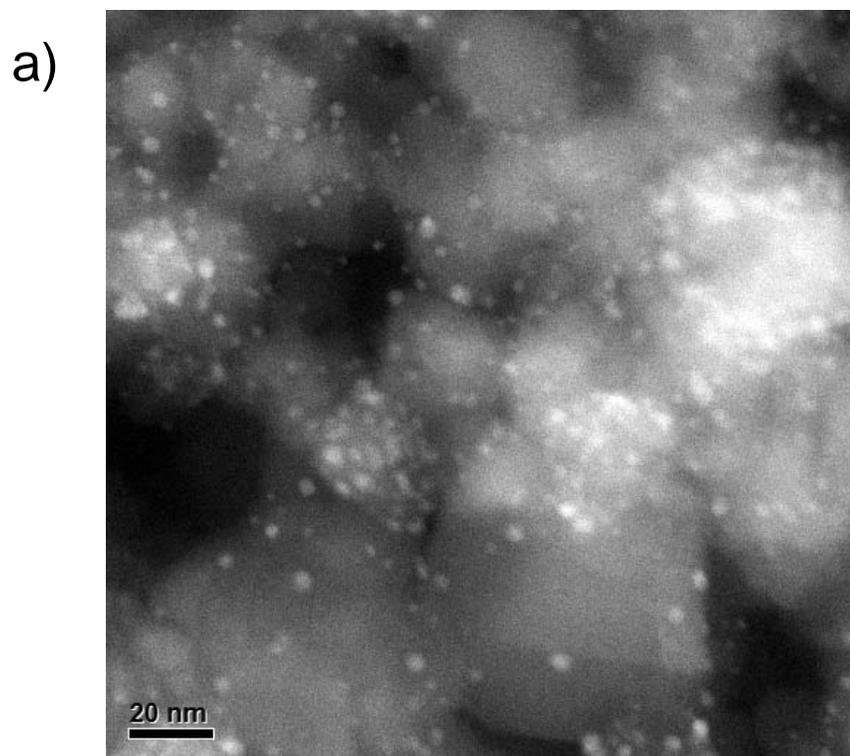


Figura 5.30 Au-Cu/TiO₂ reducida en H₂ a 300 °C, (a) en contraste Z y (b) HRTEM.



b)

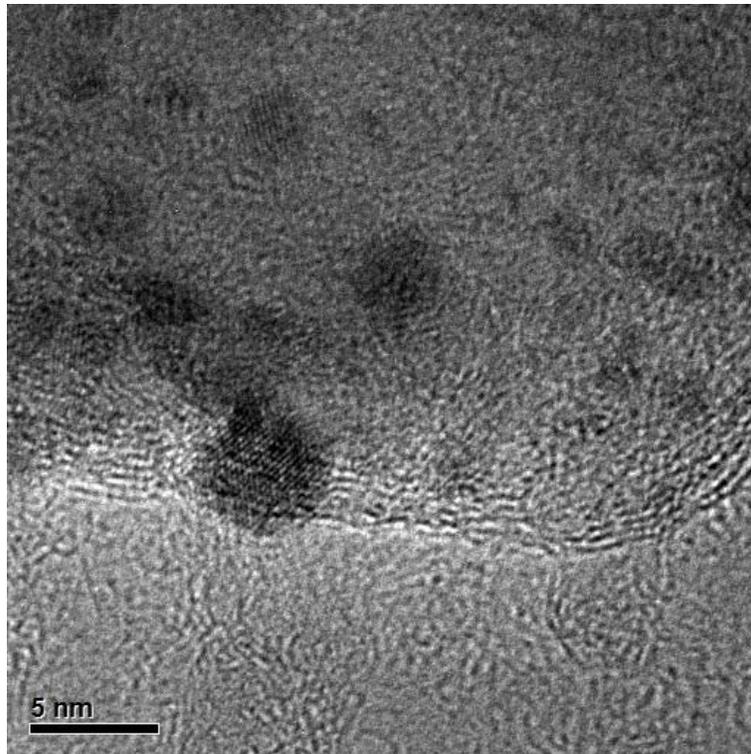


Figura 5.31 Au-Ir/TiO₂ reducida en H₂ a 300 °C, (a) en contraste Z y (b) HRTEM.

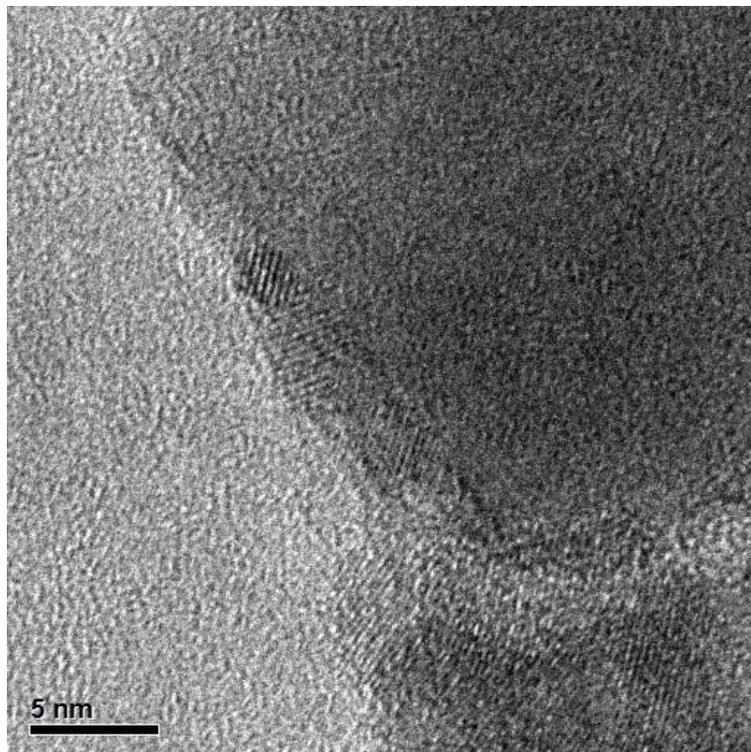


Figura 5.32 Au/CeO₂ reducida en H₂ a 300 °C.

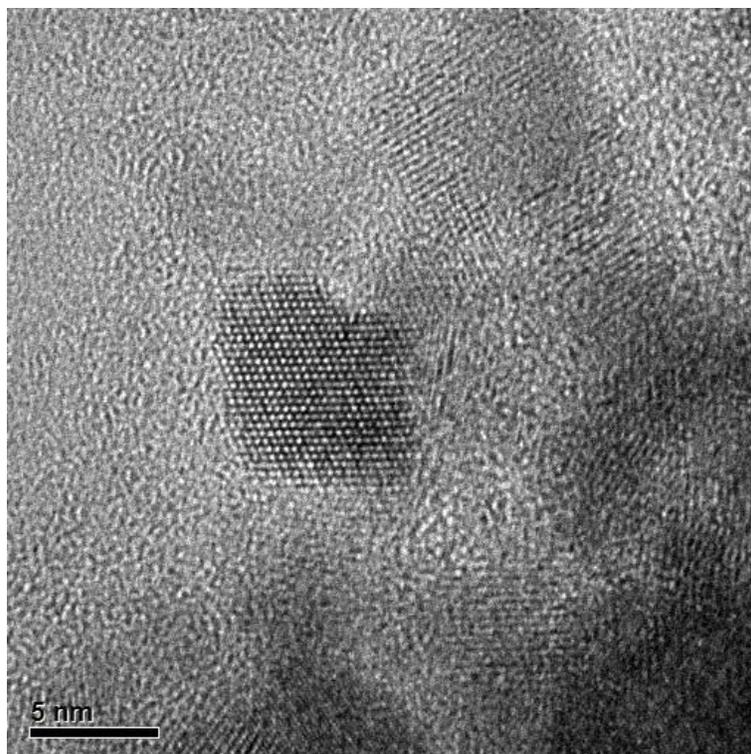


Figura 5.33 Ag/CeO₂ reducida en H₂ a 300 °C.

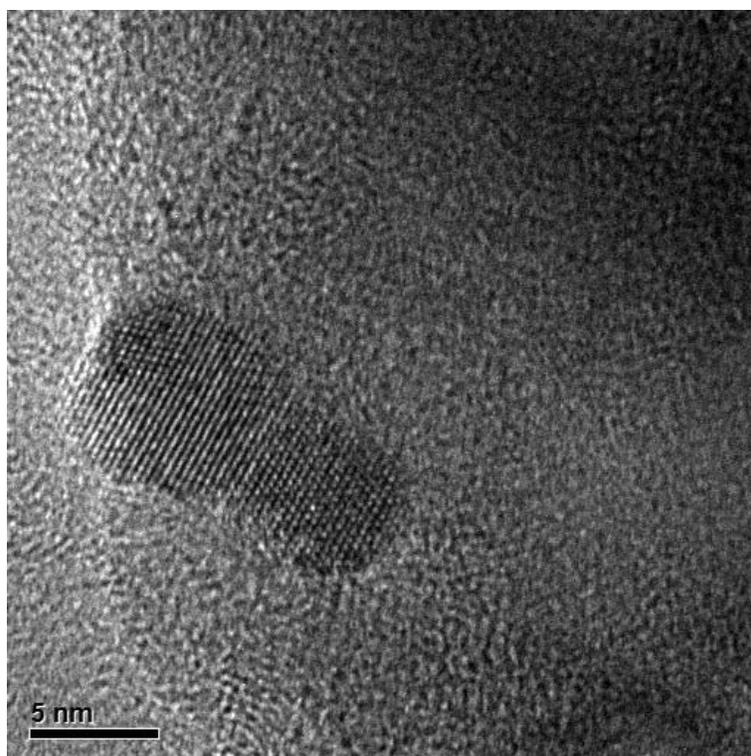


Figura 5.34 Cu/CeO₂ reducida en H₂ a 300 °C.

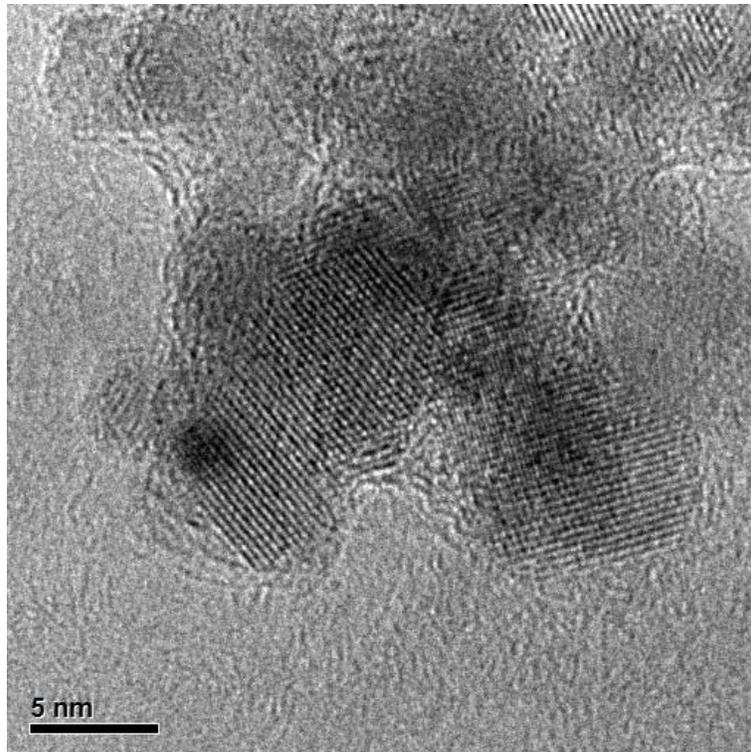


Figura 5.35 Au-Ag/CeO₂ reducida en H₂ a 300 °C.

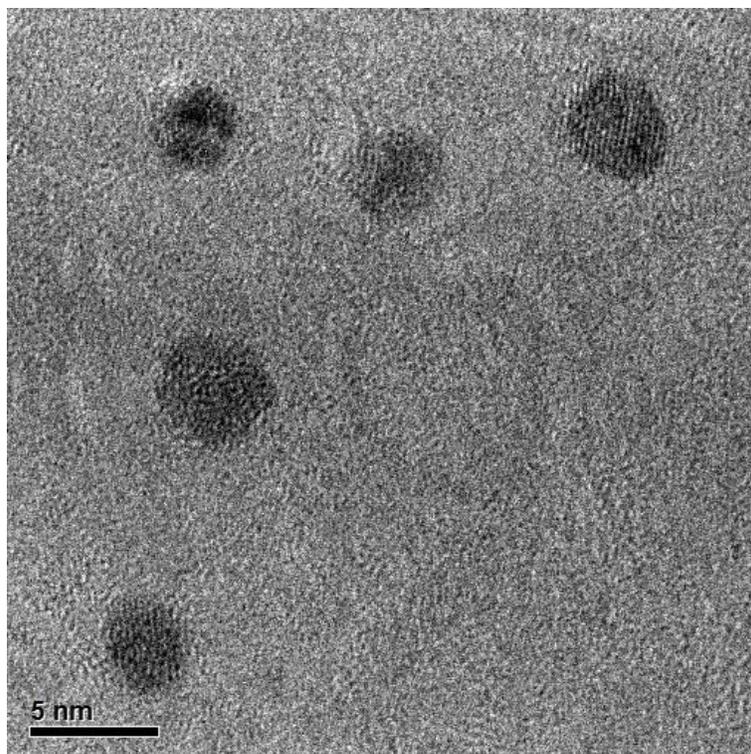


Figura 5.36 Au-Cu/CeO₂ reducida en H₂ a 300 °C.

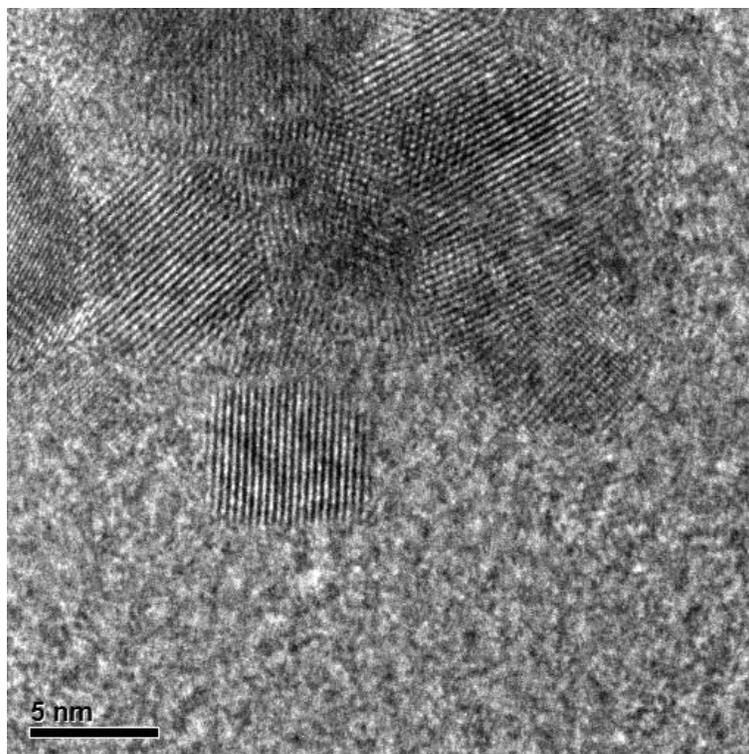
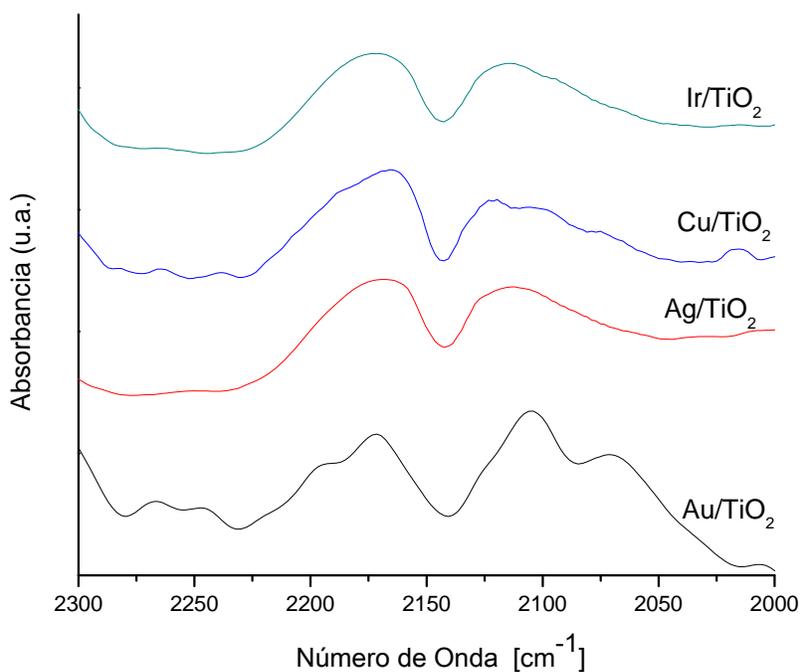


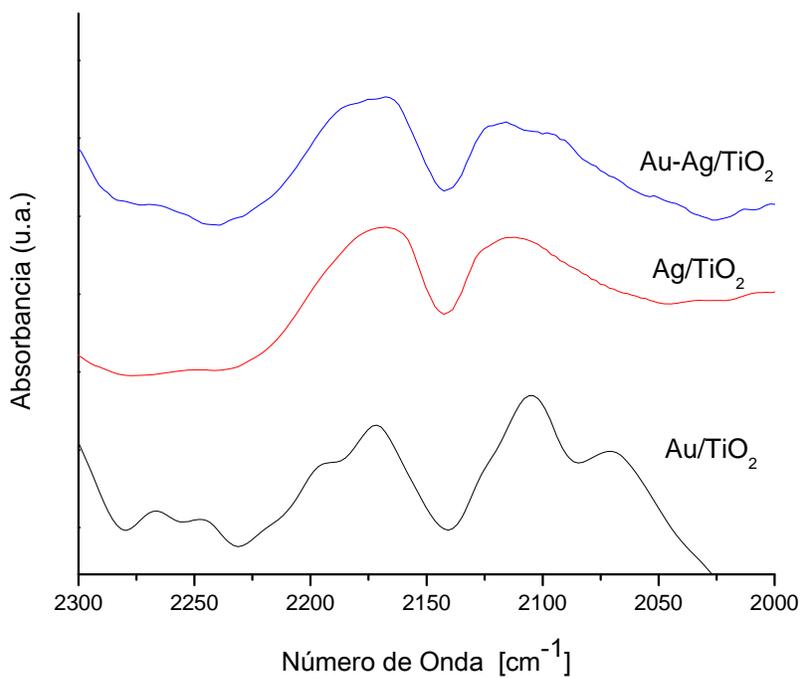
Figura 5.37 Au-Ir/CeO₂ reducida en H₂ a 300 °C.

5.6. Espectroscopía de IR mediante Reflectancia Difusa (DRIFTS)

Los espectros de DRIFTS de las muestras monometálicas soportadas en TiO₂ y tratadas térmicamente en aire se presentan en la Fig 5.38; en la muestra en la que se depositó oro se puede observar una pequeña banda a los 2104 cm⁻¹ que corresponde al CO cuando se adsorbe sobre sitios de baja coordinación (defectos) de las nanopartículas de oro metálicas [28, 53, 54] y otra banda a los 2173 cm⁻¹ debida a la adsorción de CO sobre Au⁺, la cual ha sido reportada entre los 2175 y 2160 cm⁻¹ [53]. Mientras que en los demás metales (Ag, Cu e Ir) solo se observan las bandas características del CO gaseoso [53].



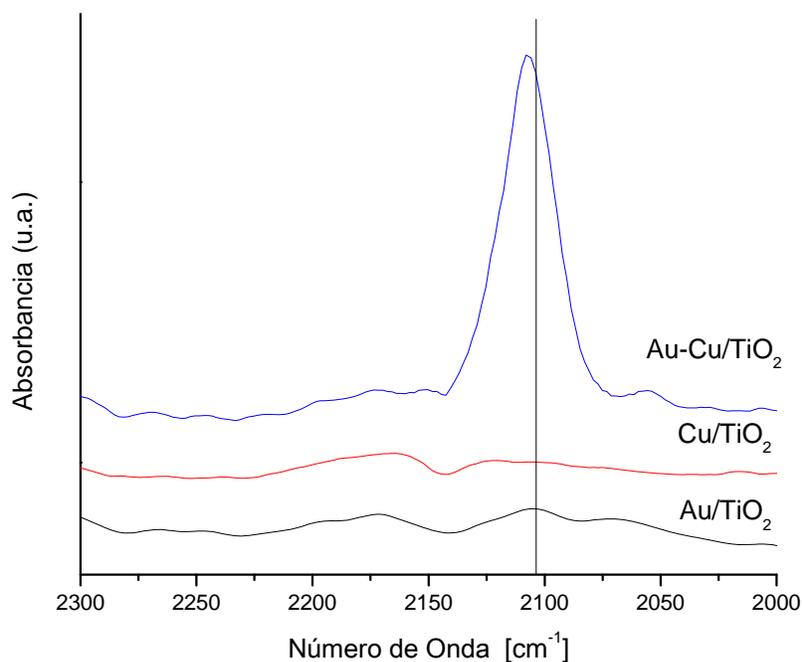
5.38 Espectros de DRIFTS de muestras monometálicas sobre TiO_2 calcinadas a 300°C .



5.39 Espectros de DRIFTS de muestras con Au y Ag sobre TiO_2 calcinadas a 300°C .

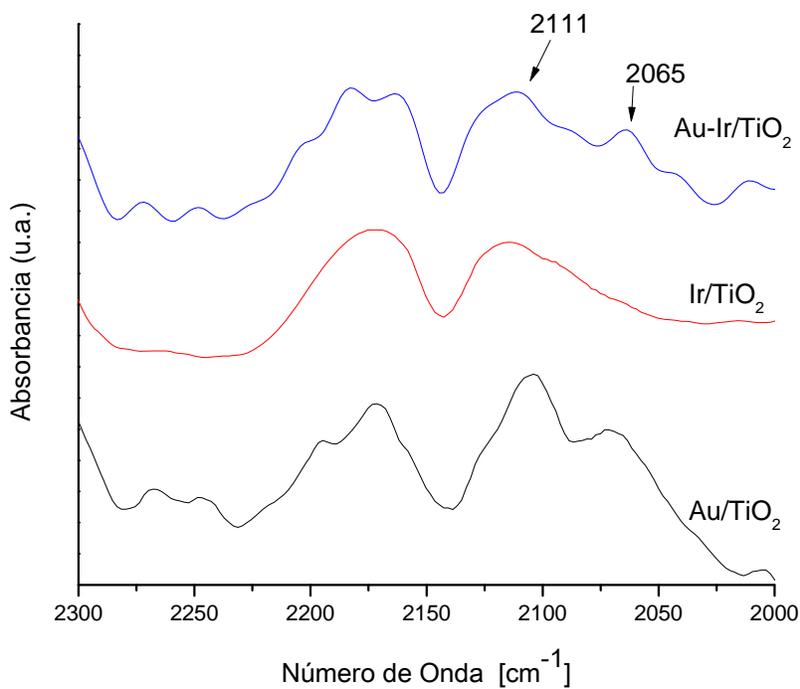
Para la muestra bimetalógica de Au-Ag, cuyo espectro se observa en la Fig. 5.39 no se presenta la banda característica del CO-Au⁰, recordemos que la plata no adsorbe el CO, lo que pudiera ser una indicación de que en la superficie de la partícula hay mayoritariamente partículas de plata.

En cambio para la muestra bimetalógica de Au-Cu, Fig. 5.40, se presenta una banda muy intensa en una longitud de onda de 2107 cm⁻¹, que podría deberse a CO adsorbido en nanopartículas de oro-cobre, ya que la adsorción de CO sobre el Cu ha sido reportado a un número de onda de 2090 cm⁻¹ a una temperatura de 90 K [31].

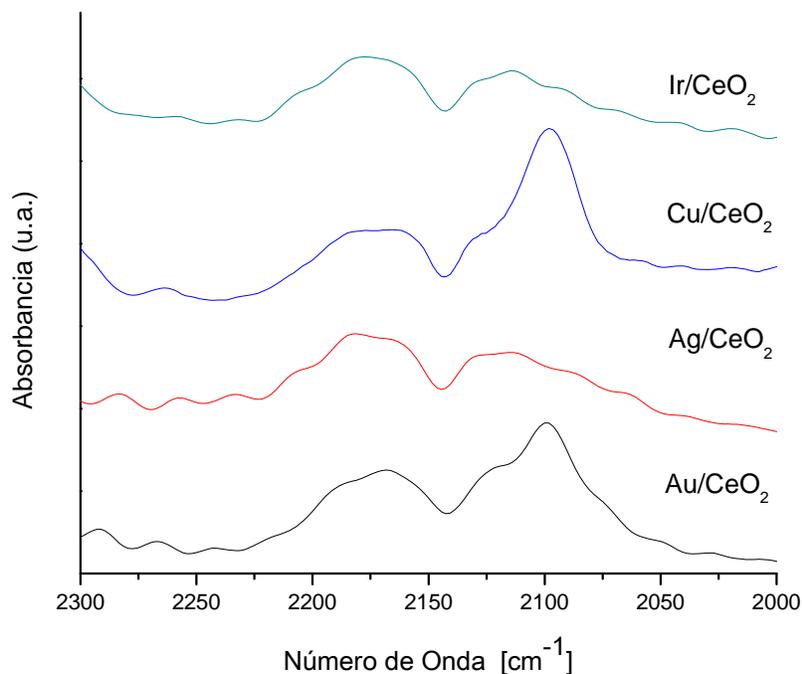


5.40 Espectros de DRIFTS de muestras con Au y Cu sobre TiO₂ calcinadas a 300°C.

En la Fig. 5.41 se muestra el espectro de la muestra con Au-Ir soportada en TiO_2 y tratada térmicamente en aire; en el cual se alcanza a distinguir un pequeño pico en los 2111 cm^{-1} debido a la adsorción de CO en los defectos de las nanopartículas de Au y otro a los 2065 cm^{-1} el cual podría deberse a la adsorción de CO en iridio metálico, la cual ha sido reportada en los 2070 cm^{-1} [34, 35].

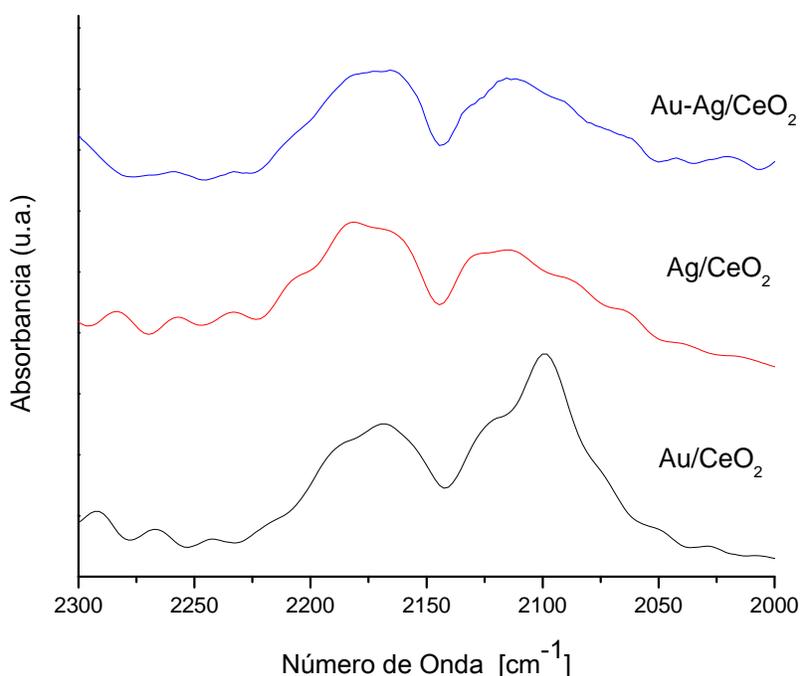


5.41 Espectros de DRIFTS de muestras con Au e Ir sobre TiO_2 calcinadas a 300°C .



5.42 Espectros de DRIFTS de muestras monometálicas sobre CeO₂ calcinadas a 300°C.

Los espectros de DRIFTS de las muestras monometálicas soportadas en CeO₂ y tratadas térmicamente con aire se encuentran en la Fig. 5.42, se observa que los espectros de las muestras que contienen Au y Cu ambos presentan una banda a los 2100 y 2098 cm⁻¹ respectivamente, correspondiente en ambos casos a la adsorción de CO sobre nanopartículas metálicas. En cambio el Ir y la Ag no presentan ninguna banda de adsorción.

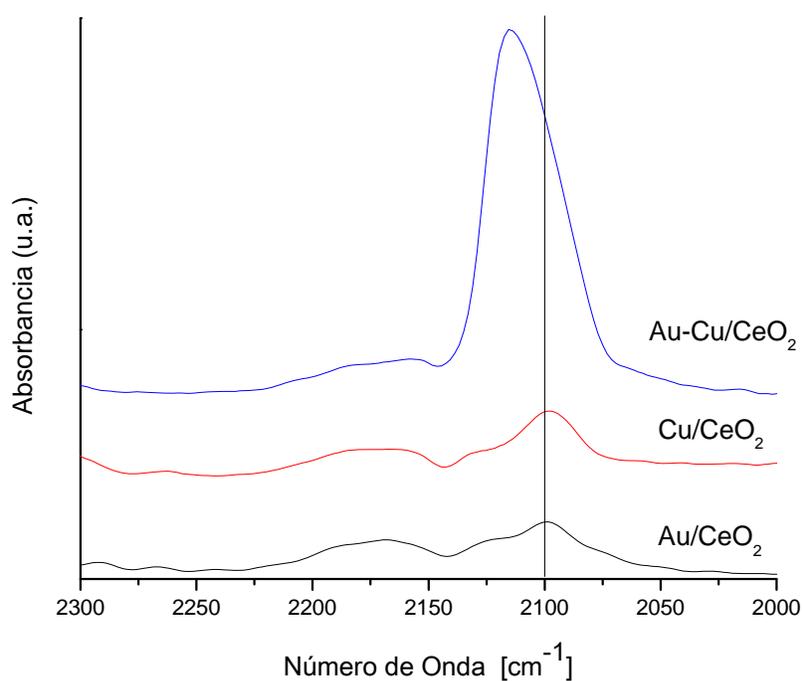


5.43 Espectros de DRIFTS de muestras con Au y Ag sobre CeO₂ calcinadas a 300°C.

La muestra bimetálica de Au-Ag/CeO₂, Fig. 5.43, no presentó banda de adsorción de CO al igual que la muestra monometálica de Ag, además de que la banda en los 2100 cm⁻¹ que estaba presente en la muestra monometálica de Au/CeO₂ desapareció, esto pudiera indicar nuevamente que la plata se encuentra en la superficie de las partículas mientras que el oro estaría en el interior de las mismas.

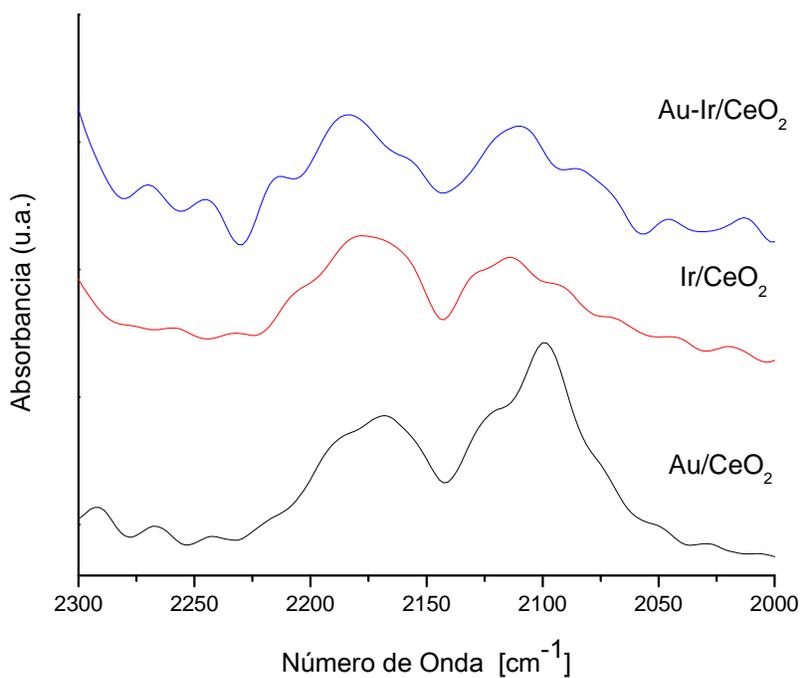
En cambio para la muestra de Au-Cu/CeO₂ su espectro presenta un incremento considerable en la banda de adsorción de CO, como se observa en la Fig. 5.44, además de que el máximo se recorre a los 2115 cm⁻¹, el incremento indica una mayor cantidad de CO adsorbido y por ende una mayor cantidad de sitios en donde se puede

adsorber; la aparición de nuevos sitios de adsorción podría ser el motivo del corrimiento en comparación con el presentado por los catalizadores monometálicos.

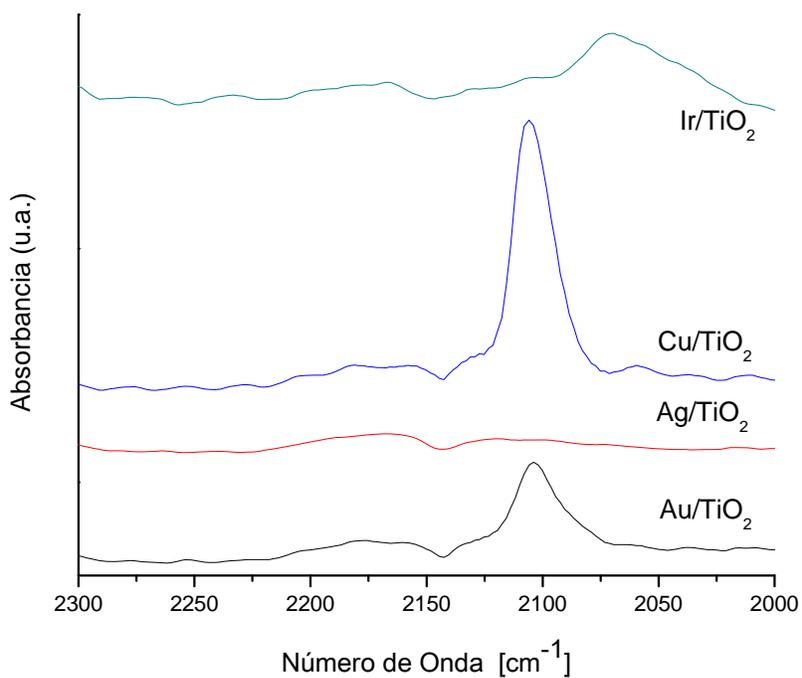


5.44 Espectros de DRIFTS de muestras con Au y Cu sobre CeO₂ calcinadas a 300°C.

En la Fig. 5.45 se presenta el espectro de la muestra bimetalica de Au-Ir soportada en CeO₂ y tratada con aire a 300 °C, donde no se observa ninguna banda de adsorción de CO y volvió a desaparecer la que se presentaba en la muestra de Au/CeO₂, probablemente debido a que el Ir se encuentra en la superficie de las partículas y cubre los sitios de baja coordinación del oro.



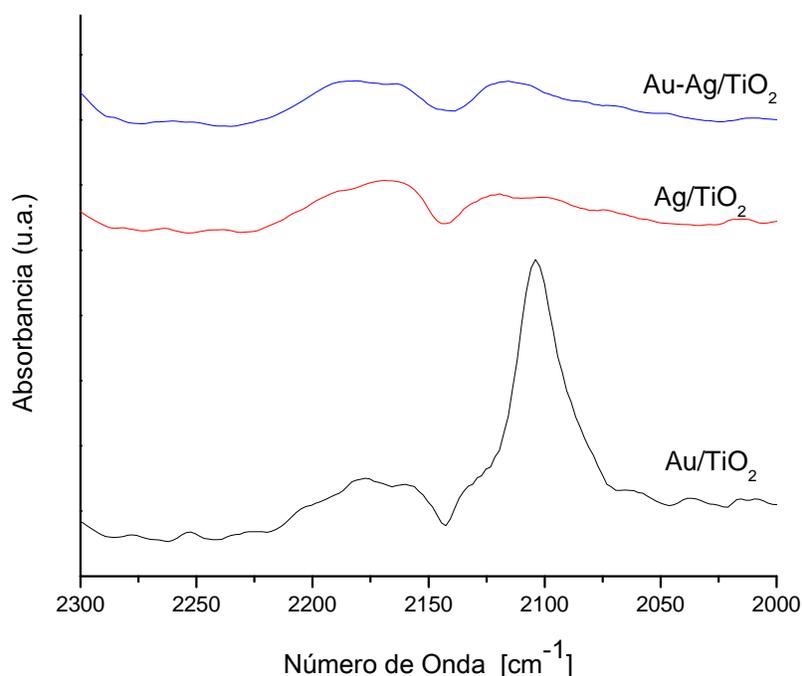
5.45 Espectros de DRIFTS de muestras con Au e Ir sobre CeO₂ calcinadas a 300°C.



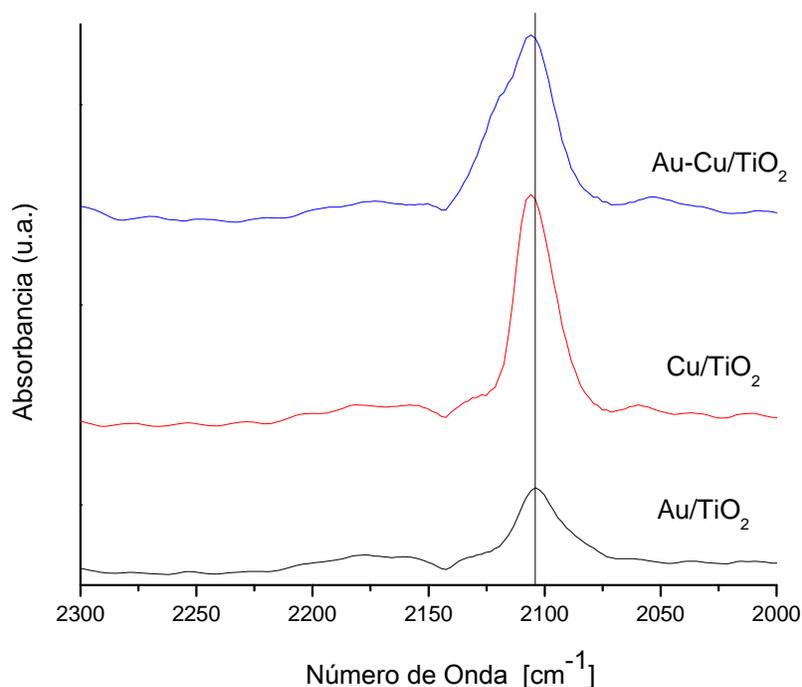
5.46 Espectros de DRIFTS de muestras monometálicas sobre TiO₂ reducidas a 300°C.

Cuando las muestras son tratadas con H_2 muestran espectros muy diferentes a los correspondientes a las muestras calcinadas. Como se observa en la Fig. 5.46, la muestra con Au presenta una banda con un máximo en los 2104 cm^{-1} , y el Cu también presenta una banda a los 2106 cm^{-1} pero de mayor intensidad, lo cual indica una mayor adsorción de CO. Mientras que la muestra de Ir/TiO_2 presenta una pequeña banda a los 2070 cm^{-1} la cual es asignada a la adsorción de CO en iridio metálico [34, 35]. La muestra de Ag no presentó banda debida a su ya conocida incapacidad de adsorber CO [55].

De igual manera la muestra bimetalica de $Au-Ag/TiO_2$ no presenta banda de adsorción, como se observa en la Fig. 5.47, además de que la banda presente en la muestra de Au/TiO_2 desapareció, lo cual indica nuevamente que la Ag se encuentra en la superficie de la partícula.

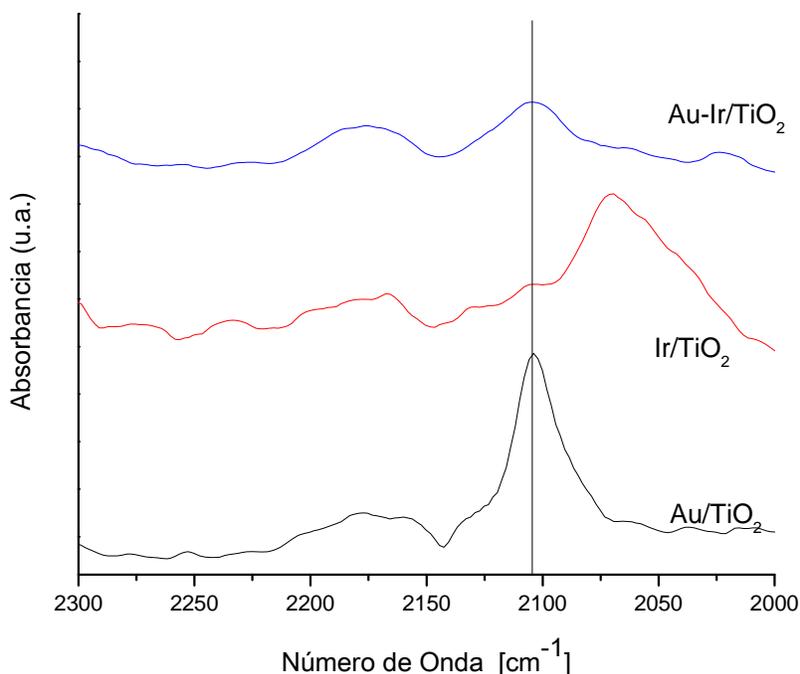


5.47 Espectros de DRIFTS de muestras con Au y Ag sobre TiO_2 reducidas a $300^\circ C$.



5.48 Espectros de DRIFTS de muestras con Au y Cu sobre TiO₂ reducidas a 300°C.

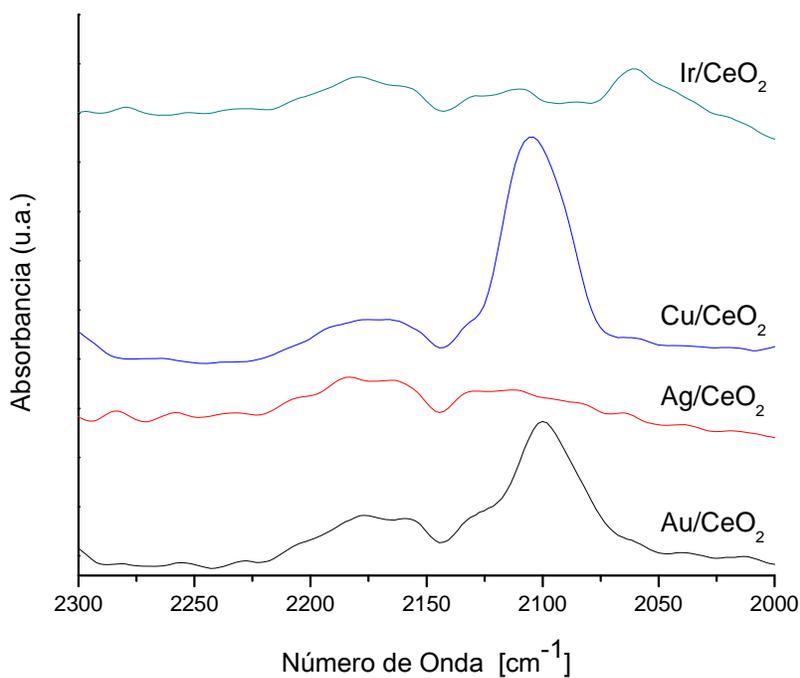
En la Fig. 5.48 se observa el espectro de la muestra bimetalica de Au-Cu soportados en TiO₂ tratada térmicamente en H₂ a 300 °C en la cual se observa una banda más ancha y con un hombro en 2120 cm⁻¹ y ligeramente a mayores números de onda a las presentadas en las muestras monometálicas, lo cual nos podría indicar que el CO se está adsorbiendo en más de un sitio, como lo podrían ser los sitios de baja coordinación de las nanopartículas de oro, las nanopartículas de cobre o nuevos sitios de adsorción debidos a formaciones del tipo core-shell.



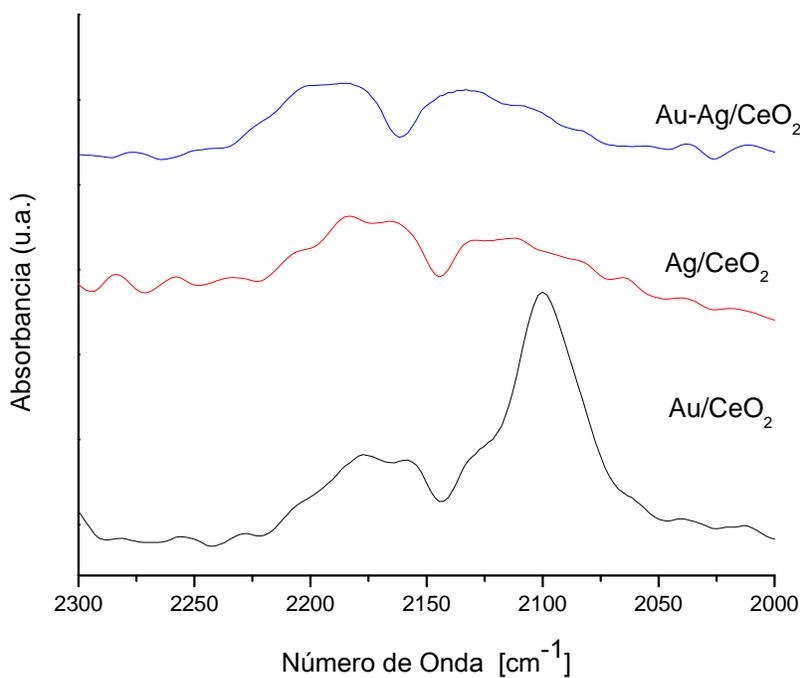
5.49 Espectros de DRIFTS de muestras con Au e Ir sobre TiO_2 reducidas a 300°C .

El espectro de la muestra bimetálica de Au-Ir/TiO_2 que se muestra en la Fig 5.49 presenta una banda pequeña con un máximo en los 2103 cm^{-1} , ligeramente más abajo a la presentada por el Au monometálico (2105 cm^{-1}) y a números de onda mayores a la del Ir (2070 cm^{-1}) y de menor intensidad que en ambos casos. Esto es una indicación de que los átomos de Au están expuestos en a la superficie de las partículas y se están formando partículas bimetálicas.

En la Fig 5.50 se presentan los espectros de las muestras monometálicas depositadas en CeO_2 y reducidas en H_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$, al igual que cuando se soportan sobre titania, la muestra con Au y Cu presentan un banda de adsorción de CO con sus máximos en 2100 y 2105 cm^{-1} respectivamente; mientras que la que contiene Ir la presenta en los 2060 cm^{-1} . La muestra con Ag no presenta banda de adsorción de CO.

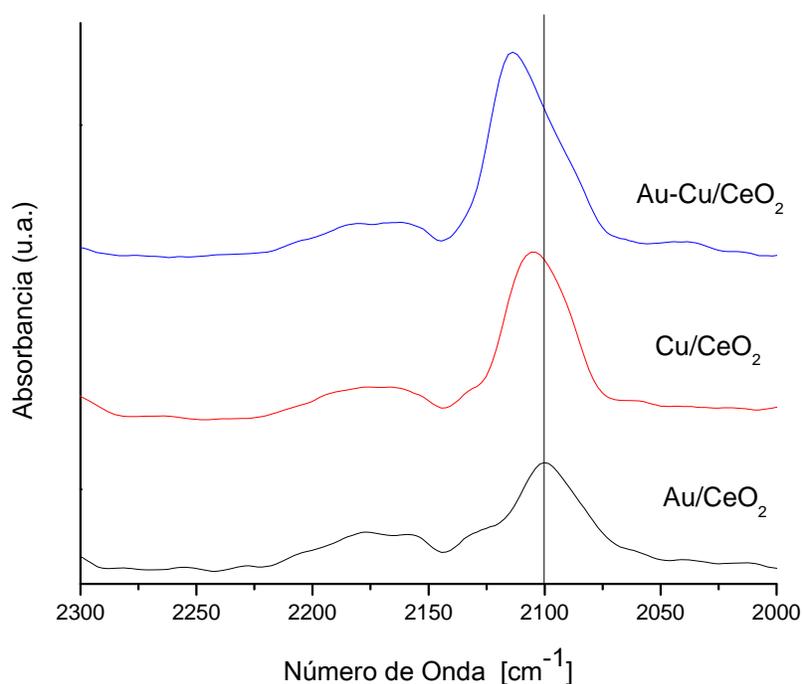


5.50 Espectros de DRIFTS de muestras monometálicas sobre CeO_2 reducidas a 300°C .



5.51 Espectros de DRIFTS de muestras con Au y Ag sobre CeO_2 reducidas a 300°C .

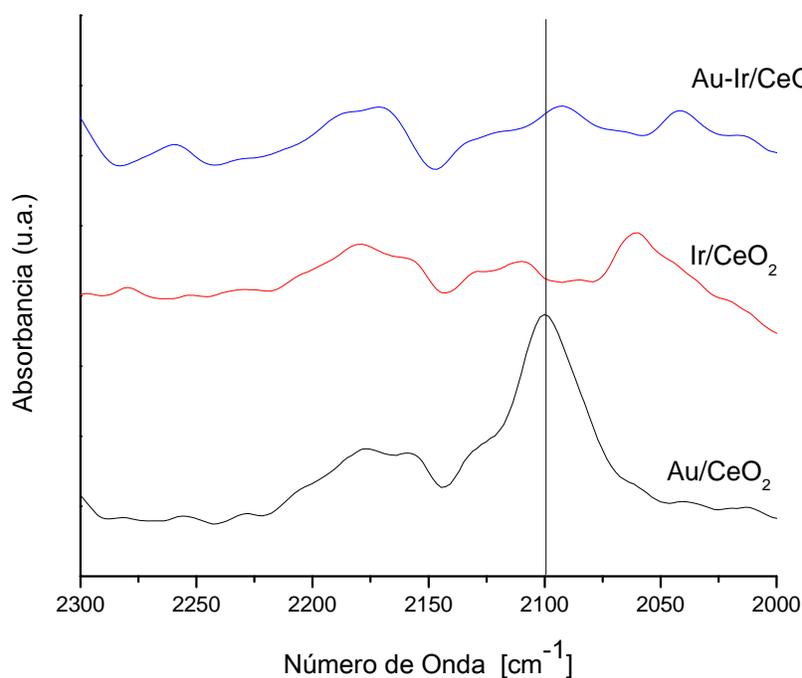
El espectro de la muestra de Au-Ag/CeO₂ se presenta la Fig. 5.51 donde se observa que la banda de adsorción del CO sobre Au⁰ desapareció, lo que indicaría que en la superficie de las partículas formadas se encuentran los átomos de Ag.



5.52 Espectros de DRIFTS de muestras con Au y Cu sobre CeO₂ reducidas a 300°C.

La muestra bimetálica de Au-Cu/CeO₂, Fig. 5.52, presenta una banda de adsorción con un máximo a los 2114 cm⁻¹ y más intensa que la de los monometálicos; que podría atribuirse a la adsorción de CO en nuevos sitios como lo podrían ser estructuras tipo core-shell o aleaciones, ya que difiere de la posición donde se presentaba en las muestras monometálicas.

En la Fig. 5.53 se observa el espectro de la muestra bimetalógica de Au-Ir soportada en CeO_2 , donde se ve que la banda de adsorción de CO que se presentaba en las muestras monometálicas de Au e Ir han desaparecido. O bien se alcanzan a observar unas bandas las cuales se podrían confundir con ruido con máximos en 2093 cm^{-1} , la cual podría corresponder a adsorción sobre Au y en 2042 cm^{-1} la cual podría ser de adsorción sobre Ir.



5.53 Espectros de DRIFTS de muestras con Au e Ir sobre CeO_2 reducidas a 300°C .

5.7. Pruebas Catalíticas en la Reacción de WGS

Los resultados de las pruebas catalíticas realizadas a las muestras se presentaran en gráficas donde se observará el por ciento de conversión del CO alimentado en función de la temperatura de reacción dentro del reactor.

Para poder obtener el por ciento de reacción se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% = \left(\frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \right) * 100$$

Donde:

$C_{inicial}$ = concentración inicial de CO tomadas a temperatura ambiente para cada muestra

C_{final} = concentración de CO a la temperatura de reacción.

5.7.1. Catalizadores soportados en TiO_2 tratados térmicamente con aire (calcinación)

En la Fig. 5.54 se muestran los catalizadores monometálicos soportados en TiO_2 con un tratamiento térmico de calcinación a 300 °C. En esta figura se observa que hasta los 100 °C los catalizadores con Au e Ir presentaron una conversión muy parecida. Después de los 100 °C el catalizador con Ir se mantuvo con la misma conversión, del 7 %, hasta los 225 °C, mientras que para el catalizador con Au siguió en aumento la conversión del CO hasta alcanzar el 21 % a los 275 °C y ahí se mantuvo constante, el catalizador con iridio a 300 °C alcanzó la máxima conversión con el 23 %. El catalizador con Cu empezó a ser activo a partir de 100 °C y alcanzó su máxima conversión a 175 °C (alrededor del 4%); mientras que el catalizador con plata no presentó actividad alguna en todo el rango de temperaturas estudiado.

Recordemos que en la caracterización por DRIFTS, con los mismos catalizadores y mismas condiciones de tratamiento térmico, el único que presentó banda de adsorción

de CO fue la muestra con Au (Fig. 5.38). Además que el oro si se encuentra en forma de nanopartículas metálicas cuando es calcinado, debido a la inestabilidad del Au_2O_3 ($\Delta H_f = +19.3$ kJ/mol) [20], mientras que los demás metales se encuentran en forma de óxidos. El iridio aunque no presentó banda de adsorción de CO (Fig. 5.38) fue activo a temperaturas bajas.

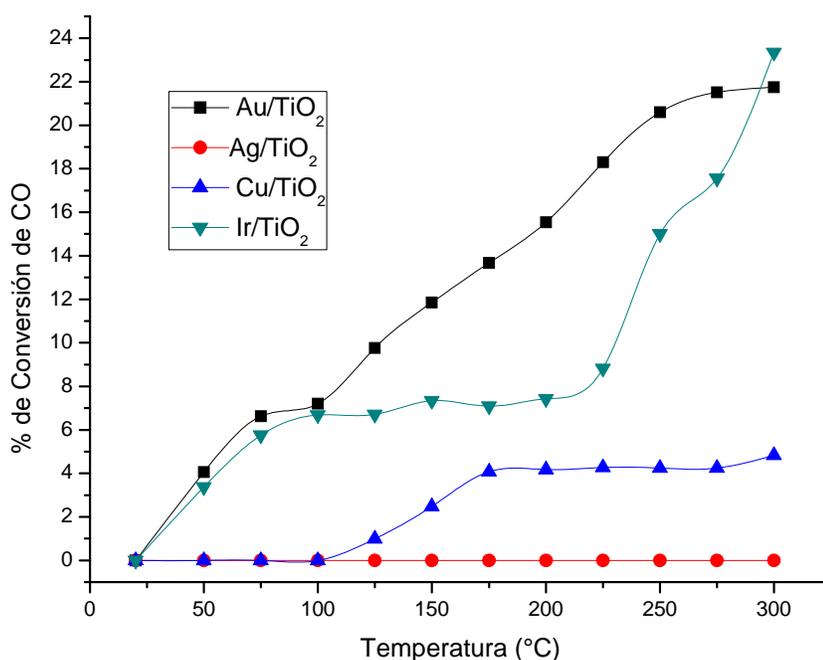


Figura 5.54 Catalizadores monometálicos depositados en TiO_2 en la reacción de WGS calcinados a 300 °C.

El catalizador bimetalico Au-Ag/ TiO_2 calcinado presentó una conversión máxima a 150 °C del 9 % (Fig 5.55) y después de esta temperatura la conversión disminuyó y a partir de 225 °C se mantuvo constante, mostrando actividad si se compara con el Ag/TiO_2 pero sin alcanzar al desempeño del catalizador monometálico de oro. Este catalizador Au-Ag/ TiO_2 con el mismo tratamiento térmico no presentó banda de adsorción de CO (Fig. 5.39)

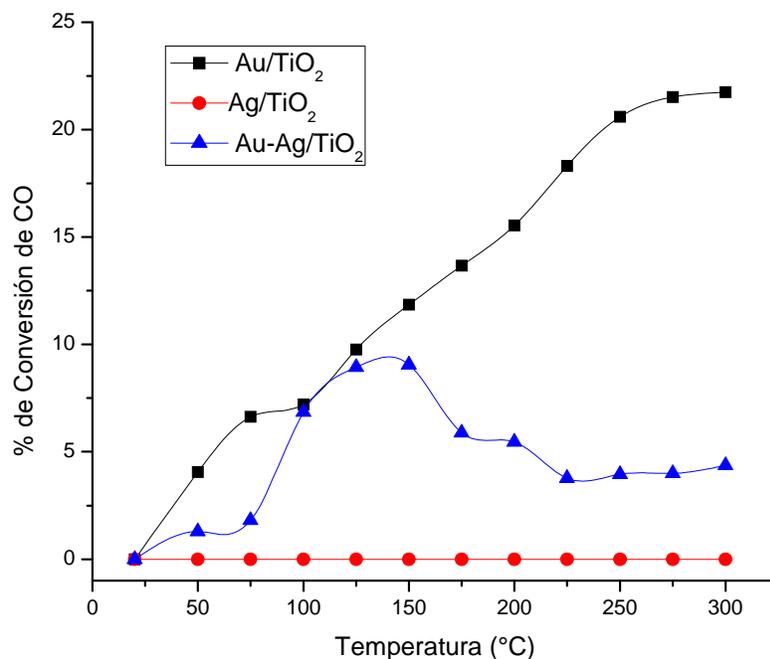


Figura 5.55 Catalizador bimetalico Au-Ag depositados en TiO₂ en la reacción de WGS calcinado a 300 °C.

En la Fig. 5.56 se observa el desempeño del catalizador bimetalico de Au-Cu/TiO₂, el cual presenta una actividad intermedia entre los catalizadores monometalicos en el mismo soporte, alcanzando una máxima conversión de CO a 275 °C del 17 %; pero por debajo de la del Au/TiO₂. La banda de adsorción de CO que presentó el catalizador bimetalico de Au-Cu/TiO₂, (Fig. 5.40), fue más intensa que la del monometalico de Au, lo cual indica que adsorbió una mayor cantidad de CO, pero también sabemos que fue adsorbido con una mayor fuerza, lo que pudo haber dificultado la reacción.

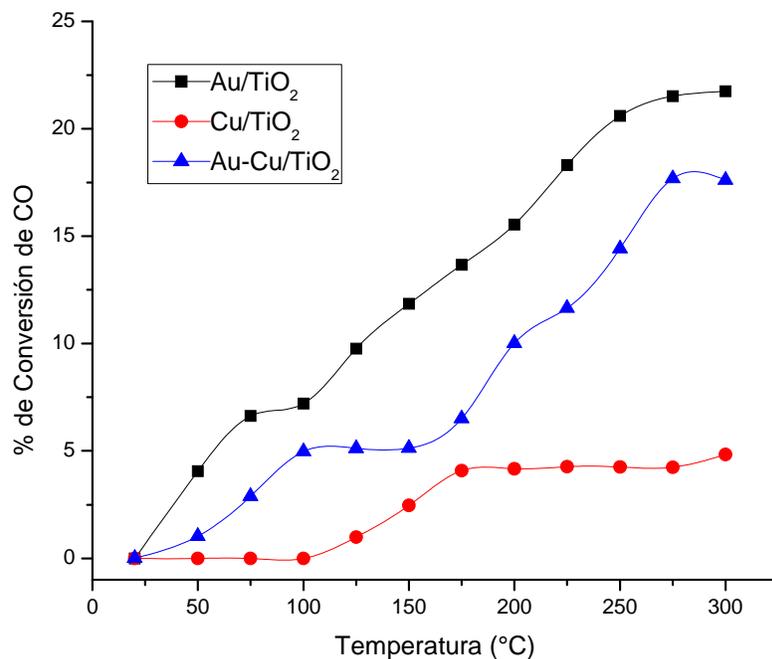


Figura 5.56 Catalizador bimetalico Au-Cu depositados en TiO₂ en la reacción de WGS calcinado a 300 °C.

En la Fig 5.57 se puede observar que el catalizador Au-Ir/TiO₂ presenta una menor conversión de CO, con respecto a los catalizadores monometalicos, a temperaturas menores a 125 °C; pero después de esta temperatura mejora su desempeño sobrepasando la conversión del Ir/TiO₂ y logrando alcanzar la conversión del catalizador con oro pero hasta la máxima temperatura (300 °C). Recordemos que en el espectro de DRIFTS del catalizador bimetalico Au-Ir/TiO₂ (Fig. 5.41) se encuentran presentes bandas que corresponden a la adsorción de CO sobre Au e Ir.

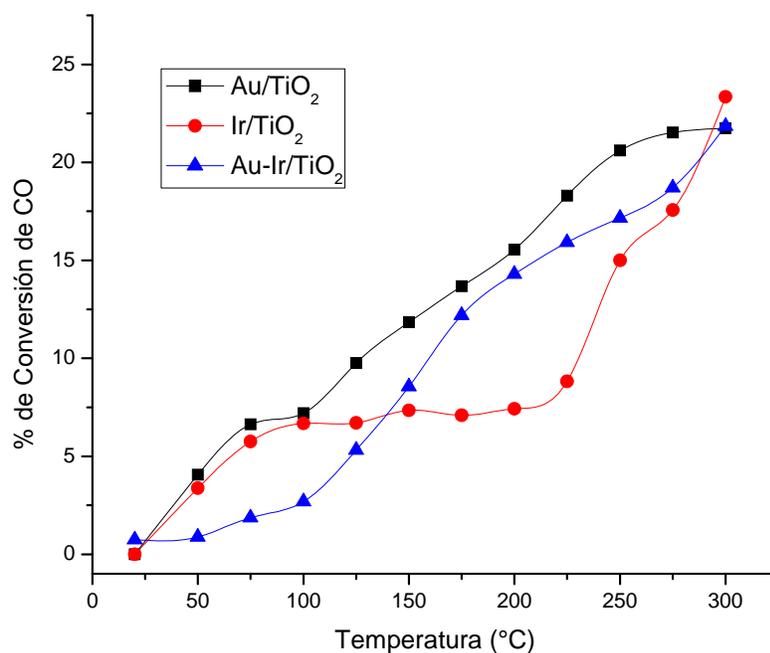


Figura 5.57 Catalizador bimetalico Au-Ir depositados en TiO₂ en la reacción de WGS calcinado a 300 °C.

En esta serie de experimentos el catalizador con el mejor desempeño fue el monometalico Au/TiO₂; seguido por el Ir/TiO₂ a temperaturas menores a 100 °C y por el Au-Ir/TiO₂ a temperaturas mayores a 175 °C.

5.7.2. Catalizadores soportados en CeO₂ tratados térmicamente con aire (calcínación)

En los resultados de los catalizadores monometalicos soportados en CeO₂ presentados en la Fig. 5.58 se observa que a temperaturas por debajo de 150 °C el catalizador

Ir/CeO₂ es el que presenta la mayor conversión del CO con un 8.5 %; pero después de esta temperatura el catalizador con oro es el que presenta el mejor desempeño alcanzando una conversión del 71 % a 300 °C, mientras que a la misma temperatura la conversión tanto del catalizador de Ir como la del cobre es el 41 %. Esta vez el catalizador de plata presentó una mínima conversión (2%) a la máxima temperatura. En la caracterización de estos catalizadores a las mismas condiciones de tratamiento térmico, Fig. 5.42, los catalizadores monometálicos de Au y de Cu fueron los únicos que presentaron adsorción de CO; y contrariamente a lo que se pudiera pensar con estos resultados de actividad el catalizador con Ir no presentó adsorción de CO.

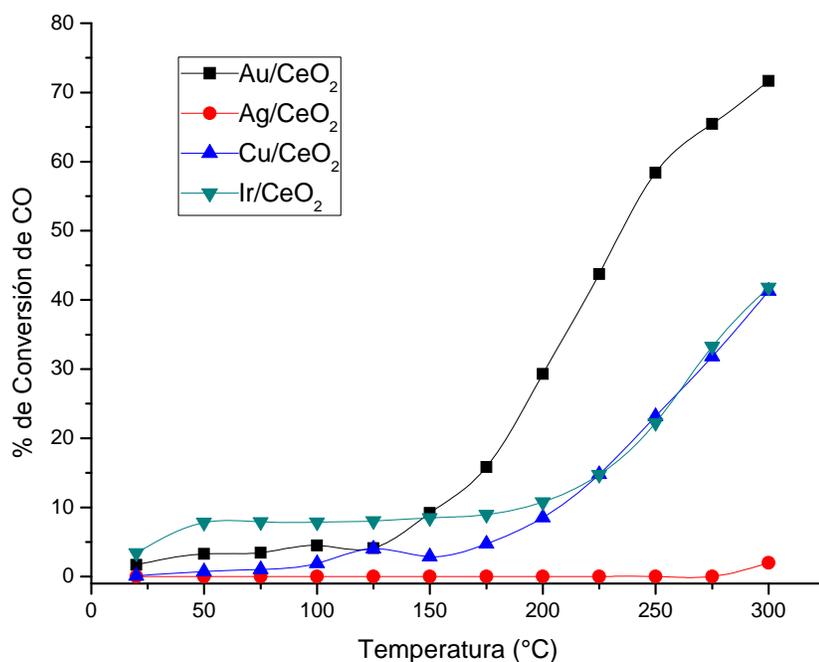


Figura 5.58 Catalizadores monometálicos depositados en CeO₂ en la reacción de WGS calcinados a 300 °C.

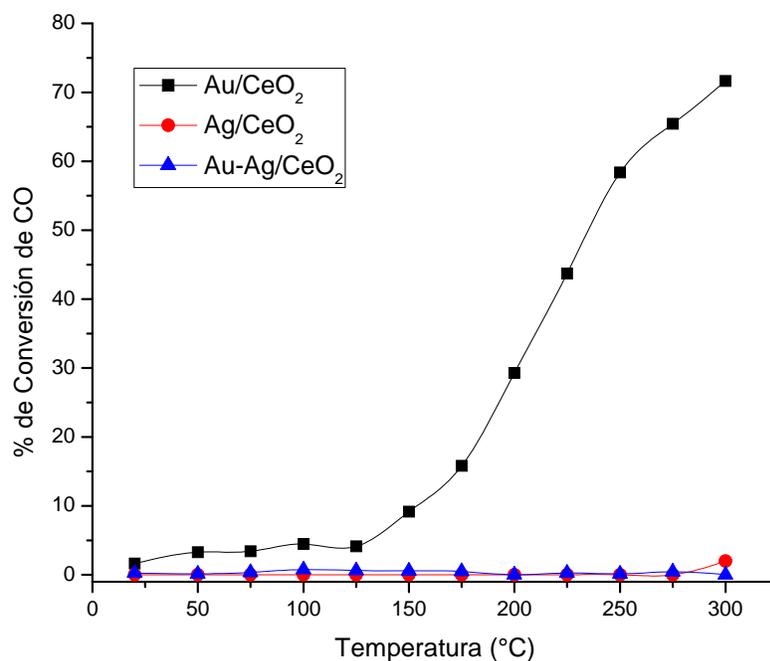


Figura 5.59 Catalizador bimetalico Au-Ag depositados en CeO₂ en la reacción de WGS calcinado a 300 °C.

El catalizador bimetalico de Au-Ag/CeO₂ presentó una mínima conversión de CO durante todo el rango de temperatura estudiado, como se observa en la Fig. 5.59; de acuerdo con su espectro DRIFTS (Fig. 5.43) no presentó bandas de adsorción de CO, lo cual podría deberse a que la plata migró a la superficie de la partícula bimetalica Au-Ag, durante el tratamiento térmico, esta pudiera ser la explicación de que el comportamiento catalítico de esta muestra fue muy parecido al del catalizador monometalico de Ag.

En la Fig. 5.60 se presentan los resultados obtenidos para la muestra Au-Cu/CeO₂, se observa que a temperaturas menores a 125 °C la conversión de este catalizador es

mayor que la del catalizador Cu/CeO₂ e igual a la del monometálico con oro y que después de dicha temperatura se iguala su actividad con la del catalizador monometálico de cobre, lo cual pudiera deberse a que existe una capa de óxido de cobre cubriendo las nanopartículas de oro. En el espectro DRIFTS de estas muestras a las mismas condiciones de tratamiento térmico (Fig. 5.44), el catalizador bimetalico presenta una banda de adsorción de CO de alta intensidad, por lo que la combinación Au-Cu cuando es calcinado aparentemente adsorbe muy fuertemente al CO lo que dificulta el ciclo de reacción.

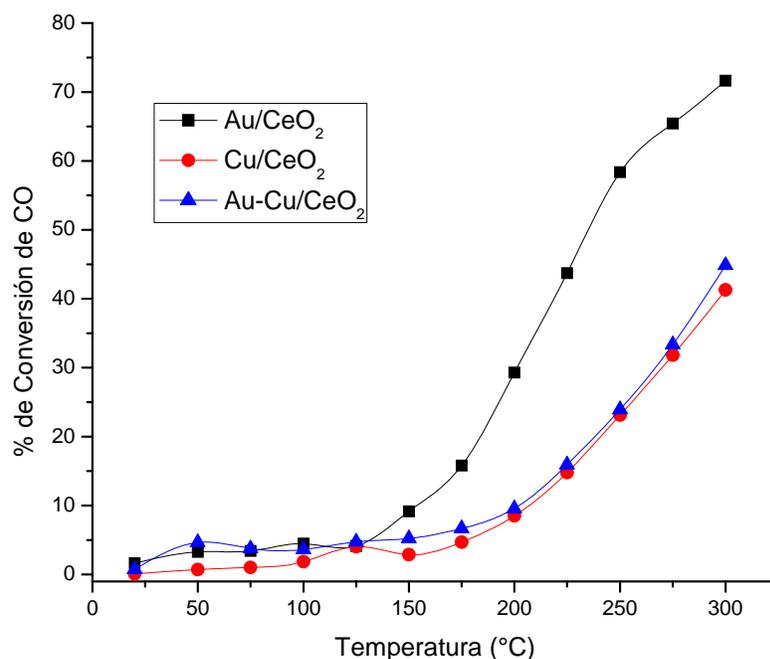


Figura 5.60 Catalizador bimetalico Au-Cu depositados en CeO₂ en la reacción de WGS calcinado a 300 °C.

El catalizador bimetalico Au-Ir/CeO₂ comenzó con una conversión del 8 % a temperatura ambiente, como se observa en la Fig. 5.61, para después disminuir su desempeño por debajo del catalizador Ir/CeO₂ y después de 175 °C las conversiones

son ligeramente mayores, pero alcanzando ambos una conversión del 41 % a los 300 °C, siendo la conversión de ambos sobrepasada por la del catalizador monometálico de Au. En el espectro DRIFTS para este mismo catalizador y bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico, (Fig. 5.45) no se presentó banda de adsorción de CO.

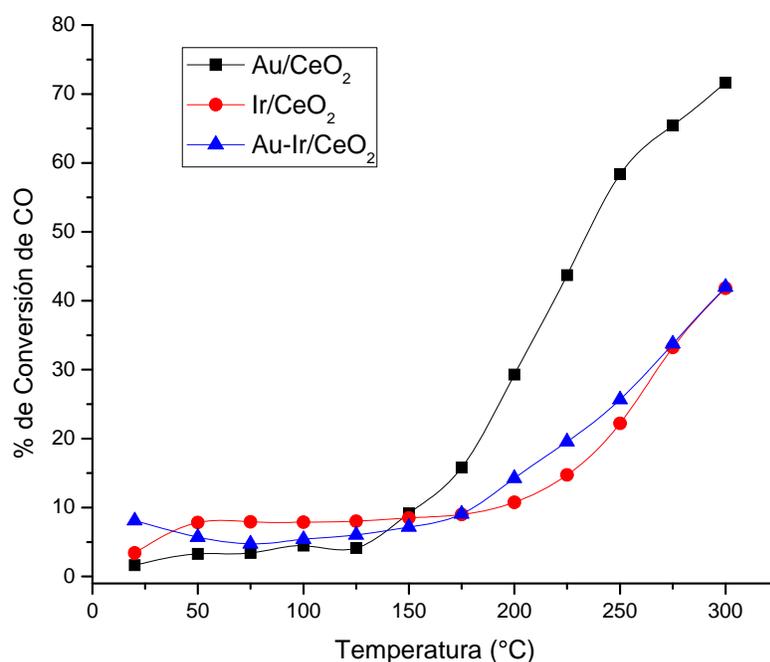


Figura 5.61 Catalizador bimetalico Au-Ir depositados en CeO₂ en la reacción de WGS calcinado a 300 °C.

De nueva cuenta el catalizador del monometálico Au/CeO₂ resultó ser el más activo en esta serie, con un máximo de conversión del 71 % alcanzado a 300 °C. Cabe mencionar el catalizador bimetalico Au-Ir/CeO₂ presentó actividad a temperatura ambiente y que se mantuvo por arriba de la de Au hasta temperaturas de 125 °C.

5.7.3. Catalizadores soportados en TiO_2 tratados térmicamente con H_2 (reducción)

En la Fig. 5.62 se observan los catalizadores monometálicos soportados en TiO_2 reducidos, donde se observa que el catalizador Au/TiO_2 fue el que presentó el mejor desempeño catalítico alcanzando una conversión del CO alimentado del 42 % a 300 °C, mientras que a esa misma temperatura el catalizador monometálico de iridio solo alcanzó el 11 %. Los catalizadores monometálicos con Ag y Cu no presentaron actividad alguna. En el espectro DRIFTS de estas muestras con el mismo tratamiento de reducción en H_2 los catalizadores monometálicos de Au e Ir presentaron banda de adsorción de CO; el catalizador monometálico de Cu presentó una adsorción de CO mucho mayor que la de Au e Ir, sin embargo no presentó actividad, lo cual indica que la adsorción que presenta de CO en la Fig. 5.46 además de ser intensa es de una mayor fuerza, lo que aparentemente inhibe la reacción debido a que el CO está muy fuertemente adsorbido en el Cu.

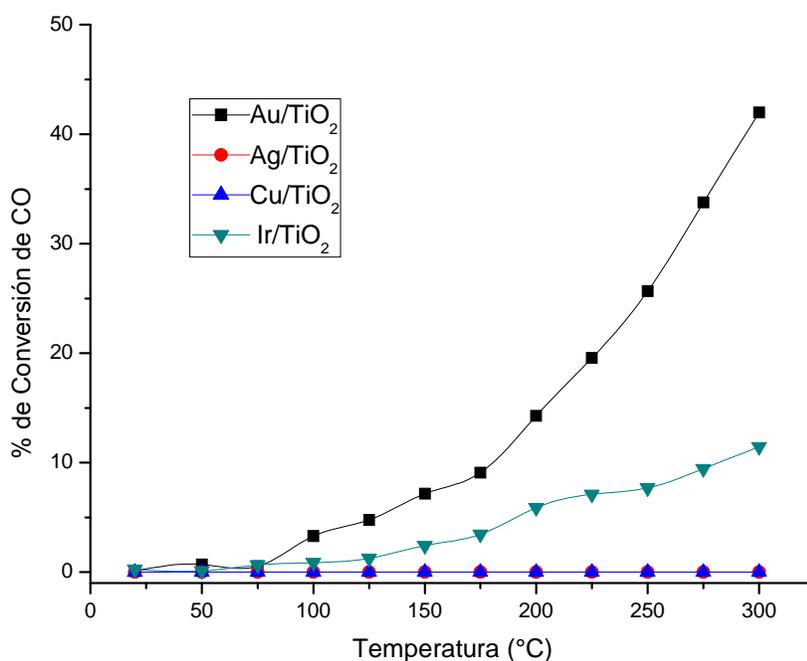


Figura 5.62 Catalizadores monometálicos depositados en TiO_2 en la reacción de WGS reducidos a 300 °C.

Es importante mencionar también que los catalizadores de Ag y Cu presentaron los diámetros de partículas mayores, de 4.5 y 4.8 nm respectivamente; mientras que el Au e Ir los menores 2.3 y 1.9 nm.

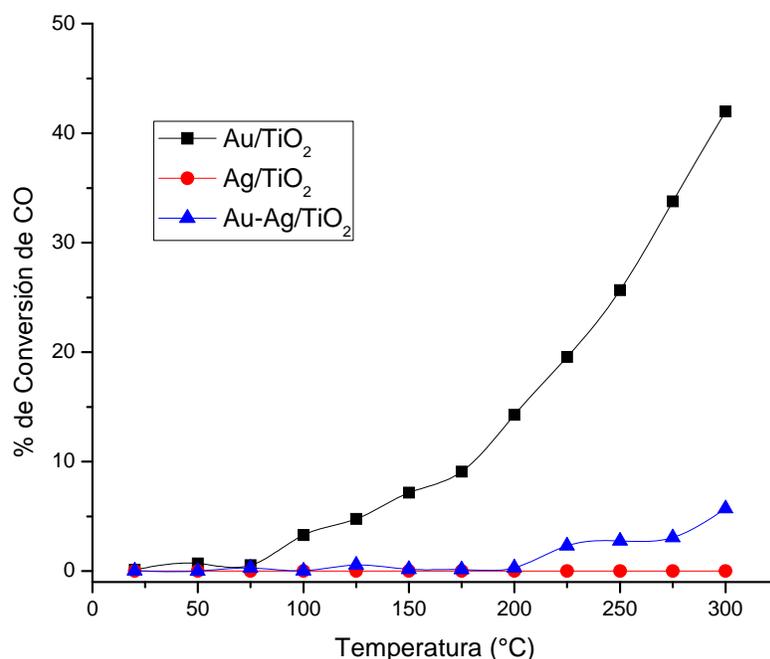


Figura 5.63 Catalizador bimetalico Au-Ag depositados en TiO₂ en la reacción de WGS reducido a 300 °C.

El catalizador Au-Ag/TiO₂ reducido presentó una ligera conversión después de los 200 °C (Fig 5.63) y la máxima que alcanzó fue del 5 % a los 300 °C, muy por debajo de la conversión presentada por la muestra monometálica del oro a la misma temperatura, la cual fue del 41 %. Si recordamos el espectro de UV-Vis de estos catalizadores (Fig. 5.10) observamos que la banda de plasmón del catalizador bimetalico Au-Ag es muy similar a la que presenta el catalizador monometálico de Ag, lo cual pudiera indicar que la plata se encuentra en la superficie de las partículas y cubriendo los sitios activos del

oro, por lo que el oro no estaría disponible para reaccionar, lo que explicaría la baja actividad del catalizador.

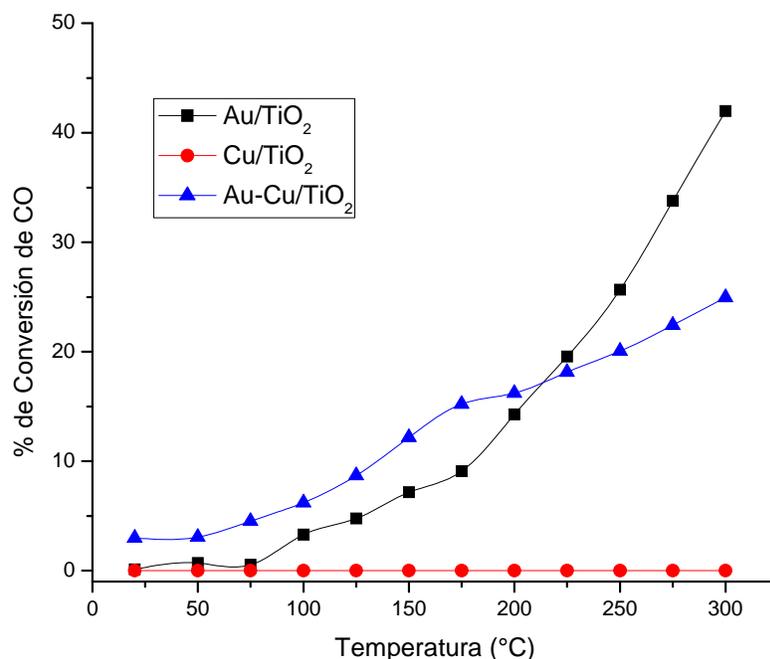


Figura 5.64 Catalizador bimetálico Au-Cu depositados en TiO₂ en la reacción de WGS reducido a 300 °C.

La conversión del catalizador bimetálico Au-Cu/TiO₂ empezó desde la temperatura ambiente con una conversión del 3 %, como se observa en la Fig. 5.64, y se mantuvo por arriba de la presentada por el catalizador monometálico de oro hasta la temperatura de 200 °C. La conversión del catalizador Au-Cu/TiO₂ fue del 25 % a 300 °C por debajo de la presentada por el catalizador Au/TiO₂, la cual fue del 41 %. Si recordamos, en el espectro DRIFTS de la muestra bimetálica Au-Cu/TiO₂ (Fig. 5.48) se presentaba una banda más ancha, diferente a la de las muestras monometálicas. Esto pudiera estar

asociado con la formación de partículas bimetalicas, lo cual podría explicar que su actividad sea mayor que la del catalizador monometálico de Au desde temperatura ambiente y hasta 200 °C. Además de que el diámetro de partícula que presenta el catalizador de Au-Cu/TiO₂ es pequeño, de 2.5 nm.

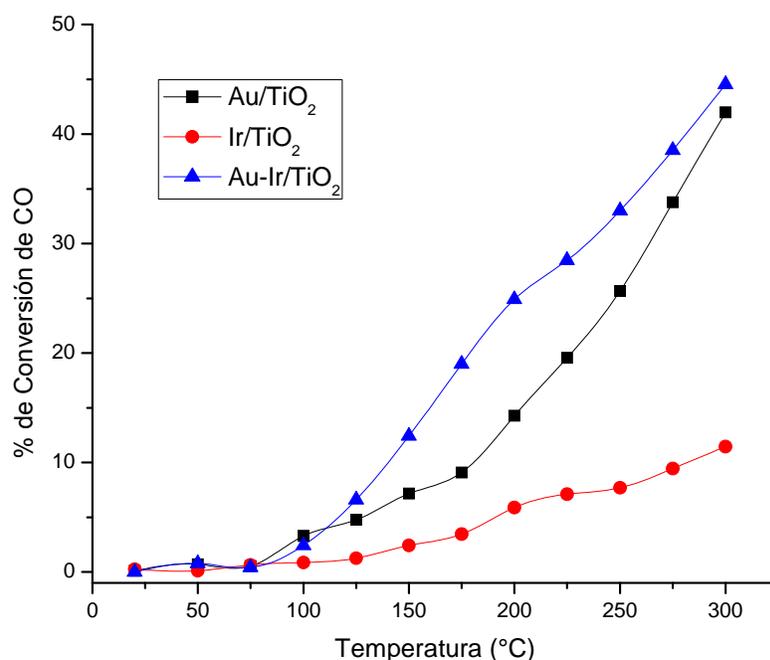


Figura 5.65 Catalizador bimetalico Au-Ir depositados en TiO₂ en la reacción de WGS reducido a 300 °C.

En la Fig. 5.65 se muestran los resultados de la muestra bimetalica Au-Ir/TiO₂ donde se observa que hasta 100 °C la actividad del catalizador monometálico de Au y la del catalizador Au-Ir/TiO₂ son prácticamente iguales y después de esta temperatura el catalizador bimetalico es más activo que el catalizador Au/TiO₂. En la muestra bimetalica se observa un claro efecto sinérgico, es decir la combinación de ambos metales presenta una actividad superior que la de cada uno de los componentes

individuales. Cabe recordar que las nanopartículas bimetálicas presentan un diámetro promedio de partícula de 2.4 nm.

En la Fig. 5.66 se comparan los tres catalizadores soportados sobre TiO_2 y reducidos en H_2 que presentaron el mejor desempeño (Au/TiO_2 , $\text{Au-Cu}/\text{TiO}_2$ y $\text{Au-Ir}/\text{TiO}_2$) en la reacción de desplazamiento del gas de agua. En los tres casos los metales que componen al catalizador se encuentran es su estado metálico, lo cual es corroborado por los resultados de TPR; y los diámetros promedio de las nanopartículas están entre 2.3 y 2.5 nm. A bajas temperaturas (menores a $125\text{ }^\circ\text{C}$) el catalizador que presenta la mejor conversión es el $\text{Au-Cu}/\text{TiO}_2$ y por arriba de $150\text{ }^\circ\text{C}$ sobresale el comportamiento del catalizador bimetálico de $\text{Au-Ir}/\text{TiO}_2$; por lo tanto en el caso en el que se utiliza TiO_2 como soporte y los catalizadores son activados en hidrógeno se observan efectos sinérgicos en las combinaciones Au-Ir y Au-Cu .

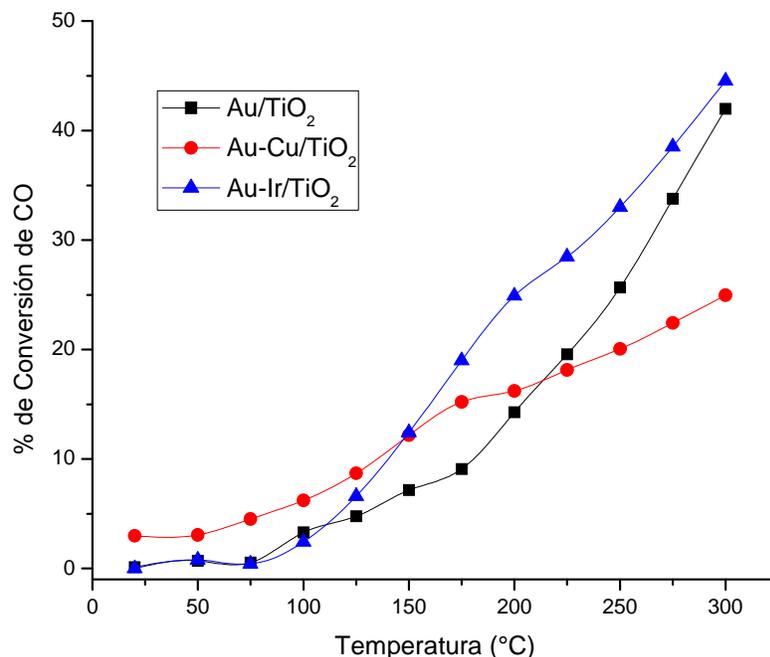


Figura 5.66 Catalizador de Au, Au-Cu y Au-Ir depositados en TiO_2 en la reacción de WGS reducidos a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

5.7.4. Catalizadores soportados en CeO_2 tratados térmicamente con H_2 (reducción)

Los catalizadores monometálicos soportados en CeO_2 reducidos se presentan en la Fig. 5.67, donde se observa que a temperaturas menores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ el catalizador Au/CeO_2 presenta la mayor conversión, pero después de esta temperatura el catalizador Cu/CeO_2 tiene el mejor desempeño, alcanzando un 33 % de conversión del CO alimentado a $300\text{ }^\circ\text{C}$. El catalizador de Ir/CeO_2 también presentó una mayor actividad que el catalizador Au/CeO_2 a partir de $250\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzando la misma conversión que el catalizador Cu/CeO_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$. El catalizador de Ag/CeO_2 no presentó conversión de CO en todo el rango de temperatura estudiado. Los catalizadores monometálicos de Au, Cu e Ir presentaron la banda de adsorción de CO (Fig. 5.50); pero tamaños promedio de partícula muy diferentes, 2.5 nm para el de Au y de 6.6 nm para el de Cu (Tabla 4.4).

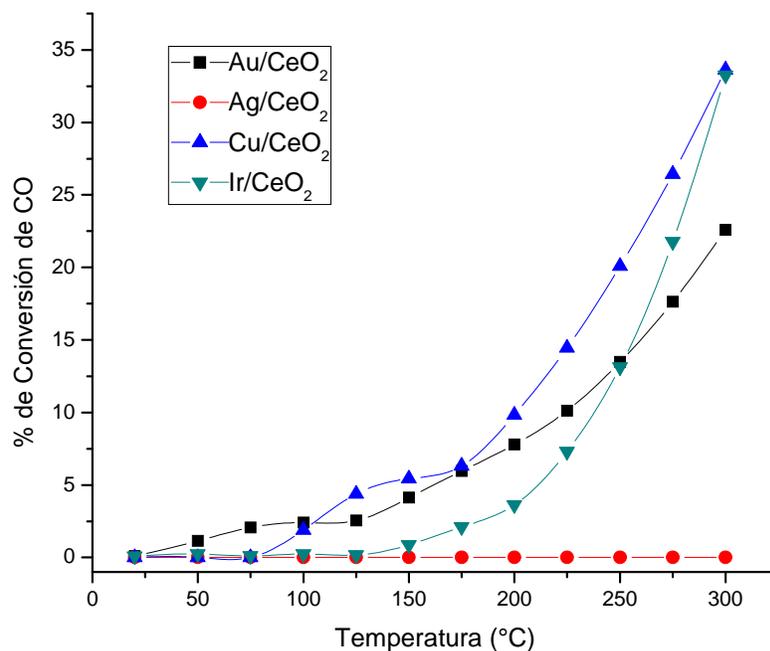


Figura 5.67 Catalizadores monometálicos depositados en CeO_2 en la reacción de WGS reducidos a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

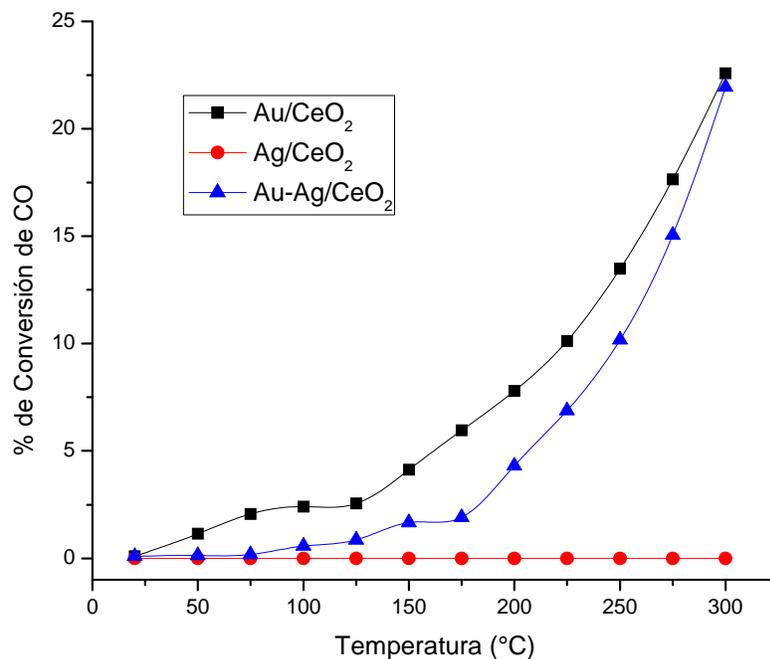


Figura 5.68 Catalizador bimetalico de Au-Ag depositados en CeO₂ en la reacción de WGS reducido a 300 °C.

En la Fig. 5.68 se presenta los resultados de conversión del catalizador bimetalico Au-Ag, donde se observa que su desempeño es menor al catalizador monometalico de oro. A 300 °C alcanza una conversión del 22 %, similar a la del catalizador monometalico de oro. En las caracterizaciones realizadas a temperatura ambiente por DRIFTS la muestra bimetalica no presentó banda de adsorción de CO (Fig. 5.51), y en espectroscopia de UV-Vis se presentó una mayor intensidad el plasmón de Ag (Fig. 5.14). Estas dos evidencias experimentales indican que la plata se encuentra mayoritariamente en la superficie de las partículas lo cual pudiera explicar la nula conversión que presenta este catalizador a bajas temperaturas. El diámetro promedio de partícula fue de 3.6 nm mayor que la del monometalico de oro (2.5 nm) pero menor a la del monometalico de Ag (5.9 nm).

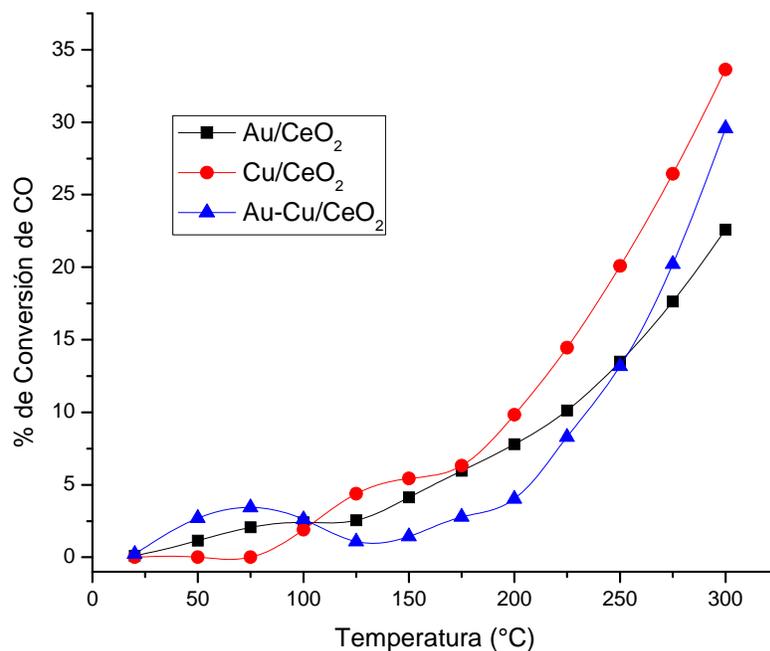


Figura 5.69 Catalizador bimetalico de Au-Cu depositados en CeO₂ en la reacción de WGS reducido a 300 °C.

El catalizador bimetalico Au-Cu/CeO₂ (Fig. 5.69) presenta una mejor actividad que el monometalico de Cu por debajo de 100 °C y similar a la del monometalico con oro. Después de 100 °C es mayor la conversión que presentan los catalizadores monometalicos (Au y Cu), pero después de 250 °C el catalizador Au-Cu supera al catalizador Au/CeO₂. El diámetro promedio que presentan las nanopartículas en el catalizador Au-Cu/CeO₂ es de 4 nm. En el espectro de UV-Vis si presenta los plasmones de los dos metales (Fig. 5.15) y en la caracterización por DRIFTS el catalizador Au-Cu presenta una adsorción mayor que la de los catalizadores monometalicos (Fig. 5.52). Esta mayor adsorción de CO podría explicar el mejor desempeño del catalizador bimetalico a temperaturas bajas.

Para el catalizador bimetalico Au-Ir/CeO₂ se obtuvieron los resultados que se presentan la Fig. 5.70, en la que se puede observar que por debajo de 125°C presenta una conversión muy parecida a la del catalizador monometálico Au/CeO₂; pero a partir de la temperatura señalada, el catalizador Au-Ir/CeO₂ presenta una conversión mucho mayor que la del Au monometálico, cabe hacer notar que también en esta temperatura el catalizador de Ir/CeO₂ comienza a ser reactivo; por lo tanto se aprecia claramente el efecto sinérgico debido a la combinación de los metales (probablemente en forma de una aleación) por efecto del tratamiento térmico de reducción.

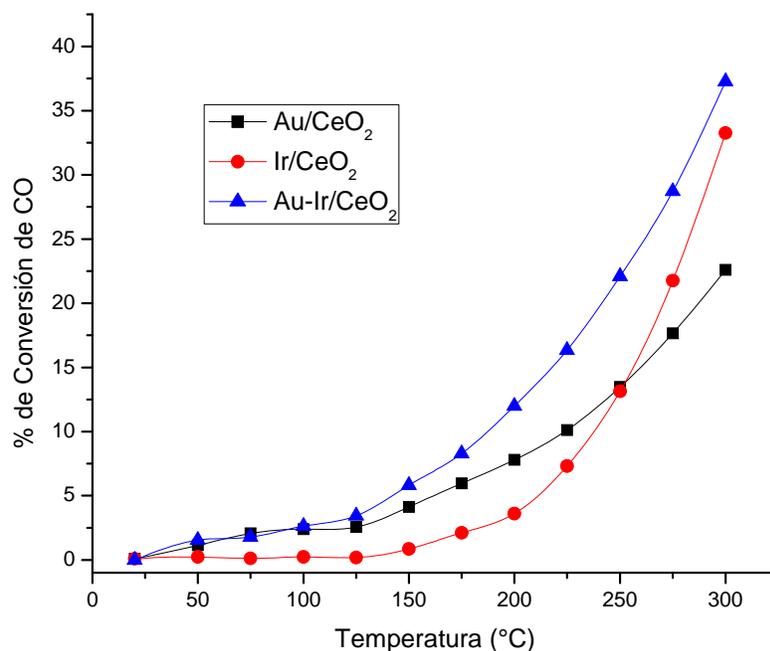


Figura 5.70 Catalizador bimetalico de Au-Ir depositados en CeO₂ en la reacción de WGS reducido a 300 °C.

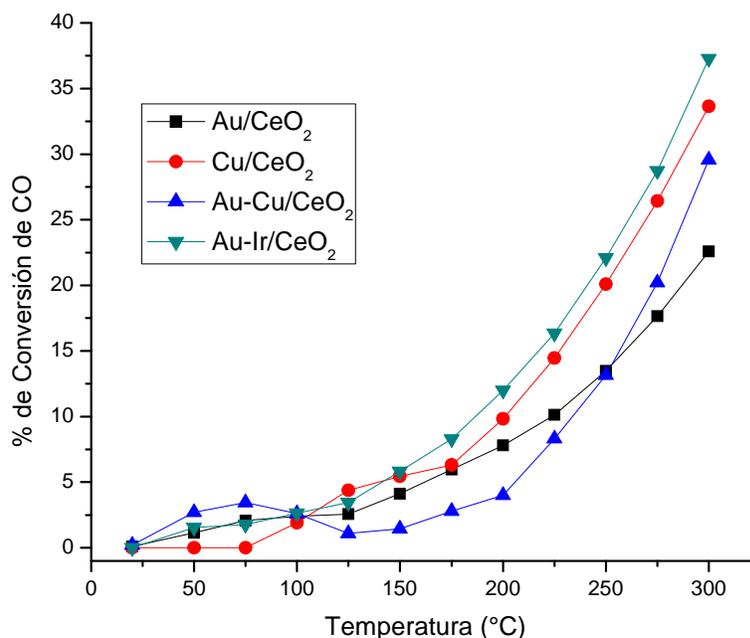


Figura 5.71 Catalizadores preparados con Cu, Au-Cu y Au-Ir depositados en CeO₂ en la reacción de WGS reducido a 300°C.

En la Fig. 5.71 se presentan los catalizadores que tuvieron un mejor desempeño durante esta serie de experimentos. A temperaturas menores a 100 °C el catalizador bimetalico Au-Cu es el que presenta la mejor actividad; pero después de 150 °C el catalizador de Au-Ir presenta una mayor actividad, seguido de cerca por el monometálico con cobre, a manera de comparación se presenta también el catalizador monometálico de Au. Por lo tanto, cuando se utiliza CeO₂ como soporte y los catalizadores son activados en H₂, se observan efectos sinérgicos en las combinaciones Au-Cu (a bajas temperaturas) y Au-Ir (a altas temperaturas); cabe mencionar que también el catalizador monometálico de Cu presenta una buena actividad a altas temperaturas.

A manera de resumen y con el objeto de tener una mejor visión de la actividad de los catalizadores estudiados en este trabajo, a continuación se comparan grupalmente los

catalizadores que presentaron un mejor desempeño en la reacción de desplazamiento del gas de agua, en función del soporte y del tratamiento térmico utilizado para activar los catalizadores.

5.7.5. Catalizadores soportados en TiO_2

En la Fig. 5.72 se comparan los catalizadores que presentaron un mejor desempeño en la reacción de desplazamiento del gas de agua soportados en TiO_2 con los dos métodos de tratamiento térmico (calcinao y reducidos). A bajas temperaturas destacan los catalizadores de Au monometálico calcinado y el bimetálico Au-Cu reducido, este último presentando actividad desde temperatura ambiente. Y a temperaturas mayores a 150 °C el catalizador bimetálico Au-Ir reducido es el que presenta la mayor conversión de CO alimentado.

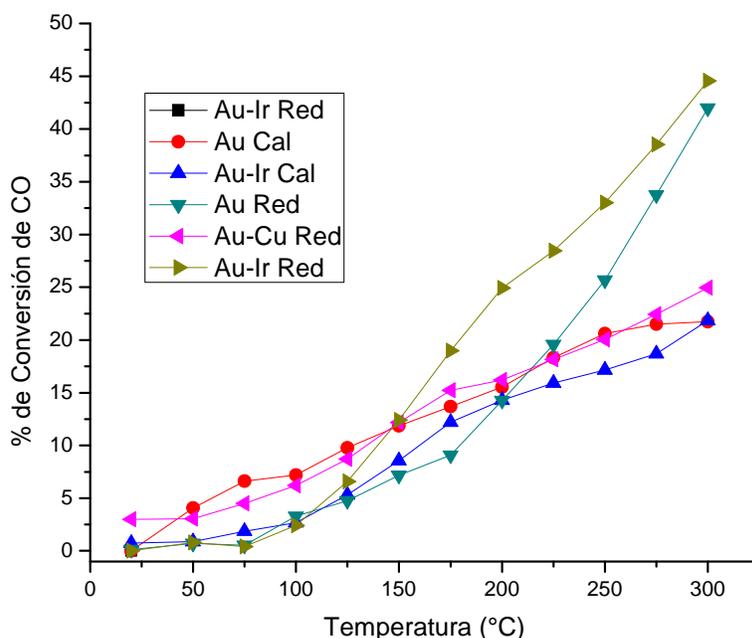


Figura 5.72 Catalizadores sobre TiO_2 en la reacción de WGS con diferentes tratamientos térmicos (cal = calcinado y red = reducido) a 300 °C.

5.7.6. Catalizadores soportados en CeO₂

Los catalizadores soportados en CeO₂ y que obtuvieron las mejores conversiones en ambos tratamientos térmicos se comparan en la Fig. 5.73. Se observa que a bajas temperaturas el catalizador bimetalico de Au-Ir calcinado presenta la mejor conversión; mientras que a temperaturas mayores a 150 °C el catalizador monometálico de Au calcinado es que presenta la mejor actividad. Por lo tanto cuando se utiliza el CeO₂ como soporte los mejores resultados se obtienen con una activación con aire (calcinación).

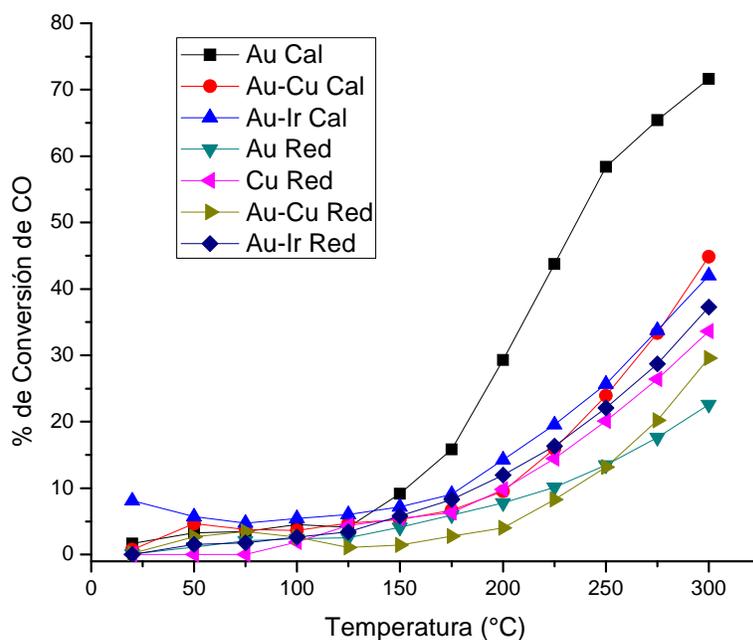


Figura 5.73 Catalizadores sobre CeO₂ en la reacción de WGS con diferentes tratamientos térmicos (cal = calcinado y red = reducido) a 300 °C.

5.7.7. Catalizadores tratados térmicamente en aire (calcinados) a 300 °C soportados en ambos soportes

En la Fig. 5.74 se presentan algunos de los catalizadores que fueron tratados térmicamente con aire a 300 °C. A temperatura ambiente destaca la actividad que presenta el catalizador Au-Ir/CeO₂, mientras que a temperaturas mayores a 175 °C el catalizador monometálico Au/CeO₂ presenta la mayor conversión, cabe mencionar que este catalizador es el que presentó la mejor actividad de todos los catalizadores probados en este trabajo.

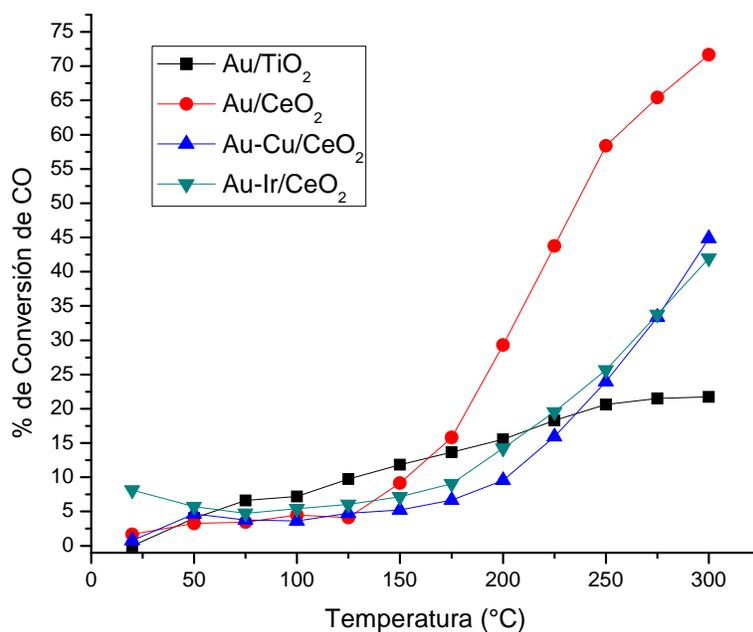


Figura 5.74 Catalizadores en la reacción de WGS calcinados a 300 °C.

5.7.8. Catalizadores tratados térmicamente en H₂ (reducidos) a 300 °C soportados en ambos soportes

Los catalizadores que fueron tratados térmicamente en H₂ se presentan en la Fig. 5.75, donde se observa que el catalizador de Au-Cu/TiO₂ presenta la mejor actividad a temperaturas bajas con conversión desde temperatura ambiente. Mientras que a temperaturas mayores de 150 °C el catalizador Au-Ir/TiO₂ es el que presenta la mejor conversión de CO alimentado. En este caso se puede concluir que cuando la activación de los catalizadores se realizó con H₂ los mejores resultados se obtuvieron cuando se utilizó el TiO₂ como soporte.

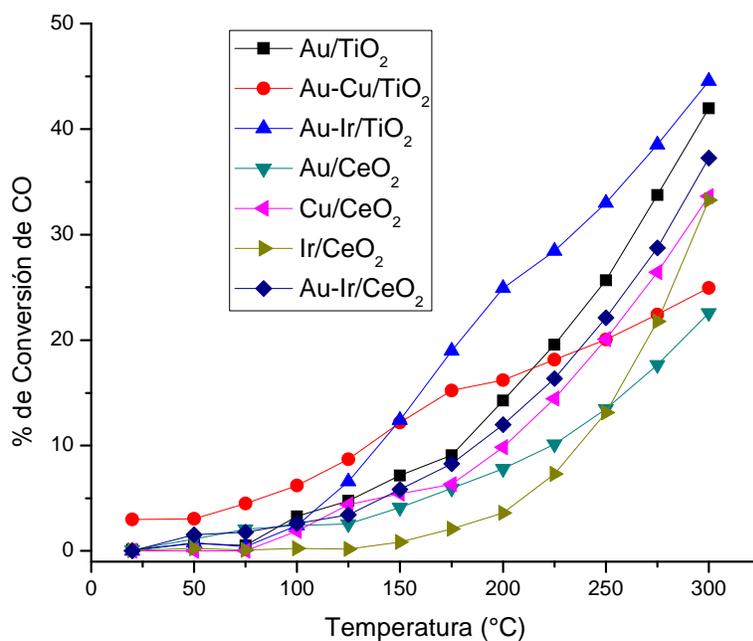


Figura 5.75 Catalizadores en la reacción de WGS reducidos a 300 °C.

6. DISCUSIÓN GENERAL

Con el método de depósito precipitación, se logra el depósito total (2%) de los metales, Au, Ag, Cu e Ir; sobre óxidos como el TiO_2 y el CeO_2 , con excepción del catalizador de Ag sobre CeO_2 en el que solo se depositó aproximadamente el 65 % del metal. Así, se confirma que el DPU es un buen método para el depósito de Au, de Cu y de Ir sobre TiO_2 y CeO_2 , mientras que el método DPN es efectivo para el depósito de Ag sobre el TiO_2 , mientras que en el caso del CeO_2 el depósito solo es parcial.

En los catalizadores bimetálicos soportados sobre TiO_2 el porcentaje de depósito de ambos metales también fue igual al teórico (2 %), mientras que para el CeO_2 fue ligeramente menor en alguno de los metales, como el Ag en el catalizador Au-Ag y el Au en el Au-Cu; y en ambos metales en el catalizador de Au-Ir.

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) confirma que a la temperatura de tratamiento térmico en hidrógeno (300 °C) los metales ya han sido reducidos; tanto en el caso de los catalizadores bimetálicos como en el de los monometálicos.

Los catalizadores monometálicos de Au soportados en ambos soportes y activados tanto en calcinación como en reducción presentaron actividad catalítica en la reacción de desplazamiento del gas de agua, lo cual concuerda con los resultados de DRIFTS donde se observa la banda característica de adsorción de CO en los sitios de baja coordinación de las nanopartículas de oro. Esto hace suponer que la fuerza de adsorción es la necesaria para permitir al CO reaccionar con el agua. Los sitios de baja coordinación en las nanopartículas de oro se presentan en mayor número cuando el tamaño promedio de partícula es pequeño, como en el caso de nuestros catalizadores, en los que el oro se depositó en forma de partículas de 2.3 nm cuando es soportado en TiO_2 y 2.5 nm cuando es soportado sobre CeO_2 .

Los catalizadores monometálicos de Ag no presentaron ninguna banda de adsorción de CO y como consecuencia no presentaron actividad catalítica, con ninguno de los soportes y con ninguno de los tratamientos térmicos utilizados. En el caso de los

catalizadores bimetálicos Au-Ag la actividad catalítica fue menor que la presentada por el catalizador monometálico de Au, lo que puede ser explicado por los resultados DRIFTS, los que mostraron que dichos catalizadores no presentan adsorción de CO. Esto podría indicar que la Ag quedo en la superficie de la partícula mientras que el Au en el interior de las mismas, lo cual es comprobado por los resultado de espectroscopía UV-Vis, donde la banda del plamón de Ag es la de mayor intensidad en el caso de los catalizadores bimetálicos en ambos soportes (TiO_2 y CeO_2).

El catalizador monometálico de Cu cuando fue depositado sobre TiO_2 y calcinado no presentó banda de adsorción de CO, lo cual explica su nula actividad a bajas temperaturas. En cambio cuando fue reducido, utilizando cualquiera de los dos soportes, presentó una banda muy intensa de adsorción de CO, aparentemente esta fuerte adsorción de CO dificultó el ciclo de reacción. Los catalizadores bimetálicos de Au-Cu calcinados y soportados en TiO_2 y CeO_2 presentaron una actividad parecida a la del monometálico de Cu calcinado, lo cual pudiera deberse a que existe una capa de óxido de cobre cubriendo las nanopartículas de oro. Cuando los catalizadores son tratados térmicamente en H_2 y depositados en ambos soportes presentan actividad desde bajas temperaturas y mayor que la de sus respectivos monometálicos, lo cual podría deberse a la formación de nuevos sitios activos debido a la combinación de ambos metales. Esto está sustentado por los resultados obtenidos por DRIFTS; donde las bandas de adsorción de CO en los catalizadores bimetálicos son diferentes a las presentadas por los monometálicos.

Cuando los catalizadores monometálicos de Ir fueron calcinados y depositados sobre TiO_2 y CeO_2 presentaron actividad catalítica desde bajas temperaturas. En cambio cuando fueron reducidos fueron activos a temperaturas cercanas a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Para los catalizadores bimetálicos de Au-Ir tratados térmicamente en aire y depositados en TiO_2 la actividad presentada a temperaturas bajas fue menor que la de sus respectivos monometálicos, lo cual concuerda con las bandas de adsorción de CO débiles presentadas en DRIFTS; con el mismo tratamiento y depositadas sobre CeO_2 la actividad es muy parecida a la presentada por el monometálico de Ir, lo cual hace suponer que en las partículas bimetálicas formada, el Ir se encuentra en la superficie de la partícula. Cuando los catalizadores depositados en TiO_2 y CeO_2 fueron reducidos

presentaron una actividad catalítica superior a la de cualquiera de los dos metales por separado (efecto sinérgico), probablemente debido a la formación de una aleación por efecto del tratamiento térmico de reducción.

7. CONCLUSIONES

1. El método de depósito precipitación con urea es adecuado para preparar catalizadores monometálicos y bimetálicos de nanopartículas de Au, Cu e Ir; ya que se logran obtener pequeñas partículas metálicas soportadas con diámetros promedio entre 2 a 5 nm, además de que se logra el depósito completo de los mismos sobre los soportes estudiados.
2. En el caso de la plata el método de depósito precipitación con urea no es adecuado, ya que la plata al combinarse con los productos de descomposición de la urea no forma un precipitado en el rango de los pH de trabajo. Por esta razón, para la preparación de los catalizadores tanto monometálicos como bimetálicos de plata se utilizó el depósito precipitación con NaOH.
3. En todas las combinaciones bimetálicas se lograron obtener altas dispersiones de los metales en la superficie de los soportes (TiO_2 y CeO_2), además de que cuando dichos catalizadores bimetálicos son tratados en hidrógeno a $300\text{ }^\circ\text{C}$ los metales se encuentran en su forma reducida.
4. Las combinaciones bimetálicas Au-Cu y Au-Ir tratadas en hidrógeno presentaron efectos sinérgicos en la reacción de desplazamiento del gas de agua, debido a la probable formación de aleaciones o de estructuras *core-shell*. De acuerdo con los resultados obtenidos en DRIFTS, las estructuras bimetálicas obtenidas modificaron la fuerza de la adsorción del CO sobre los sitios activos del catalizador, lo que permitió una mayor actividad comparada con la de los catalizadores monometálicos. El catalizador Au-Ag no presentó efectos sinérgicos en la actividad hacia la reacción de desplazamiento del gas de agua, debido a que la plata, que aparentemente quedó en la superficie de las partículas bimetálicas, no adsorbe el CO.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.* 115 (1989) 301-309.
- [2] A. Ueda, and M. Haruta, *Gold Bull* (1999) 3-11.
- [3] B.S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura, and M. Haruta, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 137-148.
- [4] G.K. Bethke, and H.H. Kung, *Appl. Catal. A* 194-195 (2000) 43-53.
- [5] R.J.H. Grisel, P.J. Kooyman, and B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 191 (2000) 430-437.
- [6] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, and A. Andreev, *J. Catal.* 158 (1996) 354-355.
- [7] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, and R. Giovanoli, *Appl. Catal. A* 134 (1996) 275-283.
- [8] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C.R. Henry, and C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357-367.
- [9] M. Valden, X. Lai, and D.W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647-1650.
- [10] M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153-166.
- [11] M. Haruta, *CATTECH* 6 (2002) 102-115.
- [12] M. Mavrikakis, P. Stoltze, and J.K. Noskov, *Catal. Lett.* 64 (2000) 101-106.
- [13] G.C. Bond, C. Louis, and D.T. Thompson, *Catalysis by Gold. Catalytic Science Series Vol. 6*, Imperial College Press, 2007.
- [14] M. Haruta, and M. Daté, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 427-437.
- [15] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, and C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634-7642.
- [16] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, and M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227-235.
- [17] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, and Y. Nakahara, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1991) 695-704.
- [18] W.H.R. Shaw, and J.J. Bordeaux, *JACS* 77 (1955) 4729.
- [19] R. Zanella, L. Delannoy, and C. Louis, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 67-72.
- [20] R. Zanella, and C. Louis, *Catal. Today* 107-108 (2005) 768-777.
- [21] T. Giroux, S. Hwang, Y. Liu, W. Ruettinger, and L. Shore, *Appl. Catal. B. Environ.* 56 (2005) 95-110.
- [22] R.J. Farrauto, *Appl. Catal. B. Environ.* 56 (2005) 33-37.
- [23] F. Joensen, and J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Power Sources* 105 (2002) 195-201.
- [24] D.L. Trimm, *Appl. Catal. A* 296 (2005) 1-11.
- [25] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B. Environ.* 56 (2005) 57-68.
- [26] H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, and M. Haruta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1997) 271-272.
- [27] P. Liu, and J.A. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 164705.
- [28] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, and J.M. Saniger, *J. Mol. Catal. A* 278 (2007) 200-208.
- [29] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439-520.
- [30] Y. Li, Q. Fu, and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B. Environ.* 27 (2000) 179-191.
- [31] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, and D. Andreeva, *Appl. Catal. A* 298 (2006) 127-143.
- [32] G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis. Handbook of Heterogeneous Catalysis 4*, Wiley-VCH, 1997.
- [33] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilievaa, and I. V., *Catal. Today* 75 (2002) 169-175.
- [34] H. Ramírez, A. Gómez-Cortés, P. Santiago, J.M. Saniger, G. Díaz, and R. Zanella, *Sometido* (2009).

- [35] A. Erdohelyi, K. Fodor, and G. Suru, *Appl. Catal. A* 139 (1996) 131-147.
- [36] Y. Sato, Y. Soma, T. Miyao, and S. Naito, *Appl. Catal. A* 304 (2006) 78-85.
- [37] S. Pande, S.K. Ghosh, S. Praharaj, S. Panigrahi, S. Basu, S. Jana, A. Pal, T. Tsukuda, and T. Pal, *J. Phys Chem. C* 111 (2007).
- [38] W. Li, and H. Cheng, *J. Alloys Comp.* 448 (2008) 287-292.
- [39] L.D.L. Pereira. 2008. Síntesis de nanopartículas bimetálicas basadas en oro como catalizadores en oxidación de CO. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan C-1 UNAM.
- [40] C. Rhodes, G.J. Hutchings, and A.M. Ward, *Catal. Today* 23 (1995) 43-58.
- [41] G. Jacobs, S. Ricote, U.M. Graham, P.M. Patterson, and B.H. Davis, *Catal. Today* 106 (2005) 259-264.
- [42] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Monzoli, and D. Andreeva, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 385-397.
- [43] Q. Fu, H. Saltsburg, and M.F. Stephanopoulos, *Science* 301 (2003) 935-938.
- [44] A. Karpenko, R. Leppelt, V. Plzak, and R.J. Behm, *J. Catal.* 252 (2007) 231-242.
- [45] E. Mireles. 2006. Síntesis y Caracterización: Oro sobre Nanotubos de Carbono y Plata sobre Oxido de Titanio. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan C-1 UNAM.
- [46] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, h.E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, and J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 1992.
- [47] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, and G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* 107 (2002) 668-677.
- [48] F. Mariño, B. Schönbrod, M. Moreno, M. Jobbágy, G. Baronetti, and M. Laborde, *Catal. Today* 133 (2008) 735-742.
- [49] J. Jia, J. Zhou, C. Zhang, Z. Yuan, S. Wang, L. Cao, and S. Wang, *Appl. Catal. A* 341 (2008) 1-7.
- [50] S.-M. Zhang, W.-P. Huang, X.-H. Qiu, B.-Q. Li, X.-C. Zheng, and S.-H. Wu, *Catal. Lett.* 80 (2002) 41-46.
- [51] M. Torres-Cisneros, C. Velásquez-Ordóñez, J. Sánchez-Mondragón, A. Campero, O.G. Ibarra-Manzano, D.A. May-Arrijoja, H. Plascencia-Mora, A. Espinoza-Calderón, and I. Sukhoivanov, *Microelectronics Journal* (In Press).
- [52] P.K. Khanna, S. Gaikwad, P.V. Adhyapak, N. Singh, and R. Marimuthu, *Materials Lett.* 61 (2007) 4711-4714.
- [53] H. Klimev, K. Fajerweg, K. Chakarova, L. Delannoy, C. Louis, and K. Hadjiivanov, *J Mater Sci* 42 (2007) 3299-3306.
- [54] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, and T. Tabakova, *J. Catal.* 188 (1999) 176-185.
- [55] C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.L. Cooksy, and A.M. Efstathiou, *Surf. Sci.* 602 (2008) 1858-1862.