



**POSGRADUO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

**“Preparación de nanopartículas  
bimetálicas Au-Ag soportadas en TiO<sub>2</sub> y  
CeO<sub>2</sub> como catalizadores para la reacción  
de oxidación de CO”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

P R E S E N T A :

**I.Q. ANTONIO AGUILAR TAPIA**

TUTOR: Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**Dedicatorias.**

A mis padres Carlos Aguilar Melgoza y Candelaria Tapia Aguilar, por todo el cariño, comprensión y por todo el apoyo incondicional durante toda mi vida y en esta etapa de mi formación y a quienes jamás encontraré la forma de agradecer todo su esfuerzo y sacrificios, es por eso que quiero que sientan este triunfo como suyo pues gracias a sus enseñanzas he llegado a ser la persona que soy. Gracias por todo lo que me han dado.

A Javi por ser mi compañero incondicional, mi mejor amigo, mi cómplice, pero sobre todo por ser mí hermano, gracias por estar conmigo en todo momento y por compartir conmigo tantos momentos divertidos. Gracias Nano.

Por ser mi familia, mi respaldo, mi apoyo, mis ganas de salir adelante, los amo.

## **Agradecimientos.**

A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por darme la gran oportunidad y confianza de trabajar en este proyecto, por su apoyo incondicional y tiempo dedicado a lo largo del proyecto. Gracias profesor por todas las facilidades para el desarrollo de este proyecto. Es un honor trabajar con usted ya que además de ser un gran investigador es una excelente persona.

Al CONACYT por el apoyo recibido para realizar mis estudios de maestría.

A los proyectos:

- IN108310 (DGAPA-UNAM).
- IMPULSA01, PUNTA (CIC, UNAM).
- CONACYT Ciencia básica (55154)
- Proyecto de cooperación bilateral México – Francia (CONACYT-CNRS) I011/180/08.
- Al sincrotrón SOLEIL en la línea SAMBA, por las facilidades otorgadas para realizar la caracterización de los catalizadores.

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

A los técnicos: Roberto Hernández del laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Física (UNAM) Adriana Tejeda por los estudios de Difracción de Rayos X del IIM-UNAM y a Iván Puente de la Facultad de Química.

## Contenido

<b>1. Introducción y antecedentes</b> .....	1
1.1 Catálisis.....	1
1.2 Catálisis con oro. ....	5
1.3 Método de preparación.....	6
1.4 Efecto del tipo de soporte. ....	10
1.5 Influencia de las partículas de oro sobre el soporte. ....	16
1.6 Catalizadores bimetálicos Au-Ag.....	17
1.7 Mecanismo de reacción en catalizadores bimetálicos Au-Ag.....	19
<b>2. Objetivos</b> .....	23
<b>3. Metodología experimental.</b> ....	24
3.1 Preparación de los catalizadores.....	24
3.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	30
3.3 Análisis elemental.....	31
3.4 Espectroscopía UV-Vis.....	33
3.5 Difracción de rayos X.....	35
3.6 X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES). ....	36
3.7 Pruebas catalíticas.....	40
3.8 Pruebas de desactivación.....	41
<b>4. Resultados y discusión.</b> .....	43
4.1 Preparación de catalizadores bimetálicos.....	43
4.2 Análisis elemental.....	44
4.3 Difracción de rayos X.....	46
4.4 Pruebas de actividad en la reacción de oxidación de CO. ....	48
4.5 Pruebas de desactivación.....	54
4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	56
4.7 Espectroscopía UV-VIS.....	69
4.8 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES). ....	73
<b>5. Conclusiones</b> .....	82
<b>6. Referencias</b> .....	85
<b>Anexo</b> .....	89

Hasta hace algunos años el oro había sido considerado como un metal poco reactivo, por lo que sus aplicaciones en catálisis habían sido muy escasas. Luego del descubrimiento a finales de los 80's que el oro depositado sobre un óxido metálico, preferentemente sobre un óxido de la primera serie de transición, en forma de partículas muy pequeñas ( $< 5$  nm) podía ser un catalizador muy activo en oxidación de CO a bajas temperaturas (temperatura ambiente e inferiores, 200 K).

El problema de los catalizadores basados en oro en la reacción de oxidación de CO es que no son estables y que se desactivan durante la reacción, es decir pierden su actividad. Para tratar de evitar este problema de estabilidad se propone agregar un segundo metal que pueda formar una aleación con el oro y que posea una mayor afinidad con el  $O_2$  que el oro. Esto es, tener átomos diferentes de metales unidos íntimamente, en donde el  $O_2$  activado pueda reaccionar fácilmente con el CO activado para producir el  $CO_2$ . La combinación de la plata con el oro en el seno de una partícula, puede generar efectos geométricos, lo que puede también tener un efecto importante sobre la actividad catalítica. Por lo tanto, combinar oro y plata, puede ser una buena alternativa para obtener un catalizador con una mayor actividad y durabilidad en la oxidación de CO.

En el presente trabajo se estudió el efecto de agregar plata a catalizadores de oro soportados en  $TiO_2$  y  $CeO_2$ . Se estudió la variación de la relación de los dos metales, la temperatura final del tratamiento térmico y la atmosfera en la que se realiza dicho tratamiento. La caracterización de los catalizadores se realizó por microscopía electrónica en el modo de alta resolución y contraste Z, por difracción de rayos X, UV-vis y XANES. Las pruebas catalíticas

muestran que la actividad varía con la relación Au/Ag, con la temperatura de tratamiento térmico y con la atmosfera utilizada. Optimizando estos tres parámetros se encontraron efectos sinérgicos en la actividad de los catalizadores bimetalicos Au-Ag hacia la reacción de oxidación de CO. La caracterización por HRTEM muestra la formación de nanopartículas (2-5 nm) lo que contribuye a aumentar la eficiencia de los catalizadores. Los resultados obtenidos en XANES muestran la variación del estado de oxidación de los metales en función de la temperatura de tratamiento térmico, presentándose diferencias entre los catalizadores monometálicos y los bimetalicos, lo que indicaría la interacción de los dos metales en estos últimos.

El método de depósito precipitación es adecuado para preparar catalizadores bimetalicos Au-Ag soportados en óxidos reducibles, como el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{CeO}_2$ , ya que permite depositar partículas metálicas muy pequeñas (2-5 nm) en dichos soportes. La optimización de los parámetros de preparación mostró que para el sistema Au-Ag/ $\text{TiO}_2$  la relación óptima Au:Ag se encuentra a bajas cargas de plata, aproximadamente 5:1, además de que temperaturas altas de reducción en hidrógeno generan catalizadores más activos. Además, se presentan efectos sinérgicos importantes al combinar el Au y el Ag como fases activas del catalizador, ya que presentan actividades superiores a las del oro o la plata monometálicos. Se observaron diferencias importantes en la temperatura de reducción del oro y de la plata, en las muestras monometálicas (Au/ $\text{TiO}_2$  y Au/ $\text{CeO}_2$ ) respecto a las observadas en la muestra bimetalica (Au-Ag/ $\text{TiO}_2$ ), lo que indica que debe existir una interacción entre el oro y la plata en el catalizador

bimetálico, muy posiblemente en forma de una aleación, lo que modifica su temperatura de reducción y sobre todo su actividad catalítica y su estabilidad.

En el caso del sistema Au-Ag/CeO<sub>2</sub> se mostró que la relación atómica 5:1 también generó uno de los catalizadores más activos, pero a diferencia del sistema Au-Ag/TiO<sub>2</sub>, la temperatura óptima de tratamiento térmico en hidrógeno se encuentra en 350 °C. En todos los casos el sistema Au-Ag/TiO<sub>2</sub> fue más activo que el sistema Au-Ag/CeO<sub>2</sub>.



## **1. Introducción y antecedentes.**

### **1.1 Catálisis.**

La catálisis es una rama de la cinética química que estudia el efecto acelerador y/o orientador de una sustancia química (catalizador) en un medio de reacción. La catálisis es el fenómeno en el cual una o varias sustancias incrementan la velocidad de reacción química sin aparecer en coeficientes estequiométricos de la misma y es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química.

Por su propia naturaleza la catálisis está íntimamente relacionada con múltiples aspectos de las llamadas ciencias básicas, por ejemplo, en fisicoquímica es vital el estudio de la energía de superficies y los mecanismos de adsorción, la teoría de velocidades de reacciones químicas, el estudio de energías de activación y las múltiples técnicas espectroscópicas disponibles para la observación de fenómenos físico-químicos, como son la espectroscopía UV-Vis, el infrarrojo, resonancia paramagnética electrónica y resonancia magnética nuclear. En sus aspectos más físicos la catálisis está íntimamente relacionada con varias ramas de la física del estado sólido. El estudio de la estructura de superficies sólidas se puede hacer mediante rayos X y microscopía electrónica. También es importante el uso de las propiedades eléctricas y ópticas para correlacionar las características del sólido, por ejemplo, metal, aislante o semiconductor, con sus propiedades como agente catalizador en procesos como hidrogenación, oxidación, polimerización, etc.<sup>[1]</sup>

En función del medio reaccionante y del catalizador, la catálisis se divide en tres tipos: homogénea, heterogénea y enzimática. Entre ellas, la más utilizada en los procesos industriales es la catálisis heterogénea. A continuación se muestra más detalladamente este tipo de catálisis pues es de nuestro interés.

- **Catálisis heterogénea.**

En catálisis heterogénea, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

En la catálisis heterogénea, el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Como la reacción química se lleva a cabo en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La *fase activa*, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, o puede ser muy sensible a la temperatura, por lo cual se requiere de un *soporte* para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.

Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy altos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas.

El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad.

Los catalizadores óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por estructura o por su enlace con el oxígeno. Aquellos que son de estructura iónica en los cuales los átomos de oxígeno son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de oxidación parcial; en general la movilidad de los átomos de oxígeno provoca que se formen óxidos no estequiométricos.<sup>[1]</sup>

Los óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) son muy buenos soportes en catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interaccionan con el oxígeno en su superficie.<sup>[2]</sup>

Existe entonces una cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de adsorción.

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor.

La quimisorción ocurre cuando se forma un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones. El grado de intercambio y lo simétrico que sea dependen de los materiales involucrados. La quimisorción es particularmente

importante en la catálisis heterogénea. La adsorción del reactante por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactante y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias

## **1.2 Catálisis con oro.**

El oro, como metal, ha fascinado a la humanidad desde los inicios de la civilización, y como un elemento es parte de las más bellas piezas de arte jamás producidas. Una razón para esta fascinación es por ser un material brillante, bello, además de ser inmutable, es decir, no se corroe en condiciones normales y mantiene su belleza por mucho tiempo. Químicamente, el oro forma pocos compuestos, muchos de ellos inestables a temperaturas relativamente bajas, por lo que por muchos años el oro había sido considerado inerte y poco interesante químicamente.<sup>[3]</sup>

Hasta hace algunos años el oro había sido considerado como un metal poco reactivo, por lo que sus aplicaciones en catálisis habían sido muy escasas.<sup>[3-9]</sup> Luego del descubrimiento a finales de los 80's que el oro depositado sobre un óxido metálico, preferentemente sobre un óxido de la primera serie de transición (por ejemplo  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), en forma de partículas muy pequeñas ( $< 5 \text{ nm}$ ) podía ser un catalizador muy activo en oxidación de CO a bajas temperaturas (temperatura ambiente e inferiores, 200 K),<sup>[4-10]</sup> en la literatura especializada ha habido un enorme interés por estudiar este tipo de materiales, lo que se refleja en un aumento exponencial, en los últimos años, del número de publicaciones

internacionales relacionadas con el oro nanométrico soportado. La deposición-precipitación y la coprecipitación son mejores métodos que la impregnación y proporcionan el contacto deseado entre el soporte y el metal.<sup>[10]</sup> Dichas publicaciones han reportado, que el oro en forma nanométrica, además de ser activo en la reacción de oxidación de CO,<sup>[4-10]</sup> puede catalizar otras muchas reacciones destacando varias reacciones relacionadas con el abatimiento de la contaminación del aire como la reducción de N<sub>2</sub>O y de NO<sub>x</sub>, la descomposición de ozono y la oxidación completa de hidrocarburos.<sup>[4-10]</sup>

Desde el reporte inicial de Haruta<sup>[4]</sup> sobre la excepcionalmente alta actividad de los catalizadores de oro, se ha realizado un extenso trabajo de investigación tanto teórico como experimental para entender el sorprendente comportamiento en la actividad catalítica de las nanopartículas de oro.<sup>[11-19]</sup> Se ha establecido que el desempeño catalítico de las nanopartículas de oro es sensible al tamaño de partícula, el soporte y el método de preparación.<sup>[20]</sup> En principio, la dependencia tanto del tamaño de partícula y del soporte está relacionada a la adsorción de los reactantes, especialmente a la desactivación del oxígeno. Ya que el oro no adsorbe bien el oxígeno, la elección del soporte puede proveer oxígeno reactivo.

### **1.3 Método de preparación.**

El método depósito —precipitación (DP) se emplea a menudo en la preparación de los catalizadores de oro. Estrictamente hablando, esto implica un proceso por el que el hidróxido o el óxido hidratado se depositan sobre la superficie del soporte, lo que resulta en un aumento gradual del pH de la solución en la cual el soporte es

suspendido. El precipitado puede ser nucleado por la superficie del soporte, y cuando se realiza correctamente, toda la fase activa se une al soporte. Este procedimiento fue desarrollado originalmente por Geus y colaboradores<sup>[21, 22]</sup> para la elaboración de catalizadores soportados en níquel y cobre.

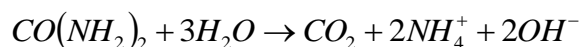
Una preparación típica de éste método es de la siguiente manera,<sup>[23]</sup> después de agregar el soporte a una solución acuosa del precursor metálico, el pH de la suspensión es elevado a un valor entre 7 y 9, por adición de NaOH, y posteriormente calentado entre 70 y 80 °C con agitación por aproximadamente 1 h; después de lo anterior se realizan lavados con agua generalmente a 50 °C para remover la mayor parte del sodio posible, el producto es secado a vacío a 100 °C.

Este mecanismo tiene una fuerte dependencia del pH de la superficie cargada, y la existencia de un pH resultante en una carga neta cero, llamada el punto isoeléctrico PIE o punto de carga cero ZPC. El término PIE (punto isoeléctrico) es ampliamente usado para representar el pH al cual la superficie de un óxido sólido inmerso tiene carga neta cero y el pH resultante en concentraciones equivalentes (eléctricamente) de complejos positivos y negativos.

El término PIES ha sido usado cuando se refiere a los sólidos y PIE cuando se refiere a especies disueltas. Los PIES y el ZPC son iguales por definición.

El método funciona bien con soportes que tienen un ZPC mayor a 5, tales como magnesia, titania (generalmente Degussa P25, 70 % anatasa, 30 % rutilo), alumina, zirconia y ceria.<sup>[5, 24, 25]</sup>

Una variante del método es la depósito-precipitación con urea (DPU). La urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) actúa como una base retardante ya que no hay reacción cuando es disuelto en una suspensión del soporte en la solución acuosa de la sal metálica a temperatura ambiente; la hidrólisis solo ocurre cuando es calentado alrededor de 60 °C de acuerdo a la siguiente ecuación:<sup>[23]</sup>



donde hay una gradual y homogénea liberación de los iones hidroxilo y un incremento en el pH de la solución.

En un primer intento de preparar catalizadores de oro soportados de esta manera,<sup>[26, 27]</sup> el  $\text{HAuCl}_4$  fue agregado a una suspensión del soporte en solución con urea calentado a 80 °C, después se calcinó a 400 °C, se obtuvieron partículas de oro grandes sobre titanía, sílica y alúmina.

En un estudio más extenso<sup>[24, 28]</sup> se encontró que se pueden obtener partículas de oro más pequeñas sobre titanía, alumina y ceria, manteniéndolo a un tiempo de reacción (como mínimo 4 h) mayor a 80 °C. Sin embargo, se encontró que todo el oro en solución (8% p/p) fue depositado sobre los soportes dentro de la primera hora, mientras que el pH de la suspensión se mantuvo ácido (pH ~3). Después de eso las muestras “maduran”, mientras que el pH continua incrementándose, hasta alcanzar después de 4 h un pH de 7. Después de un cuidadoso lavado con agua, se seca a vacío a 90 °C y se calcina con aire a 300 °C, las partículas de oro encontradas disminuyen su tamaño conforme el tiempo del DP se incrementa.



El tamaño de las partículas es un parámetro muy importante en la obtención de catalizadores activos.<sup>[29-32]</sup> Para la mayoría de las reacciones, solamente los catalizadores con pequeñas partículas de oro (< 5 nm) muestran una alta actividad,<sup>[3, 9]</sup> esto es especialmente cierto para la oxidación del monóxido de carbono.<sup>[12, 33, 34]</sup> El método de preparación tiene una fuerte influencia sobre el tamaño de la partícula.<sup>[13, 34, 35]</sup>

Los precursores usados en la preparación de catalizadores de oro soportados son sales o complejos donde el oro usualmente se encuentra en estado de oxidación  $3^+$ ; algunos de ellos se encuentran en estado de oxidación  $1^+$ , el cual es más inestable. El precursor de  $Au^{III}$  más utilizado es el ácido cloro áurico ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ) el cual se encuentra comercialmente como un sólido naranja; en solución acuosa es un ácido fuerte capaz de disolver alúmina y magnesia. La especiación de los iones de oro depende fuertemente de la concentración, el pH y la temperatura de la solución. El cloruro de oro ( $AuCl_3$ ) también ha sido usado ocasionalmente como precursor de oro.<sup>[23]</sup>

Como se menciona anteriormente, para la mayoría de los métodos de preparación, el oro se encuentra en estado de oxidación  $3^+$  después del secado, pero es fácilmente reducido al estado de oxidación cero por tratamiento térmico, el cual puede ser realizado por cualquier gas. Las formas oxidadas del oro son muy inestables en aire, ya que el óxido áurico ( $Au_2O_3$ ) es formado endotérmicamente. Los tratamientos térmicos generalmente son realizados con aire, pero es importante que el metal sea formado bajo condiciones controladas pues variables como la naturaleza del gas, la velocidad de flujo, la velocidad de calentamiento y

la temperatura final influyen el tamaño de partícula.<sup>[23]</sup> El método de preparación, el tratamiento térmico y la naturaleza del soporte óxido pueden afectar la morfología de las partículas. Los precursores de los catalizadores de oro no son fácilmente manejables pues son muy sensibles a las condiciones ambientales (luz y aire).<sup>[23]</sup>

#### **1.4 Efecto del tipo de soporte.**

En varios de los trabajos de Haruta y colaboradores,<sup>[36-38]</sup> encontraron que la actividad de los catalizadores de oro para la reacción de oxidación de CO puede variar ampliamente con la elección del soporte. Muchos investigadores atribuyen este efecto a las diferencias de la distribución del tamaño de partícula en los diferentes soportes.<sup>[26, 39]</sup> Sin embargo, Grunwaldt y colaboradores, mostraron una gran diferencia en la actividad entre catalizadores soportados en zirconia y titania ( $\text{Au/TiO}_2 \gg \text{Au/ZrO}_2$ ) aun cuando los tamaños de partícula fueron idénticos<sup>[40]</sup> por lo que el soporte afecta la habilidad de las partículas de oro de activar (disociar) al oxígeno. Estos resultados fueron interpretados como diferencias entre soportes reducibles y no reducibles. Behm y colaboradores,<sup>[9]</sup> encontraron que la actividad de los catalizadores de oro soportados en óxidos metálicos “no reducibles” fue considerablemente menor que los soportes óxidos metálicos “reducibles”, como el  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au/TiO}_2$  fueron poco más de 5 veces más activos que  $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ . Además el grupo de Behm reportó que la actividad de estos soportes inertes fue más sensible al tamaño de las partículas soportadas. Los autores atribuyen esta diferencia en la actividad a una posible diferencia en el mecanismo de adsorción del oxígeno. Más recientemente, la oxidación de CO por oro soportado sobre

alúmina y titania ha sido comparado por Haruta y colaboradores<sup>[41]</sup> y solamente se encontraron pequeñas diferencias en la actividad entre los catalizadores de oro cuando se tuvo cuidado en asegurar que las partículas de oro estuvieron bien dispersadas.

Es casi imposible distinguir claramente entre los efectos físicos y catalíticos debido a que son intrínsecamente dependientes del tamaño de partícula por lo que éstos están condicionados por el contacto con el soporte, debido a que por lo menos en el contexto de catálisis de partículas pequeñas se emplea necesariamente el contacto con el soporte, y sus diversas aplicaciones dependen de éste. Además, cuanto más pequeña es la partícula, mayor será la fracción de átomos directamente en contacto con el soporte y por lo tanto, influenciados por él. Es por lo tanto virtualmente imposible dibujar una distinción clara entre los efectos intrínsecos del tamaño de partícula y los debidos al soporte porque están en interacción.<sup>[23]</sup>

La estructura y la estabilidad de las pequeñas partículas de oro es una función de la naturaleza química y física del soporte en el que se depositan;<sup>[42-45]</sup> está claro que el grado de la influencia del soporte sobre una partícula metálica dependerá de la fracción de los átomos del metal directamente en contacto con él; para las partículas de la misma forma esto aumentará, mientras que el tamaño disminuye, pero también dependerá de la forma de la partícula, el cual es condicionado por las fuerzas químicas en la interfase.<sup>[46]</sup>

La naturaleza química del soporte desempeña un papel dominante en la determinación de la actividad catalítica.<sup>[35, 37]</sup> Los mejores son los óxidos de los metales base de los grupos 8 —10 y los hidróxidos de los metales alcalino térreos.<sup>[35, 37]</sup>

Por otro lado, se asume que otros factores tales como la presencia de iones cloruro y vapor de agua, tienen menos importancia aunque pueden afectar en el rendimiento del catalizador.<sup>[23]</sup>

En varias de las reacciones en las que el oro ha sido estudiado, pero principalmente en el caso de la oxidación de CO, hay discordancia en lo que respecta al papel que juega el soporte durante la reacción. Hay autores que proponen que los óxidos metálicos reducibles como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{NiO}$  generan catalizadores más activos que los óxidos inertes como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SiO}_2$ .<sup>[5, 12, 29]</sup> Sin embargo muchas veces las conclusiones de estos trabajos han sido obtenidas con materiales con tamaños de partícula de oro diferentes o bien preparados por métodos de síntesis diferentes. Hay otros trabajos que muestran que la actividad catalítica es la misma en catalizadores de oro sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  preparados por CVD y con los mismos tamaños de partícula,<sup>[41]</sup> lo que indicaría que el tipo de soporte no tendría efecto sobre la actividad catalítica.




Muchas de las diferencias en catalizadores de oro soportados en diferentes óxidos podrían también derivar de la variación en las propiedades de los óxidos. Por ejemplo el efecto del punto isoeléctrico en el depósito del Au o el papel de la reducibilidad del óxido que afectaría la transferencia de oxígeno entre el soporte y

las nanopartículas de oro. Debido a que el oro no adsorbe bien el oxígeno,<sup>[47]</sup> la elección del soporte es muy importante, de tal manera que éste pueda proveer oxígeno activo. En el caso de soportes inertes, el tamaño de partícula debe ser estrictamente controlado en el intervalo de 2 – 3 nm, de tal forma que ambos, el oxígeno y el monóxido de carbono puedan ser adsorbidos y activados en la superficie del oro. Recientemente se ha propuesto que la naturaleza del soporte (sobre todo el grado de reducibilidad) además de afectar la actividad catalítica puede afectar la nucleación, el crecimiento y la morfología de las nanopartículas de oro, ya que las interacciones partícula sustrato pueden verse considerablemente modificadas.<sup>[47]</sup> También se ha demostrado que una fuerte interacción entre las partículas de oro y los defectos superficiales del soporte son críticos para obtener altas actividades catalíticas en oxidación de CO.<sup>[48]</sup> Los defectos estructurales del soporte podrían funcionar como centros de anclaje de las partículas de oro, evitando la difusión que produce partículas más grandes. Así el dopar el óxido de titanio incorporando otro metal a su estructura como por ejemplo el cerio o hierro pudiera incrementar el número de defectos estructurales, lo que estabilizaría las partículas de oro.

Una mirada a la literatura reciente sobre catalizadores de oro muestra que hay dos factores principales que aseguran una alta actividad catalítica, al menos para oxidación: Estos son (i) el soporte y (ii) el tamaño de la partícula. El método de preparación preferente (depósito-precipitación) logra la formación de un soporte que puede participar en la reacción y/o estabilizar a las especies activas de oro,<sup>[37]</sup> y al mismo tiempo forma partículas suficientemente pequeñas que son efectivas.

Sin embargo, ésta feliz conjunción, solo se obtiene por el uso de cationes de elementos ubicados principalmente en la primera fila de series de metales de transición, y unos pocos elementos de transición, ya que solo ellos pueden formar hidróxidos u óxidos hidratados en presencia de un álcali. La Figura 1.1 muestra, todos los elementos de la primera fila, desde el escandio hasta zinc, han sido usados como soporte, pero pocos han sido basados en elementos pesados.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Li	Be	B	⊙										
Na	Mg	Al	Si										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
		Ce											

Oxido 
 Hidróxido 
 Elemento 

**Figura 1.1 Una porción de la tabla periódica mostrando cuales óxidos e hidróxidos y cuales elementos han sido usados como soportes para catalizadores de oro.**

La microestructura del soporte puede ser un factor de gran importancia para asegurar un catalizador de oro estable para la oxidación de monóxido de carbono. El uso de hidróxidos de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  recién precipitados como soporte para la adición de  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$  calcinado a no más de 473 K, genera un material irregular, defectuoso, y amorfo que contiene ambas especies  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : La fosfina es oxidada por  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  arriba de 473 K y su presencia es benéfica para la actividad

catalítica. El oro parece tener un papel en la estabilización del área superficial del soporte, pero en este caso el ligando de la fosfina hace una importante contribución adicional.

Hay pruebas de que la interacción entre el soporte y las partículas de oro tienen una influencia importante sobre el funcionamiento de los catalizadores. Aunque tanto el oro por sí mismo y la titania pura son inactivos para la reacción de oxidación del monóxido de carbono por debajo de los 500 K, el Au/TiO<sub>2</sub> al 1 % y el polvo de oro en titania depositado en su superficie son activos a 288 K.<sup>[49-51]</sup>

La cristalinidad del soporte también tiene un efecto importante. La titania existe en 3 modificaciones cercanas: anatasa, rutilo y brookita, el soporte más comúnmente utilizado, Degussa P25 es una mezcla del 70% de anatasa y 30% rutilo. Una comparación de catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> preparados por DP con cada una de las formas alotrópicas del TiO<sub>2</sub> utilizado como soportes, mostraron que el oro sobre brookita sufrió menos sinterización en la reducción con hidrógeno a 573 K y por lo tanto dando el mejor catalizador,<sup>[52, 53]</sup> sin embargo, después de la reducción a 423 K, las diferencias fueron mínimas.<sup>[54]</sup> A 473 K las partículas de oro fueron completamente reducidas, la actividad de ellas fue independiente de la estructura del soporte, pero la oxidación a 573 K les causó un cambio a partículas tridimensionales, las cuales permanecieron pequeñas en brookita, y produjo un catalizador más activo que con otros soportes.<sup>[52]</sup>

### **1.5 Influencia de las partículas de oro sobre el soporte.**

Las partículas de oro pueden influenciar las propiedades del soporte. La reducción de soportes reducibles ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) con hidrógeno es catalizada por el oro; esto puede ser causado por el excedente de hidrógeno en el metal o por cambios inducidos en las propiedades electrónicas del soporte. Por ejemplo el oro altera la banda GAP de la titania y la ceria y causa un cambio en la banda de transferencia de carga en el UV  $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ . Con el  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ , la reducción del soporte ocurre durante la oxidación del monóxido de carbono<sup>[8]</sup> y causa una transformación de fase en el soporte, pero el oro retarda que la anatasa cambia a la fase rutilo, que ocurre generalmente alrededor de los 970 K y es notoriamente sensible a la presencia de impurezas. Utilizando espectroscopía Raman laser sobre  $\text{Au/TiO}_2$  (anatasa) la intensidad del modo  $E_{1g}$  a  $145 \text{ cm}^{-1}$  que surge de la extensión de la vibración de la estructura de la anatasa fue drásticamente reducida con la presencia del oro,<sup>[55]</sup> lo cual también incrementó la constante de red de la ceria, aunque esto también pudo deberse a una disminución en el tamaño de partícula.

Se espera que las vacancias de oxígeno sean más abundantes cerca de las partículas de oro en consecuencia de una unión del tipo Schottky en la interfase metal-semiconductor.<sup>[56]</sup> La polarización de carga o barrera Coulombica, causada por la hetero-unión entre el metal y el óxido da lugar a una transferencia de carga del óxido a el nivel de Fermi del metal, y las vacancias del óxido creadas pueden tener relevancia en la catálisis.<sup>[57]</sup> La transferencia de carga es posible en este sentido con partículas de oro lo suficientemente grandes para mostrar alta



electronegatividad, pero es menos probable con partículas pequeñas donde la transferencia en el sentido opuesto es más probable.

### **1.6 Catalizadores bimetálicos Au-Ag.**

En el amplio mundo de la catálisis heterogénea, se ha dado mucho uso a catalizadores que contienen dos o más metales; las nanopartículas bimetálicas han tenido un interés considerable en varios campos de la ciencia y la ingeniería debido a sus propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas, distintas a las de las nanopartículas monometálicas correspondientes. Algunos de estos han alcanzado prominencia industrial, notablemente las combinaciones platino-iridio y platino-renio en la refinación del petróleo y el platino-estaño en la deshidrogenación de alcanos. Pero la mayor parte del trabajo académico se ha enfocado en catalizadores que contienen un elemento de los grupos 8 – 10 más uno del grupo 11.<sup>[23]</sup>

Tanto en trabajos experimentales como en cálculos teóricos se ha mostrado que la adsorción y la activación del O<sub>2</sub> son los pasos clave en la reacción de oxidación del CO.<sup>[58-61]</sup> Para soportes reducibles, como TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> la activación del oxígeno ocurre en la superficie del soporte y la reacción de oxidación del CO ocurre en la periferia entre el soporte y las nanopartículas de oro.<sup>[8, 29]</sup>

Una manera alternativa de modificar los catalizadores basados en oro, es encontrar un segundo metal que pueda formar una aleación con el oro y que posea una mayor afinidad con el O<sub>2</sub> que con el oro. Esto es, tener 2 diferentes átomos de metales unidos íntimamente, como en una aleación, en donde el O<sub>2</sub>

activado pueda reaccionar fácilmente con el CO activado dando como producto CO<sub>2</sub>.<sup>[62]</sup>

Baiker y colaboradores<sup>[63]</sup> usaron aleaciones amorfas de metales como precursores de la preparación de Au-Ag/ZrO<sub>2</sub> y encontraron que los catalizadores que contienen aleaciones muestran buena actividad y estabilidad para la reacción de oxidación de CO.

Se sabe que la transferencia de electrones del metal al O<sub>2</sub> es el factor clave en la quimisorción de oxígeno sobre una superficie metálica.<sup>[64, 65]</sup> La transferencia de electrones es difícil en una superficie Au (111), pues la superficie del oro tiene una gran función de trabajo.<sup>[66]</sup> En relación con el oro, tanto el cobre como la plata tienen una gran habilidad para donar electrones y se sabe que la adsorción del O<sub>2</sub> ocurre más fácilmente en el cobre y después en la plata, pero no el oro. Por otro lado, tanto el oro como el cobre son capaces de adsorber CO, pero la plata no.<sup>[66, 67]</sup> Por lo tanto, combinar oro y plata, puede ser una buena alternativa para obtener un catalizador con una mayor actividad en la oxidación de CO.

Dependiendo del método de síntesis, las nanopartículas bimetálicas resultantes pueden mostrar una aleación o un sistema tipo núcleo-coraza "core-shell". Las nanopartículas en aleaciones están homogéneamente distribuidas sobre todo el volumen en una escala atómica, mientras que las nanopartículas en un sistema núcleo-coraza, nanopartículas monometálicas constituyen el núcleo de la estructura, mientras que las otras constituyen la coraza externa de la misma.<sup>[68]</sup> Generalmente, las nanopartículas bimetálicas pueden ser preparadas por

reducción simultánea o por reducción sucesiva de dos iones metálicos en la presencia de un estabilizante adecuado. Los primeros métodos de reducción pueden obtener una estructura de partícula de aleación homogénea,<sup>[69-77]</sup> mientras que los últimos tienen el propósito de obtener partículas con estructura núcleo-coraza.<sup>[78-80]</sup> Ya que el Au y Ag tienen constantes de red muy similares, son completamente miscibles en todo el intervalo de composiciones.<sup>[81]</sup> Por lo tanto, se pueden lograr aleaciones de una sola fase con cualquier composición deseada.<sup>[68]</sup>

Liu y colaboradores<sup>[82]</sup> reportaron aleaciones de nanopartículas Au-Ag soportadas en aluminosilicatos mesoporosos preparadas por métodos coloidales, que muestran una gran actividad a bajas temperaturas en la reacción de oxidación de CO, comparadas con muestras monometálicas. Incluso a temperaturas de 250 K, reportan que se pueden alcanzar velocidades de reacción de  $8.7 \times 10^{-6} \text{ mol-g}^{-1}\text{-s}^{-1}$  a una relación molar Au/Ag de 3/1, mientras que las muestras monometálicas no muestran ninguna actividad a esta temperatura. Este sistema de aleación Au-Ag presenta un fuerte efecto sinérgico en una actividad catalítica alta.

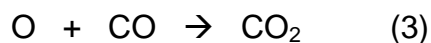
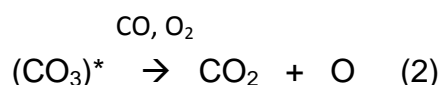
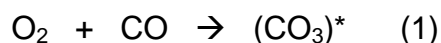
### **1.7 Mecanismo de reacción en catalizadores bimetálicos Au-Ag.**

Es sabido que la plata juega un papel clave en la activación del oxígeno, y que lo más probable es que la reacción de oxidación de CO ocurra en los sitios vecinos de los átomos de Au y Ag.<sup>[82]</sup>

La oxidación de CO con O<sub>2</sub> ha sido estudiada frecuentemente debido a que no se lleva a cabo una reacción secundaria y tiene un significado práctico en aplicaciones de purificación de aire y de H<sub>2</sub>.

Valden y colaboradores<sup>[32]</sup> reportaron que los catalizadores de oro soportados en TiO<sub>2</sub> (110) muestran la más alta actividad para la reacción de oxidación de CO cuando “islas” de oro tenían un espesor de dos o tres capas. Esto puede ser interesante para examinar si toda la superficie de plata toma parte o no en la oxidación catalítica de CO, desde el punto de vista de un mecanismo de reacción que envuelve el contacto en el perímetro de la interfase.

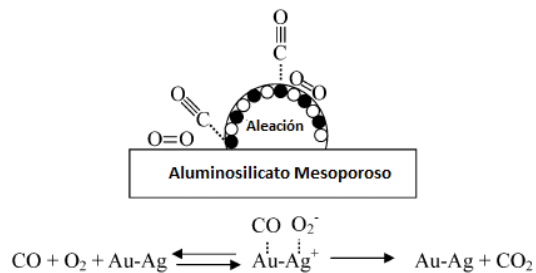
lizuka y colaboradores<sup>[83]</sup> mostraron, usando nanopartículas de oro no soportadas contaminadas con plata, que la cantidad de CO<sub>2</sub> producido corresponde casi a la mitad de la cantidad de Ag en la superficie, lo que sugeriría que cada 4 átomos de Ag en la superficie adsorben una molécula de O<sub>2</sub> durante el pretratamiento oxidante realizado a 393 K. En otras palabras, casi todos los átomos de Ag en la superficie participan en la adsorción de O<sub>2</sub> y en la subsecuente producción de CO<sub>2</sub> a través de la reducción de CO a 313 K. Ellos proponen el siguiente mecanismo de reacción que se lleva a cabo en los sitios activos Au/Ag:



Donde (1) CO y O<sub>2</sub> se adsorben cooperativamente para formar (CO<sub>3</sub>)\*, (2) subsecuentemente la descomposición del (CO<sub>3</sub>)\* y por la interacción con CO y/o O<sub>2</sub> produce una molécula de CO<sub>2</sub> y deja un átomo de oxígeno en un sitio activo, y (3) el átomo de oxígeno es entonces rescatado por el CO para producir CO<sub>2</sub>. De

acuerdo a lo anterior, el  $(\text{CO}_3)^*$  actúa como intermediario activo en la catálisis y produce dos moléculas de  $\text{CO}_2$ .<sup>[83]</sup>

Wang y colaboradores<sup>[62]</sup> reportaron que catalizadores con aleación Au-Ag soportados en aluminosilicatos mesoporosos son altamente activos para la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas; afirman que el efecto sinérgico entre Au y Ag es muy importante. Sus resultados mostraron la existencia de especies  $\text{O}_2^-$  en la superficie de los catalizadores, y su intensidad varía con la relación Au/Ag, lo cual coincide con las observaciones de Kondarides y colaboradores,<sup>[84]</sup> en el sentido de que la adsorción de oxígeno molecular en la superficie de Ag puede ser modificada por la adición de Au. También mostraron que los catalizadores con aleaciones Au-Ag tienen una mayor tendencia a perder electrones que los correspondientes catalizadores monometálicos; proponen que la adsorción y activación del oxígeno debe tener lugar en la plata y que la presencia del Au ayuda a la adsorción molecular del oxígeno y a la formación de las especies  $\text{O}_2^-$  en la superficie Ag. Mientras tanto, la adsorción de CO ocurre sobre el Au. Para que la reacción entre CO y  $\text{O}_2^-$  ocurra, los átomos de Au y de Ag deben estar en proximidad uno del otro para que las dos especies adsorbidas puedan interactuar; el mecanismo propuesto por Wang y colaboradores, se presenta en la Figura 1.2.<sup>[62]</sup>



**Figura1.2 Mecanismo de reacción propuesto para aleación Au-Ag/aluminosilicato mesoporoso.** [62]

La aleación puede adsorber CO y O<sub>2</sub> en sitios vecinos. La transferencia de electrones de Ag al orbital de anti-enlace de la molécula de oxígeno ayuda a debilitar su enlace químico. Con un vecino CO adsorbido, la reacción de transferencia del oxígeno puede ocurrir fácilmente. [62]

## **2. Objetivos**

- Preparar catalizadores bimetálicos (Au-Ag) soportados sobre óxidos reducibles ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ ) utilizando el método de depósito-precipitación.
- Estudiar el efecto de la relación atómica de metal Au/Ag, sobre la actividad y durabilidad de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO.
- Estudiar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la actividad catalítica hacia la reacción de oxidación de CO de los catalizadores sintetizados.
- Estudiar la estructura de los catalizadores y relacionarlos con su comportamiento catalítico.

### **3. Metodología experimental.**

En este capítulo se describirán las técnicas de caracterización, así como los métodos de preparación de los catalizadores tanto el depósito-precipitación con NaOH como con urea (DPOH, DPU); así mismo se describen las pruebas de actividad realizadas a los catalizadores.

#### **3.1 Preparación de los catalizadores.**

Para sintetizar los catalizadores se utilizaron TiO<sub>2</sub> (Degussa P25, 49 m<sup>2</sup>/g) y CeO<sub>2</sub> (Alfa-Aesar 76 m<sup>2</sup>/g) como soportes y AgNO<sub>3</sub> (Riedel-de Haën) y HAuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O (Aldrich) como los precursores de plata y oro respectivamente. El método utilizado fue el depósito precipitación.

Previo a la preparación, tanto el TiO<sub>2</sub> como el CeO<sub>2</sub> fueron secados en aire a 100 °C por 24 horas para eliminar el agua y cualquier sustancia que pudiera estar adsorbida en dichos soportes, la preparación se realizó en ausencia de luz, pues es sabido que reduce los precursores.

Para preparar las referencias fue necesario preparar una solución del precursor de oro y de plata con una concentración de 4.2 x 10<sup>-3</sup> M y 7.416 x 10<sup>-3</sup> M respectivamente. La cantidad de oro y plata se determinó partiendo del porcentaje en peso deseado a depositar sobre una cantidad determinada en gramos de soporte, para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{metal}}{m_{metal} + m_{sop}} \quad \text{Ec. (3.1)}$$



$$m_{precursor} = m_{metal} \left( \frac{P.M._{precursor}}{P.M._{metal}} \right) \quad \text{Ec. (3.2)}$$

$$V_{agua\_destilada} = m_{precursor} \times \frac{1}{P.M._{precursor}} \times \frac{1}{[Precursor]} \quad \text{Ec. (3.3)}$$

Dónde:

$x$  = Fracción en peso del metal (Au o Ag)= 0.04

$m_{metal}$  = Masa de iones de metal (g).

$m_{sop}$  = Masa del soporte = 2 g.

$m_{precursor}$  = Masa del precursor (g).

$P.M._{precursor}$  = Peso molecular del precursor (g/mol).

$P.M._{metal}$  = Peso molecular del ión del metal (g/mol).

$V_{agua\_destilada}$  = Volumen de agua destilada (mL).

$[Precursor]$  = Concentración del precursor (mol/L).

Para preparar las referencias de plata, soportada en  $TiO_2$  y  $CeO_2$ , se utilizó el método de depósito-precipitación con NaOH para lo cual, de la ecuación 3.1 se puede conocer la masa de los iones del metal, la cual se utiliza en la ecuación 3.2 para conocer la masa del precursor,  $AgNO_3$ . Para obtener la concentración deseada,  $7.416 \times 10^{-3}$ , fue necesario disolver en agua destilada la cantidad de

precursor requerida, para conocer el volumen necesario de agua destilada se utilizó la ecuación 3.3.

La solución obtenida se colocó en un reactor de doble pared tipo batch en agitación vigorosa y a una temperatura de 80 °C, previamente el reactor fue cubierto para evitar el paso de la luz, a esta solución se le agregó el soporte y posteriormente se fue goteando una solución de NaOH 0.1 M hasta alcanzar un pH ~ 9, finalmente se dejó en agitación constante por un periodo de 2 horas.

Para asegurar que la temperatura se mantuviera constante (80 °C) al interior del reactor, ésta fue controlada por medio de un recirculador de agua, la cual pasaba por la pared externa del reactor.

Luego de 2 horas de agitación, el sólido fue separado de la solución por medio de centrifugación por 6 minutos a una velocidad de 10 000 rpm. A continuación se realizaron 4 lavados químicos; para los cuales se agregaron 100 mL de agua destilada por gramo de soporte y se puso en agitación a una temperatura ~ 50 °C por 10 min, después se volvió a centrifugar a las mismas condiciones (6 minutos a 10 000 rpm).

El sólido del último lavado se secó a vacío a una temperatura de 100 °C durante 2 horas. Posteriormente la muestra fue etiquetada y guardada en un desecador a vacío y cubierto para evitar así el contacto con el aire y la luz.

En el caso de las referencias de oro, soportado en TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>, se utilizó el método de depósito-precipitación con urea para lo cual, de la ecuación 3.1 se puede conocer la masa de los iones del metal, la cual se utiliza en la ecuación 3.2

para conocer la masa del precursor,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Para obtener la concentración deseada,  $4.2 \times 10^{-3}$ , fue necesario disolver en agua destilada la cantidad de precursor requerida, para conocer el volumen necesario de agua destilada se utilizó la ecuación 3.3.

Una vez disuelto el ácido cloroáurico en el de agua destilada, se agregó la cantidad necesaria de urea, que es el agente basificante, para tener una concentración 0.42 M para mantener una relación 1:100 ( $\text{Au}^{3+}$ : urea) y posteriormente se agregó el soporte.

La solución final se colocó en un reactor de doble pared tipo batch; en agitación y a una temperatura de 80 °C. Previamente el reactor fue cubierto para evitar el paso de la luz, ya que se sabe que el ácido cloroáurico es fotosensible. A esta solución se le agregó el soporte y se dejó en agitación por un periodo de 16 horas para disminuir el tamaño de partícula,<sup>[24]</sup> procurando una agitación vigorosa.

Después de las 16 horas de agitación, el producto final obtenido se sometió al proceso de lavado descrito anteriormente, con el fin de eliminar los iones  $\text{Cl}^-$  que se pueden encontrar adheridos en el soporte.

El sólido del último lavado se secó a vacío a una temperatura de 100 °C durante 2 horas. Posteriormente la muestra fue etiquetada y guardada en un desecador a vacío y cubierto para evitar así el contacto con el aire y la luz.

En el caso de los catalizadores bimetálicos, fue necesario fijar el porcentaje total de metal al 4% para conocer la cantidad requerida de los precursores del oro y de

la plata y también se mantienen fijos los moles de Ag y se varían los moles de Au, para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$0.04 = \frac{m_{Au} + m_{Ag}}{m_{Au} + m_{Ag} + m_{sop}} \quad \text{Ec. (3.4)}$$

$$m_{Au} + m_{Ag} = \frac{(0.04)(2)}{(1 - 0.04)} \quad \text{Ec. (3.5)}$$

$$m_{Au} + m_{Ag} = 0.08333 \quad \text{Ec. (3.6)}$$

y teniendo una relación  $X$  mol Au por 1 mol de Ag:

$$\frac{m_{Au}}{PM_{Au}} = \frac{m_{Ag}}{PM_{Ag}}$$

$$m_{Ag} = \left( \frac{0.08333}{PM_{Au}} - \frac{m_{Ag}}{PM_{Au}} \right) \cdot \left( \frac{PM_{Ag}}{X} \right) \quad \text{Ec. (3.7)}$$

Dónde:

$X$  = moles de oro

$m_{Au}$  = Masa de iones de Au (g).

$m_{Ag}$  = Masa de iones de Ag (g).

$m_{sop}$  = Masa del soporte = 2 g

$PM_{Au}$  = Peso molecular de Au (g/mol).

$PM_{Ag}$  = Peso molecular de Ag (g/mol).

En el caso de los catalizadores bimetalicos se prepararon varias muestras variando los moles de oro y fijando los moles de plata (1 mol) dichas relaciones Au:Ag fueron 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 10:1 y 15:1 soportados tanto en  $\text{TiO}_2$  como en  $\text{CeO}_2$ .

Dependiendo de los moles de oro se puede conocer la masa de los iones de Ag de la ecuación 3.7 y después, con la ecuación 3.6, se puede conocer la masa de los iones de Au y con las ecuaciones 3.2 y 3.3 conocer la masa de precursor y el volumen de agua requerido respectivamente.

Para la preparación de los catalizadores bimetalicos, se colocó la cantidad necesaria del precursor de plata en solución acuosa en un reactor de doble pared tipo batch, se calentó hasta  $80\text{ }^\circ\text{C}$  y se suspendió el soporte. Esta suspensión se llevó hasta un pH básico,  $\sim 9$ , goteando una solución de NaOH 0.1 M y permaneció con agitación vigorosa por 2 horas. El sólido fue separado por centrifugación, y lavado como se explicó anteriormente, el sólido fue secado en vacío a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.

Posteriormente el sólido seco se suspendió junto con la cantidad necesaria del precursor de oro, se calentó hasta  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , se basificó utilizando urea y se dejó en agitación vigorosa durante 16 h, pasado ese tiempo se hicieron los lavados de la misma manera que se describió previamente. Las muestras secas fueron almacenadas en la oscuridad en un desecador a vacío.

- **Tratamiento térmico.**

Previo a las pruebas de caracterización, las muestras fueron reducidas en flujo de hidrógeno.

La reducción de los materiales, se llevó a cabo “in situ”, colocando las muestras en un reactor vertical de cuarzo con un plato poroso. Se le hizo circular un flujo de hidrógeno, con una proporción al peso del material, de 1 mL/min de gas por cada mg de sólido. La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada, con una rampa de 2 °C/min y se mantuvo a esta temperatura por 2 horas.

Estas condiciones se ocuparon para todas las muestras.

**3.2 Microscopía electrónica de transmisión.**

Como se ha mencionado anteriormente, el tamaño de las partículas depositadas es de gran importancia para obtener un material con un buen desempeño catalítico. Para saber el tamaño promedio de las partículas se realizaron observaciones de los catalizadores por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio, las demás son lentes electromagnéticas.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son electrones retrodispersados, secundarios absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan por la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que si son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que utiliza la lente objetiva para formar la imagen de la muestra, como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de esta.<sup>[85]</sup>

Las muestras fueron examinadas por microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) utilizando un microscopio 2010 JEM FasTem equipado con un detector anular para contraste Z.

### **3.3 Análisis elemental.**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que nos permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Puede ser equipado con diversos detectores como el de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra.<sup>[86]</sup>

Cuando la muestra es bombardeada con electrones, la propagación del haz electrónico dentro de ella se debe principalmente a la colisión múltiple que sufren los electrones con los átomos de la muestra mientras pierden su energía. Algunas de estas colisiones son elásticas y, en tales casos, los electrones del haz pasan a través de la muestra sin pérdida significativa de energía. Sin embargo, la mayoría son colisiones inelásticas, por lo que la distribución de electrones emitidos tiene un pico muy grande en la región de energías de 0 a 50 eV.<sup>[85]</sup>

La colisión puede resultar en algunos casos en la emisión de un electrón de los átomos de la muestra. Cuando un electrón de una capa interna del átomo es sacado por un electrón de alta energía del haz, el átomo puede regresar a su estado basal, por dos caminos distintos: un electrón de las capas superiores puede ocupar el hueco en la capa interna emitiendo un fotón, o emitiendo otro electrón de una capa superior. La emisión de fotones produce un espectro característico de rayos X, mientras que los electrones emitidos son conocidos como electrones Auger. Ambos efectos son muy importantes en el análisis microestructural, debido a que sus energías son características de los elementos que los emitieron. Por lo tanto, la medida de estas energías permiten el análisis químico de la muestra y la medida de la intensidad de la emisión nos da un análisis químico cuantitativo.<sup>[85]</sup>

El contenido real de Au y Ag fue determinado por EDS en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5900-LV) con sistema de microanálisis marca Oxford modelo ISIS.



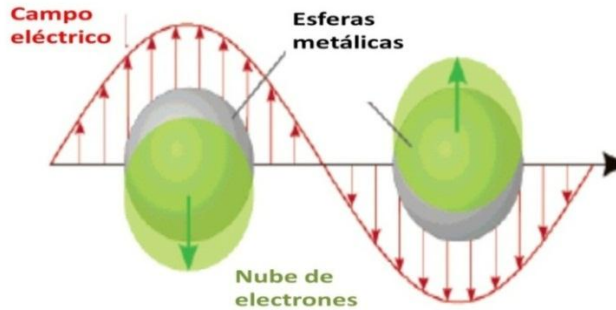
### **3.4 Espectroscopía UV-Vis.**

Muchas moléculas son transparentes en porciones del espectro electromagnético que llamamos regiones ultravioleta (UV) y visible (VIS), en el rango de longitud de onda de 190 nm a 800 nm.

Cuando una radiación continua pasa a través de un material una porción de la radiación puede ser absorbida, si esto ocurre, la radiación residual, cuando pasa por el prisma, deja un espectro con brechas, llamado espectro de absorción. Como resultado de la energía de absorción los átomos o moléculas pasan de un estado de baja energía (estado basal) a un estado de mayor energía (estado excitado).

En el caso de la espectroscopía UV-VIS la transición que resulta en la absorción de radiación electromagnética en esta región del espectro, son transiciones entre niveles energía electrónica. Como una molécula absorbe energía, un electrón es promovido de un orbital ocupado a un orbital desocupado de gran energía de potencial. Generalmente la transición más probable es el orbital HOMO al orbital LUMO. Las diferencias de energía entre los niveles electrónicos de las moléculas varía de 125 a 650 kJ/mol.<sup>[87]</sup>

Cuando una nanopartícula metálica esférica es irradiada por luz, el campo eléctrico oscilatorio causa la oscilación coherente de los electrones cómo se muestra en la Figura 3.1.



**Figura 3.1. Esquema de la oscilación plasmónica de una esfera, mostrando el desplazamiento de la nube electrónica relativa a los núcleos**

Un plasmón es una cuasipartícula que resulta de la cuantificación de oscilaciones de plasma como fotones y fonones que son cuantificados de luz y calor, respectivamente. Por lo tanto los plasmones son oscilaciones colectivas de la densidad de la nube de electrones libres, por ejemplo, a frecuencias ópticas.

La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad de los electrones, la masa efectiva de los electrones y la forma y tamaño de la distribución de cargas.<sup>[88]</sup> La radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones que permite que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por espectroscopía UV-Vis; esto es, que cada metal presenta una banda de absorción característica conocida como banda de plasmón. El máximo de la banda de plasmón para el oro metálico está entre 550 y 560 nm.<sup>[89]</sup>

Las pruebas UV-vis fueron realizadas en un equipo DT100 con un detector de USB 2000 de Ocean Optics.

### **3.5 Difracción de rayos X.**

Actualmente sabemos que los rayos X son radiaciones electromagnéticas que se encuentran en una porción del espectro entre el ultravioleta y los rayos gamma, y se producen cuando un haz de electrones, acelerado por un alto voltaje (unas cuantas decenas de kilovolts), incide sobre un blanco metálico. La colisión brusca del haz de electrones con los átomos del metal genera la emisión de rayos X.

El proceso es muy complejo. Sin embargo, son dos los mecanismos primordiales que explican el espectro de rayos X emitidos por un ánodo metálico. Por un lado, los electrones incidentes, debido a su alta velocidad, pueden desplazar electrones fuertemente retenidos en el átomo, o sea electrones cercanos al núcleo, generando la ionización de los átomos del metal. Cuando la capa interna de un átomo se ioniza de este modo, un electrón de una capa exterior puede ocupar el sitio vacante emitiendo radiación X característica del átomo, se trata de un proceso cuántico.

Por otro lado, a este perfil, se superpone el que generan los electrones rápidos que pierden velocidad por la presencia del fuerte campo eléctrico existente en la vecindad de los núcleos. La radiación producida por dicha desaceleración se manifiesta como radiación blanca, es decir que la longitud de onda de la radiación emitida varía.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, los electrones de los átomos que constituyen el sólido oscilan con la misma frecuencia que la radiación incidente. A cada uno de estos electrones se le puede considerar como un

oscilador separado, su amplitud es muy débil si se la compara con la onda incidente pero todas estas fuentes coherentes interfieren entre sí para dar una onda resultante correspondiente al átomo. El haz difractado en una dirección dada, es el que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal.

Si 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, las ondas elementales se anulan por interferencia. Así es, como un cristal da origen a haces difractados en ciertas direcciones.

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un instrumento BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K $\alpha$  del laboratorio de rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

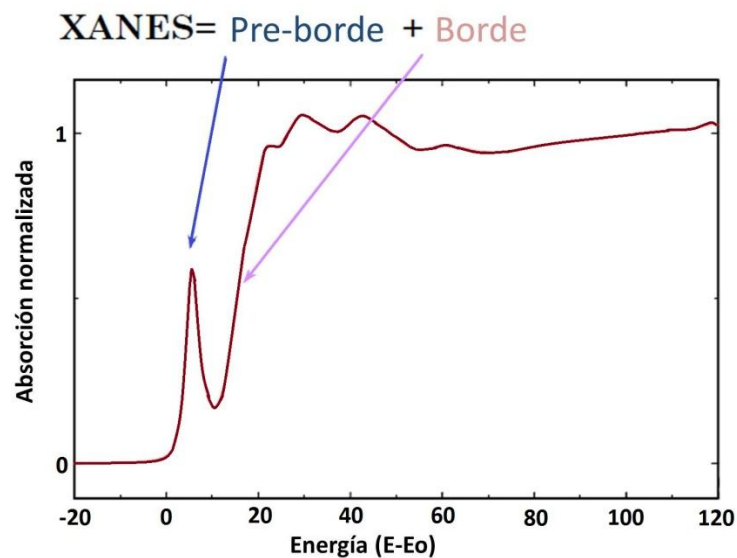
### **3.6 X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES).**

Las mediciones XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) se refieren a la forma en que los rayos X son absorbidos por un átomo a energías cercanas y por encima a la requerida para arrancar un electrón del átomo. Los espectros XAFS son especialmente sensibles al estado de oxidación, a la química de coordinación, las distancias, número de coordinación y las especies de los átomos que están inmediatamente alrededor del elemento seleccionado. Debido a esta dependencia, los XAFS proveen una práctica, y relativamente simple manera de determinar el

estado químico y la estructura atómica local para una especie atómica seleccionada.<sup>[90]</sup>

El espectro de absorción de rayos X es generalmente dividido en 2 regiones XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) y EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine-structure Spectroscopy). Aunque los dos tienen el mismo origen físico esta distinción es conveniente para la interpretación, los espectros XANES son fuertemente sensibles al estado de oxidación formal y la química de coordinación del átomo absorbente; mientras que los espectros EXAFS son utilizados para determinar las distancias, números de coordinación y especies de los vecinos del átomo absorbente.<sup>[90]</sup>

XANES es una región en el espectro de absorción de rayos X alrededor de 50 keV. Un espectro EXAFS consta de un pre-borde y un borde (Figura 3.3), como se muestra en la figura.

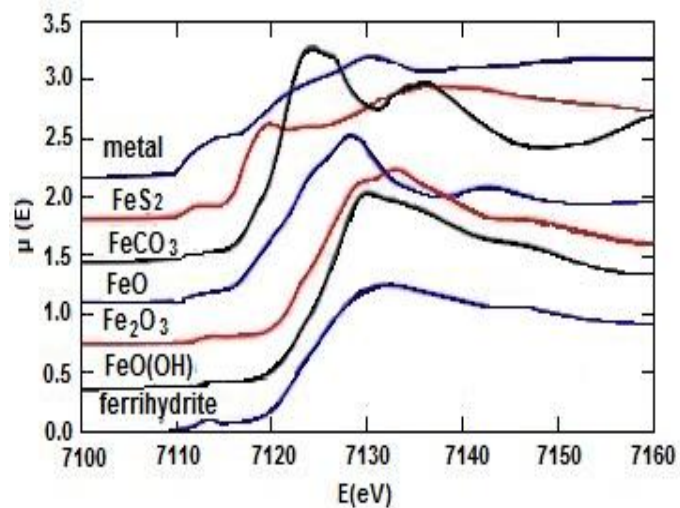


**Figura 3.3** Espectro XANES de Ti en en umbral K de Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>

De lo anterior se puede obtener la siguiente información:

- Pre-borde: Geometría local alrededor del átomo absorbente, dependencia en el estado de oxidación y características de los enlaces (cambio químico)
- Borde: Dependencia del estado de oxidación (cambio químico), principales cambios en el borde a altos valores de energía con incremento en el estado de oxidación.<sup>[91]</sup>

En la interpretación de los espectros XANES no hay una simple descripción analítica, o incluso física, aun así, hay mucha información química, notablemente la valencia formal (que es muy difícil de obtener experimentalmente de manera no destructiva) y el ambiente de coordinación. La Figura 3.4 muestra los espectros XANES para varios compuestos de hierro. Claramente, la posición del borde y la forma es sensible al estado de valencia formal, tipo de ligando, y ambiente de coordinación, por lo que los espectros XANES pueden ser utilizados como huella digital para identificar fases.

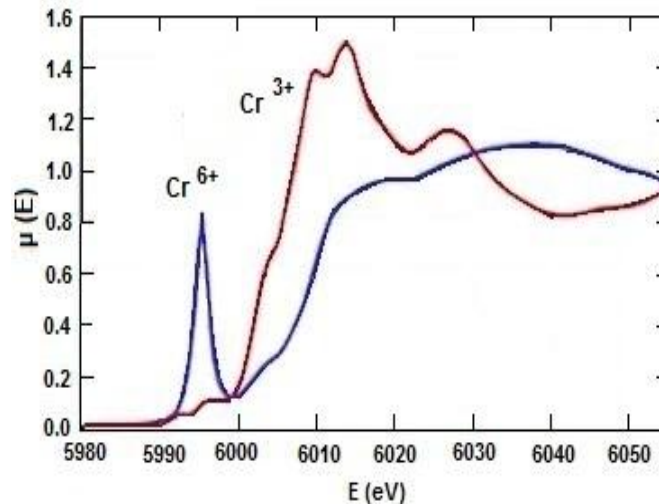


**Figura 3.4** Espectro XANES de varios compuestos de hierro.

Aunque la falta de una expresión analítica simple complica la interpretación de los XANES, éstos pueden ser descritos cualitativamente, y casi cuantitativamente en términos de:

- **Química de coordinación:** coordinación tetraédrica, octaédrica distorsionada, regular, etc.
- **Orbitales moleculares:** hibridación orbital p – d, teoría cristalina, etc.
- **Estructura de banda:** la densidad de estados electrónicos disponibles.
- **Dispersión múltiple:** múltiples saltos de los foto-electrones.

Una importante y común aplicación de los XANES es utilizar el cambio del bore para determinar los estados de valencia (Figura 3.5)



**Figura 3.5 Espectros XANES para los óxidos de Cr<sup>3+</sup> y Cr<sup>6+</sup>.**

De la figura anterior, el pico del pre-borde en el espectro de Cr<sup>6+</sup> es consecuencia de la simetría tetraédrica causando un considerable atraso de los orbitales vacíos electrónicos *d* que el foto-electrón debe llenar.

Para muchos sistemas los análisis XANES basados en combinaciones lineales de espectros conocidos de “compuestos modelados”, son suficientes para interpretar relaciones de estados de valencia y/o fases.<sup>[90]</sup>

Se realizaron experimentos XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) sobre las muestras bimetálicas oro-plata soportadas, mencionadas anteriormente. Estos experimentos se llevaron a cabo en la línea SAMBA del sincrotrón SOLEIL de Gif-sur-Yvette, Francia. Se trabajó en los umbrales del oro (11918 eV) y de la plata (25514 eV). El tratamiento térmico de las muestras se llevó a cabo in-situ en hidrógeno puro entre temperatura ambiente y 550 °C, registrando los espectros XANES durante el calentamiento de la muestra.

### **3.7 Pruebas catalíticas.**

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un sistema de reacción acoplado a la salida con un cromatógrafo de gases. El sistema de reacción en fase gas, es un sistema de micro-reacción (in-situ Research, RIG-150) provisto de un reactor de cuarzo en el que se realizó in-situ el tratamiento térmico de los materiales previo a la reacción de oxidación con monóxido de carbono, para evitar posibles cambios del material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o las de reacción. El sistema de reacción esta acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía (Agilent Technologies 6890N) y espectrometría de masas (Agilent Technologies 5975 Inert), lo que permite identificar los compuestos a la salida del reactor, cuantificar el grado de reacción y con esto evaluar el funcionamiento del catalizador.



Para evaluar el funcionamiento de los distintos catalizadores, cada una de las muestras fue sometida a un tratamiento térmico in situ que consiste en colocar en el reactor vertical de cuarzo de lecho poroso, 40 mg de muestra, la cual se le hizo pasar un flujo de hidrógeno de 40 mL/min y al mismo tiempo calentándola desde temperatura ambiente hasta una temperatura entre 350 °C y 550 °C, dependiendo de las condiciones de las pruebas de actividad, a razón de 2°C/min, y permaneciendo en dicha temperatura por un período de 2 horas. Posteriormente se realizaron pruebas de actividad, es decir, se hizo reaccionar los distintos catalizadores con una mezcla de gases que contenía: 60 mL/min de N<sub>2</sub>, 20 mL/min de CO (5%)/N<sub>2</sub>, y 20 mL/min de O<sub>2</sub> (5%)/N<sub>2</sub> (100mL/min totales), para generar una mezcla de 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>; además de someterlas a un calentamiento desde temperaturas por debajo de los 0 °C (T ~ -6 °C), hasta que alcanzaran un 100% de conversión o llegaran a su temperatura de tratamiento térmico, dependiendo de las condiciones del catalizador, para construir curvas de encendido (*light off*).

### **3.8 Pruebas de desactivación.**

Las pruebas de desactivación se llevaron a cabo en el sistema de micro-reacción descrito anteriormente.

Para evaluar el funcionamiento de los distintos catalizadores con respecto al tiempo, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico in situ que consiste en el reactor vertical de cuarzo de lecho poroso. Para ello se utilizaron 40 mg de muestra, a la cual se le hizo pasar un flujo de hidrógeno de 40 mL/min y al

mismo tiempo calentándola desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 450 °C, de acuerdo a las condiciones óptimas del catalizador, a razón de 2°C/min, y permaneciendo en dicha temperatura por un período de 2 horas. Posteriormente se realizaron las pruebas de desactivación, que consiste en, hacer reaccionar los catalizadores con una mezcla de gases que contenía: 60 mL/min de N<sub>2</sub>, 20 mL/ min de CO (5%)/N<sub>2</sub>, y 20 mL/min de O<sub>2</sub> (5%)/N<sub>2</sub> (100mL/min totales), para generar una mezcla de 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub> a una temperatura controlada constante de 20°C, con la ayuda de un recirculador, por un periodo de 24 horas.

## 4. Resultados y discusión.

### 4.1 Preparación de catalizadores bimetálicos.

Tabla 4.1 Muestras preparadas, tanto monometálicas como bimetálicas.

Muestras	Contenido de metal	Relación Au:Ag (moles)	Método de preparación
Au/TiO <sub>2</sub>	4% Au	--	DPU
Au/CeO <sub>2</sub>	4% Au	--	DPU
Ag/TiO <sub>2</sub>	4% Ag	--	DPN
Ag/CeO <sub>2</sub>	4% Ag	--	DPN
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	2.58% Au : 1.42% Ag	1 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	3.14% Au : 0.86% Ag	2 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	3.38% Au : 0.62% Ag	3 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	3.61% Au : 0.39% Ag	5 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	3.79% Au : 0.21% Ag	10 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	3.86% Au : 0.14% Ag	15 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	2.58% Au : 1.42% Ag	1 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	3.14% Au : 0.86% Ag	2 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	3.38% Au : 0.62% Ag	3 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	3.61% Au : 0.39% Ag	5 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	3.79% Au : 0.21% Ag	10 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	3.86% Au : 0.14% Ag	15 : 1	Ag-DPOH, Au-DPU

Se prepararon catalizadores tanto monometálicos como bimetálicos por depósito precipitación con NaOH en el caso del precursor de la plata y por depósito-precipitación con urea en el caso del precursor del oro. En el caso de los catalizadores bimetálicos, primero se depositó la plata y luego el oro, de acuerdo al procedimiento descrito en la parte experimental. En todos los casos se mantuvo

fijo el porcentaje de metal (4%) y se varió la relación molar de los metales como se muestra en la Tabla 4.1.

Todas las muestras fueron guardadas en un desecador a vacío y protegidas de la luz para evitar la reducción de los precursores metálicos, principalmente del oro y fueron tratadas térmicamente previo a las pruebas de reacción o de caracterización.

#### **4.2 Análisis elemental.**

A continuación se muestra una comparación de los datos teóricos y los resultados experimentales obtenidos por análisis elemental de los contenidos de oro y de plata de todas las muestras preparadas.

La Tabla 4.2 puede observarse que al aumentar la cantidad de Au en las muestras, disminuye la cantidad de Ag depositada en los catalizadores de ambos soportes, pues se observa una lixiviación importante de la plata, aunque la tendencia no es clara, ya que hay algunas muestras que tienen cantidades de plata muy cercanas a las teóricas, como la de proporción 15:1 soportada en  $\text{TiO}_2$  y la 10:1 soportada en  $\text{CeO}_2$ . Lo cual influye notablemente en las pruebas realizadas para conocer las propiedades catalíticas de las muestras que se muestran más adelante (sección 4.4).

Tabla 4.2 Comparación de datos teóricos con los resultados por análisis elemental de las muestras preparadas.

Muestra	Nominal			Experimental		
	Relación Au:Ag	%peso Au	%peso Ag	Relación Au:Ag	%peso Au	%peso Ag
Au/TiO <sub>2</sub>	--	4	--	--	3.96	--
Ag/TiO <sub>2</sub>	--	--	4	--	--	3.85
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	1	2.58	1.42	1.01	2.55	1.39
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	2	3.14	0.86	2.93	3.11	0.58
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	3	3.38	0.62	5.52	3.35	0.334
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	5	3.61	0.39	14.46	3.56	0.133
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	10	3.79	0.21	31.8	3.73	0.065
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	15	3.86	0.14	8.64	3.81	0.24
Au/CeO <sub>2</sub>	--	4	--	--	3.85	--
Ag/CeO <sub>2</sub>	--	--	4	--	--	3.71
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	1	2.58	1.42	2.77	2.52	0.502
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	2	3.14	0.86	4.16	3.1	0.408
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	3	3.38	0.62	4.86	3.33	0.377
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	5	3.61	0.39	15.43	3.6	0.126
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	10	3.79	0.21	9.64	3.74	0.215
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	15	3.86	0.14	19.041	3.85	0.11

En la misma tabla, se hace una comparación de los contenidos nominales con los resultados experimentales obtenidos por EDS, donde se aprecia que la cantidad de plata en los catalizadores Au-Ag/TiO<sub>2</sub> con relaciones molares 1/1 y 2/1 la proporción de los 2 metales es similar a lo esperado teóricamente, pero al aumentar la cantidad de oro de los sistemas, incluso los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub>, la cantidad de plata disminuye considerablemente, pues es posible que

haya habido una lixiviación de la plata al reaccionar con los cloruros que se liberan en la solución durante el depósito del oro.

### **4.3 Difracción de rayos X.**

Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 450 °C en flujo de hidrógeno y de los catalizadores Au-Ag/CeO<sub>2</sub> tratados térmicamente a 350 °C en flujo de hidrógeno, respectivamente, se observa que para cada uno de los dos sistemas, solo se observan los picos de difracción de los soportes, lo que indica que el tamaño de las partículas es menor a 5 nm, como se mostrará más adelante (sección 4.5) y no se pueden detectar por el equipo, es importante mencionar que el contenido total de metal en las muestras es del 4 % en peso por lo que si las partículas fueran grandes, serían detectadas por ésta técnica. Además, aunque se presentaran picos de difracción de los metales, éstos serían indistinguibles, como ha sido reportado por otros autores,<sup>[62]</sup> esto debido a que tanto el Au, la Ag o las aleaciones Au-Ag tienen la misma estructura, FCC, y prácticamente la misma constante de red, 0.408 nm para el Au y 0.409 nm para la Ag.

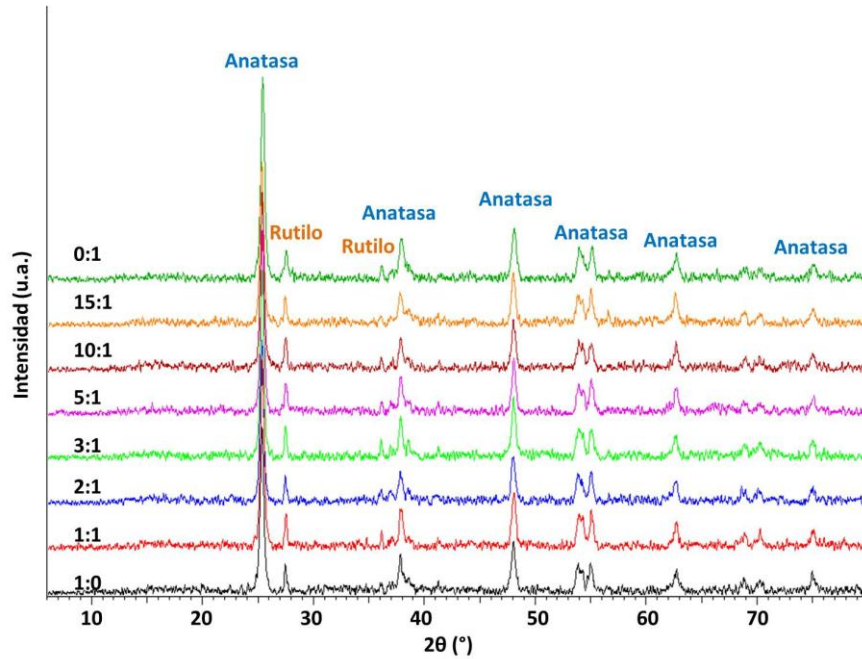


Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos X de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> con diferentes relaciones molares Au:Ag posterior al tratamiento térmico a 450 °C.

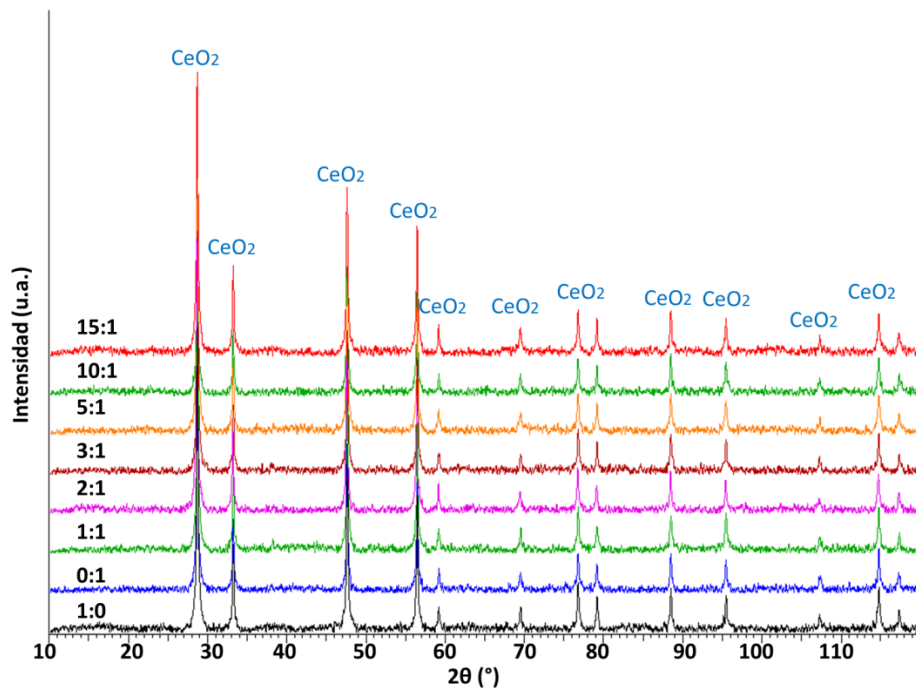


Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X de Au-Ag/CeO<sub>2</sub> con diferentes relaciones molares Au:Ag posterior al tratamiento térmico 350 °C.

#### 4.4 Pruebas de actividad en la reacción de oxidación de CO.

Se realizaron pruebas de actividad en función de la temperatura, para determinar la temperatura óptima de tratamiento térmico de los catalizadores, tanto para las muestras soportadas en TiO<sub>2</sub> como para aquellas soportadas en CeO<sub>2</sub>.

Para realizar éste estudio, se requiere construir graficas de la conversión de CO vs. temperatura, para ello, es necesario convertir los conteos obtenidos del integrador del cromatógrafo a conversión de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A0}}}{1 + \varepsilon_A \frac{C_A}{C_{A0}}} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Dónde:

$X_A$  = Conversión de CO.

$C_{A0}$  = Conteos iniciales de CO tomados a temperatura ambiente para cada muestra.

$C_A$  = Conteos de CO a la temperatura de reacción.

$\varepsilon_A$  = Variación del volumen relativa del sistema.

El criterio que se utilizó para optimizar los catalizadores fue su comportamiento catalítico a bajas temperaturas



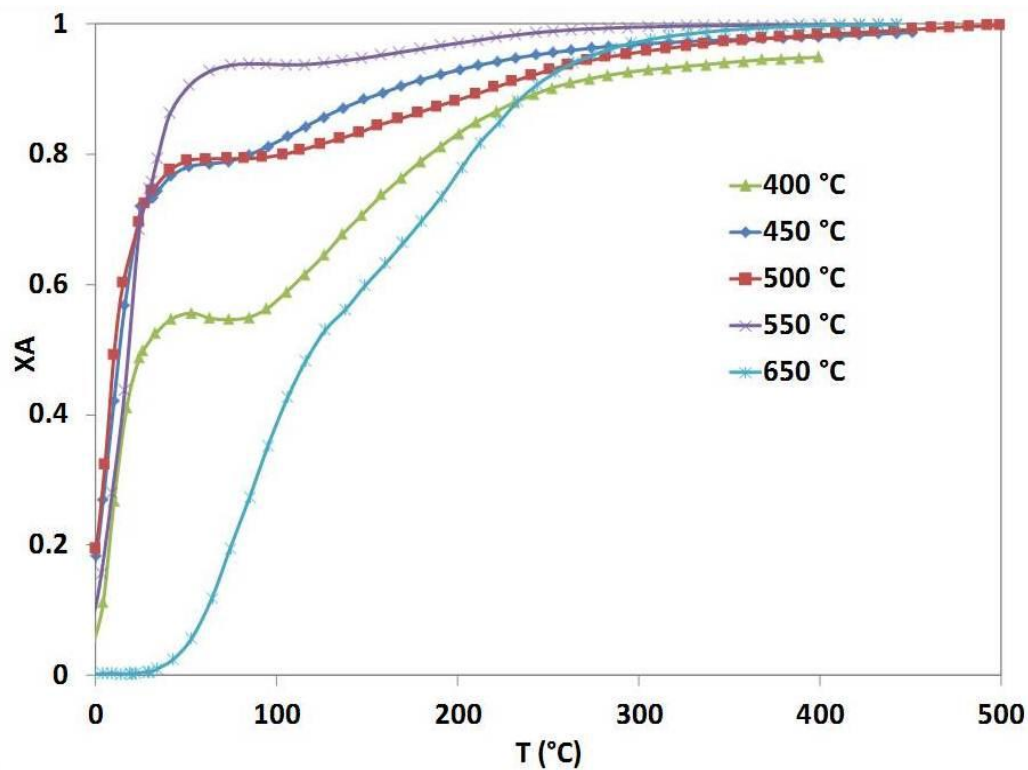


Figura 4.3 Au-Ag/TiO<sub>2</sub> 1 mol de Au por 1 mol de Ag, comparación de temperaturas de tratamiento térmico en flujo de hidrógeno.

En la Figura 4.3 se puede observar que en la zona de bajas temperaturas no está bien definido cuál podría ser la temperatura óptima de tratamiento térmico, a temperaturas superiores a la ambiente, el catalizador que presenta una mayor actividad catalítica es el tratado a 550 °C, observándose que conforme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico entre 400 y 550 °C aumenta la actividad catalítica, por el contrario al aumentarla a 650 °C la actividad del catalizador disminuye considerablemente en todo el rango de temperatura.

Estos resultados concuerdan con los reportados por Wang y colaboradores,<sup>[20]</sup> donde también obtienen que 550 °C es la temperatura óptima en un sistema Au-Ag sobre aluminosilicatos mesoporosos preparado a partir de un método coloidal.

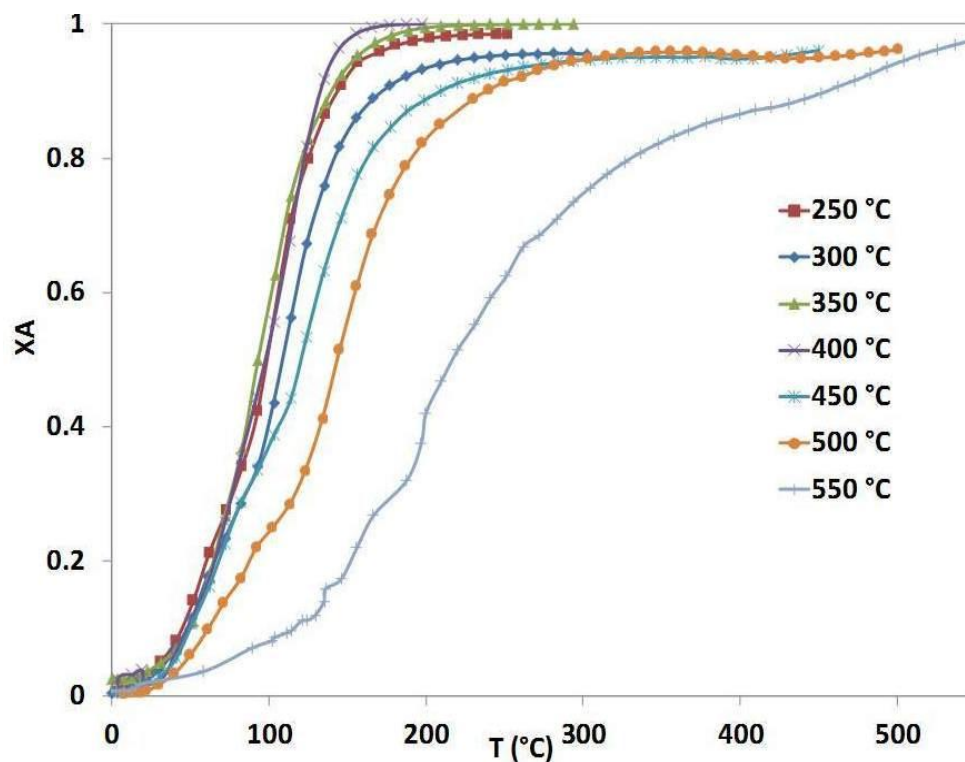


Figura 4.4 Au-Ag/CeO<sub>2</sub> 1 mol de Au por 1 mol de Ag, comparación de temperaturas de tratamiento térmico.

Al igual que para la muestra bimetalítica soportada en TiO<sub>2</sub>, para la muestra bimetalítica soportada en CeO<sub>2</sub> se realizó un estudio sistemático para determinar la temperatura óptima de tratamiento térmico.

En la Figura 4.4 se puede observar que, en la zona de bajas temperaturas, la muestra tratada a 350 °C es ligeramente más activa que el resto de las temperaturas utilizadas; aunque la actividad catalítica es similar si la muestra se trata entre 250 y 400 °C. Posteriormente cuando la temperatura se incrementa por arriba de los 400 °C la actividad catalítica disminuye sistemáticamente. Se tomó la temperatura de 350 °C como temperatura de tratamiento térmico para los catalizadores Au-Ag/CeO<sub>2</sub> con diferentes relaciones molares de los metales.

Es importante señalar, que la temperatura óptima de tratamiento térmico para las muestras bimetalicas soportadas en  $\text{CeO}_2$  es completamente diferente a la de las muestras bimetalicas soportadas en  $\text{TiO}_2$ . Además la actividad catalítica de los catalizadores preparados sobre  $\text{CeO}_2$  es mucho más baja que la de los catalizadores bimetalicos preparados en  $\text{TiO}_2$ .

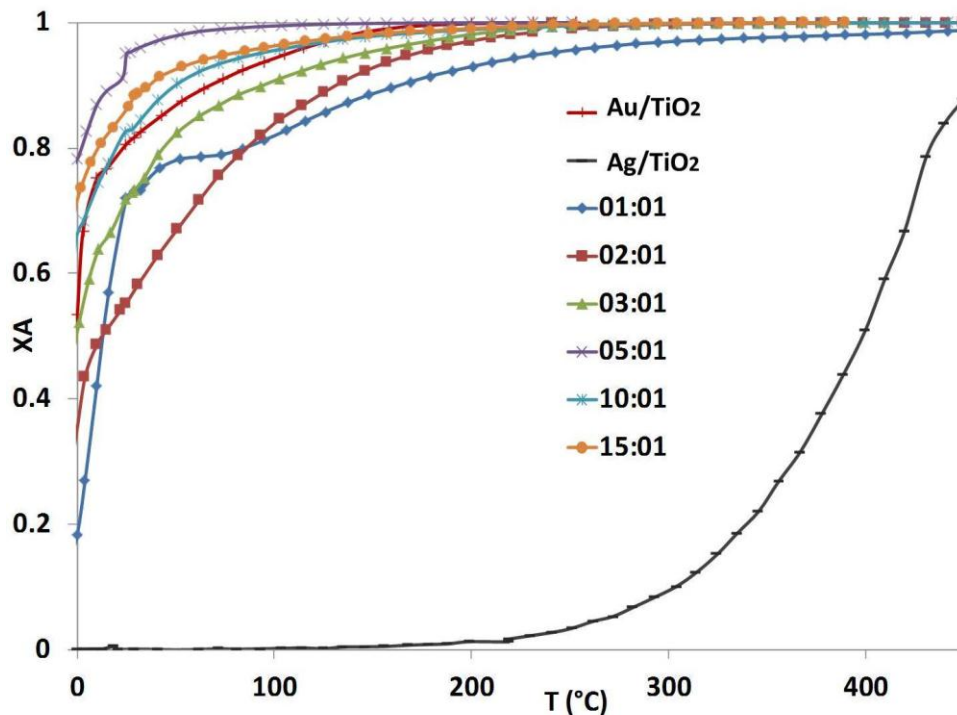


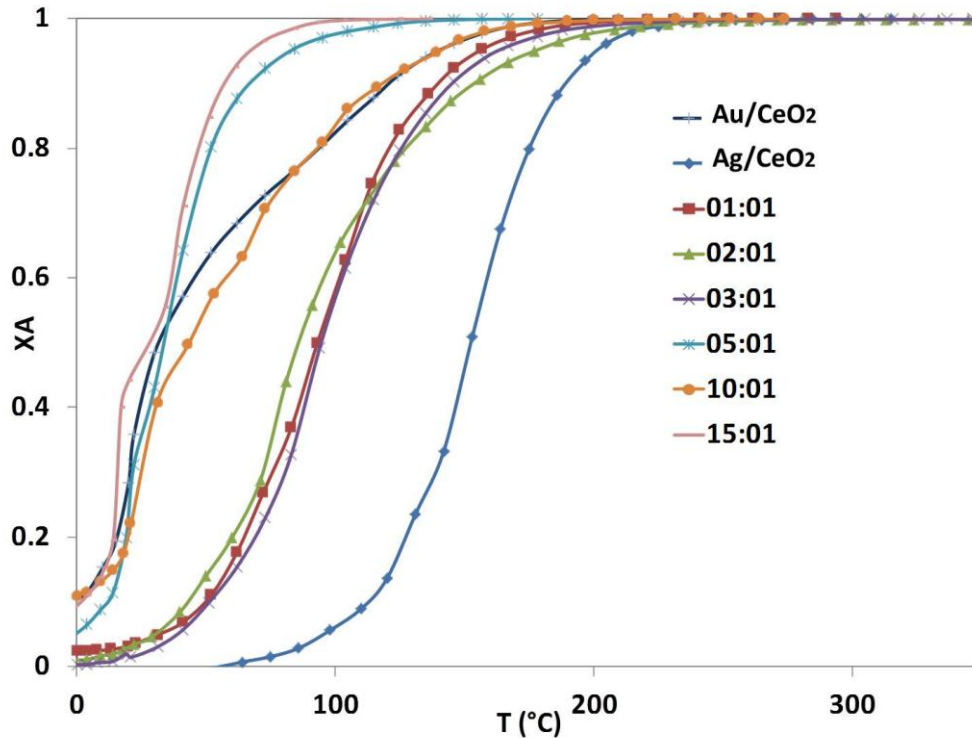
Figura 4.5 Prueba de actividad para las muestras Au-Ag/TiO<sub>2</sub> con diferentes relaciones de metal (Au/Ag) en la reacción de oxidación de monóxido de carbono tratadas a 450 °C.

Una vez que se obtuvo la temperatura óptima de tratamiento térmico para cada sistema, se realizaron pruebas de actividad para todos los catalizadores (variando la relación de Au y Ag), al igual que en los casos anteriores, se utilizó la Ecuación 4.1 para obtener la fracción en la conversión del CO.

La Figura 4.5 muestra las curvas de conversión de CO contra temperatura de reacción de los catalizadores bimetálicos preparados con distintas proporciones de metal (Au/Ag), así como los catalizadores monometálicos utilizados como referencia; se puede observar que las muestras bimetálicas 1:1, 2:1 y 3:1 tienen una actividad menor que la muestra monometálica Au/TiO<sub>2</sub>, mientras que en las demás muestras, 5:1, 10:1, 15:1, se observa un efecto sinérgico aumentando la actividad del catalizador, siendo la muestra con relación 5:1 (Au:Ag) la que presenta mayor actividad en todo el rango de temperatura, siendo la temperatura ambiente la de mayor importancia. También se puede observar la importancia de las interacciones entre las partículas Au-Ag, pues todas las muestras presentan una mayor actividad que la muestra monometálica Ag/TiO<sub>2</sub> la cual presenta una actividad prácticamente nula a temperaturas inferiores a 200 °C.

Este comportamiento ha sido reportado por Wang y colaboradores,<sup>[62]</sup> en dicho trabajo, se utiliza un sistema soportado en aluminosilicatos, pero presenta el mismo comportamiento al variar la cantidad de los 2 metales en el catalizador debido a la interacción cercana de los átomos de Au-Ag, donde la plata puede adsorber y activar el oxígeno, que a su vez, reacciona con el CO adsorbido en la superficie del oro, lo que facilita la reacción de oxidación del CO y promueve el aumento de la actividad catalítica. Sin embargo, a diferencia de nuestro sistema, en el sistema Au-Ag soportado con aluminosilicatos, Wang y colaboradores obtienen una relación óptima Au:Ag de 3:1, a diferencia de la obtenida en este trabajo de 5:1. Esta diferencia podría explicarse por una mayor transferencia de

carga del soporte ( $\text{TiO}_2$ ) a las partículas, lo que hace necesario una menor cantidad de Ag para obtener actividades catalíticas más altas.



**Figura 4.6** Prueba de actividad para las muestras Au-Ag/CeO<sub>2</sub> con diferentes relaciones molares (Au/Ag) en la reacción de oxidación de monóxido de carbono tratadas a 350 °C.

En el caso de las muestras soportadas en CeO<sub>2</sub> se presenta un comportamiento similar, como se puede observar en la Figura 4.6, nuevamente todas las muestras bimetalicas presentan una actividad mayor que la monometalica Ag/CeO<sub>2</sub>. Las muestras que presentan mayor actividad con respecto a la referencia Au/CeO<sub>2</sub>, son las de relación Au:Ag 5:1 10:1 y 15:1 y al igual que en el sistema Au-Ag/TiO<sub>2</sub>, también se observa un efecto sinérgico debido a la interacción de los 2 metales. Por otro lado las muestras con relaciones molares 1:1, 2:1 y 3:1 tiene una actividad menor con respecto a la referencia de Au, aun así, todas las muestras

presentan mayor actividad con respecto a la referencia monometálica Ag/CeO<sub>2</sub>, que presenta actividad prácticamente nula a temperaturas inferiores a 80 °C.

#### 4.5 Pruebas de desactivación.

Además de las pruebas de actividad, algunos catalizadores seleccionados se sometieron a pruebas de desactivación, en las que se fijó la temperatura de reacción a 20 °C para los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub> y 30 °C para el catalizador soportado en CeO<sub>2</sub>, y se analizó la conversión de CO en función del tiempo por periodos cercanos a 24 h, con el fin de conocer la estabilidad de los catalizadores con respecto al tiempo, los resultados se muestran en forma de curvas de conversión de CO vs tiempo.

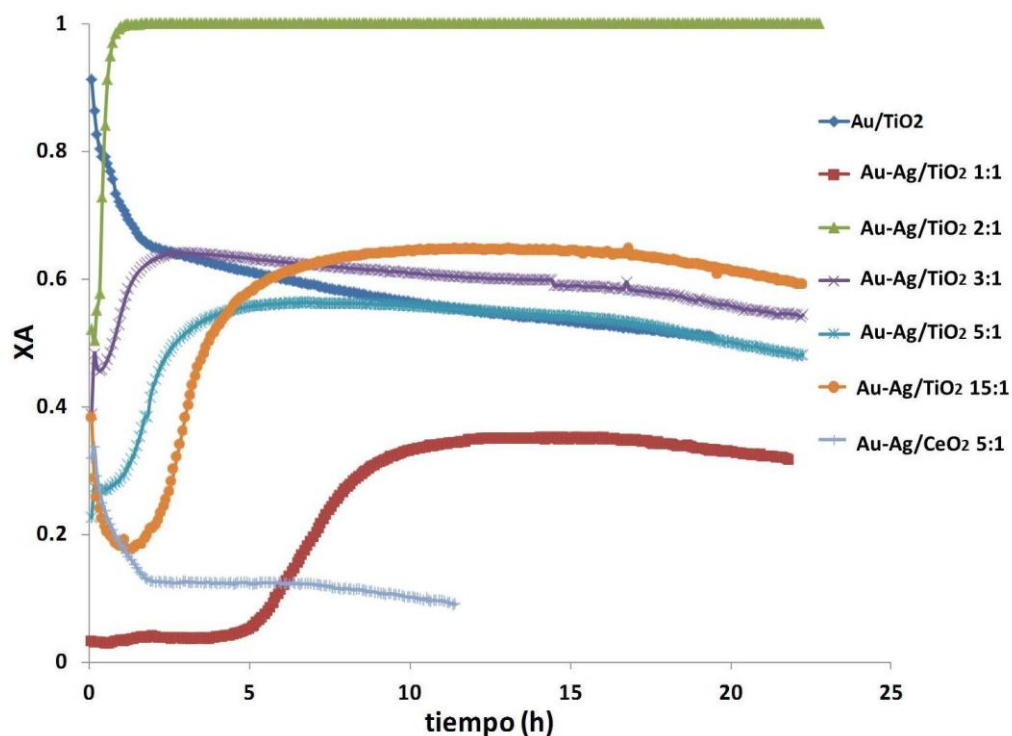


Figura 4.14 Pruebas de desactivación para las muestras Au-Ag con diferentes relaciones molares (Au/Ag) por un periodo de 24 h.

La Figura 4.14 muestra los resultados de las pruebas de desactivación, en la que se observa que en el caso de las muestras Au/TiO<sub>2</sub> y Au-Ag/CeO<sub>2</sub> con relación molar 5:1, tienen una desactivación inicial en las primeras 3 horas de la prueba y posteriormente la desactivación se vuelve más moderada.

Por otro lado en las muestras bimetálicas Au-Ag/TiO<sub>2</sub> se observa un comportamiento peculiar ya que primero se activan y después muestran una actividad bastante estable durante el periodo de tiempo que duró la prueba, resaltando la muestra con relación 2:1, la cual aumentó su actividad hasta el 100 % de conversión, misma que mantuvo durante el periodo de tiempo que duró la prueba, esto se debe posiblemente a que en las primeras horas de reacción, quedaron disponibles sitios activos en la superficie del catalizador. Este mismo efecto se observa en las otras muestras en las que se observa un incremento en la actividad, solo que no fue tan significativo como en la muestra con relación 2:1.

Otra posibilidad para el fenómeno descrito anteriormente, es que durante la prueba de actividad haya un rearrreglo de los átomos de oro y plata, de tal forma que cambie la composición de la superficie y que se vuelva más rica en la composición de uno u otro metal de tal manera que la relación resultante de los metales optimice la actividad de catalizador.

Otra posibilidad es que en presencia de los gases de reacción, esté habiendo cambios en el estado de oxidación de uno o ambos metales, lo que provocaría el incremento de la actividad observada.

#### 4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Como ya se ha mencionado, el tamaño de las partículas metálicas es muy importante en la reacción de oxidación del monóxido de carbono. Para poder determinar el tamaño de partícula promedio y la distribución de tamaños, se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de las muestras después de haber sido tratadas o después de reacción y posteriormente se determinó el tamaño promedio de partícula, la desviación estándar y la distribución de tamaños en los catalizadores. Para ello se utilizaron las siguientes ecuaciones para obtener el diámetro promedio (Ec. 4.2) y la desviación estándar (Ec. 4.3):

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad \text{Ec. 4.2}$$

$$\sigma = \left[ \frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{\sum n_i} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 4.3}$$

Dónde:

$\bar{d}$  = diámetro promedio de las partículas (nm).

$\sigma$  = desviación estándar.



$d_i$  = diámetro promedio de cada partícula (nm).

$n_i$  = número de partículas con diámetro  $d_i$ .

La Figura 4.7 muestra imágenes en contraste Z típicas de las muestras Au-Ag/TiO<sub>2</sub> con relaciones molares Au/Ag: 1/0, 0/1, 1/1, 2/1 y 5/1, después del tratamiento térmico a 450 °C con flujo de H<sub>2</sub> y antes de ser sometidos a la reacción de oxidación de CO. De estas y otras imágenes de contraste Z se obtuvieron las distribuciones y el tamaño de partícula promedio de las muestras. Además puede observarse que tanto en la muestra monometálica Au/TiO<sub>2</sub> y las bimetálicas Au-Ag/TiO<sub>2</sub> con relaciones molares 1/1, 2/1 y 5/1 las partículas están bien distribuidas en todo el soporte y tienen un tamaño de partícula pequeño, que como se presenta en la Tabla 4.3, esta entre 2.2 y 2.6 nm, mientras que en la muestra monometálica de Ag/TiO<sub>2</sub>, las partículas en el catalizador tienen un tamaño pequeño, 2.4 nm, pero no se encuentran bien distribuidas en toda la superficie del soporte, o probablemente debido a que el contraste entre la plata y el TiO<sub>2</sub> es bajo y por lo tanto es más difícil observarlas.

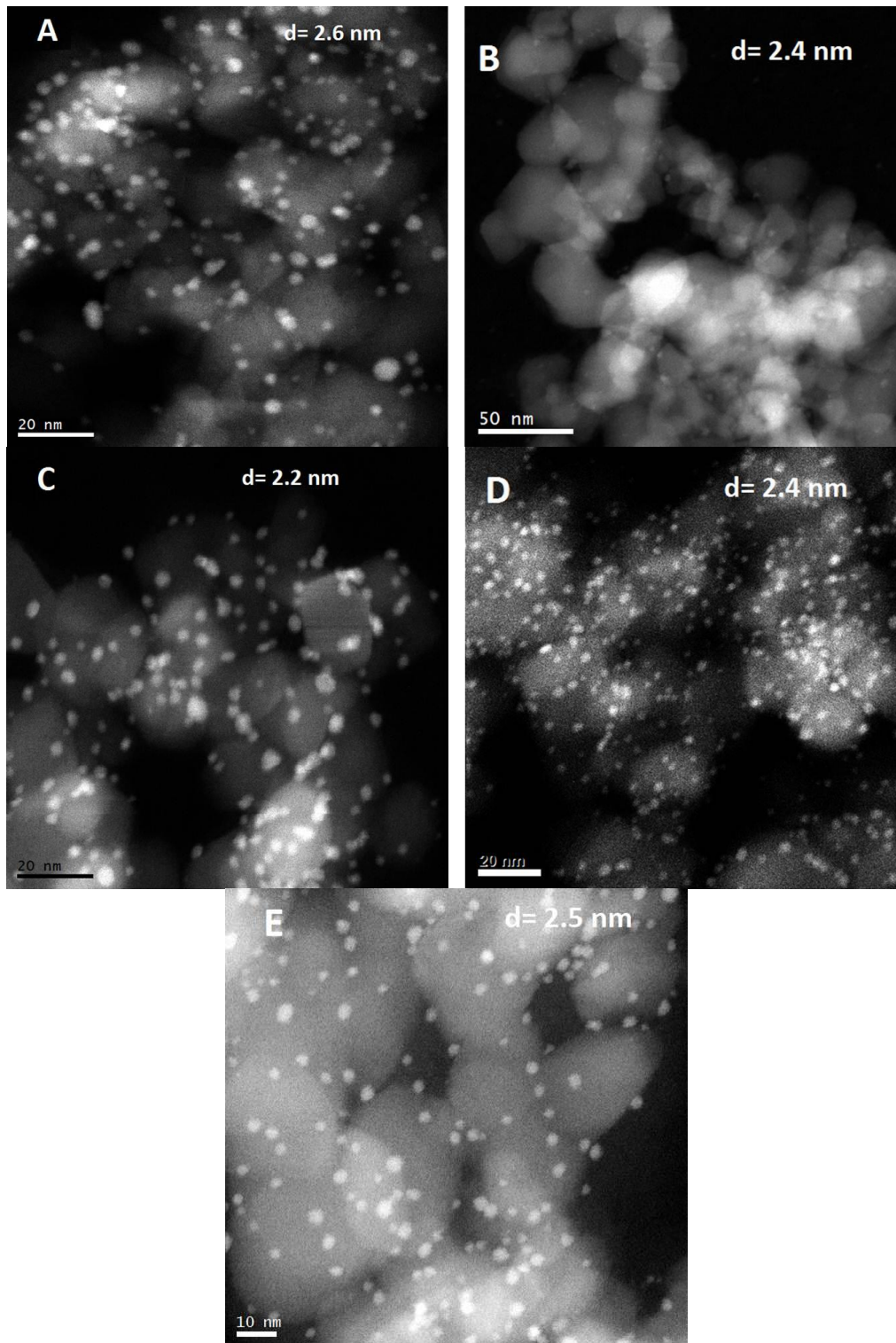


Figura 4.7 Imágenes representativas de contraste Z (HAADF) de las muestras de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> antes de reacción con relación molar Au/Ag de (A) 1/0, (B) 0/1, (C) 1/1, (D) 2/1, (E) 5/1.

La Figura 4.8 muestra las imágenes en contraste Z y TEM de las muestras Au-Ag/TiO<sub>2</sub> con relaciones molares Au/Ag: 1/1, 2/1, 3/1, 5/1, 10/1 y 15/1, después del tratamiento térmico a 450 °C con flujo de H<sub>2</sub> y después de ser sometidas a la reacción de oxidación de CO, se observa que después de estar en reacción las partículas no sufren cambios significativos en su forma y distribución y el tamaño de partícula de los catalizadores está entre 2.2 y 2.6 nm.

Con esto se confirma lo mencionado anteriormente de que el aumento de actividad que se observa en las pruebas de conversión en función del tiempo que se presentarán en la sección 4.5, no está relacionado con el tamaño de partícula de las fases activas durante la reacción, sino más bien a cambios en la relación de átomos de los dos metales, o bien a cambios en el estado de oxidación de uno de los metales en la superficie.

La Figura 4.9 muestra imágenes representativas en contraste Z y TEM de las muestras Au-Ag/CeO<sub>2</sub> con relaciones molares Au/Ag: 1/0, 0/1, 10/1, y 15/1, después del tratamiento térmico a 350 °C con flujo de H<sub>2</sub> y antes de ser expuestos a la reacción de oxidación de CO, donde se aprecia que las partículas tienen un tamaño ligeramente mayor en comparación con las muestras soportadas en TiO<sub>2</sub>, también que están menos dispersas en la superficie del soporte.

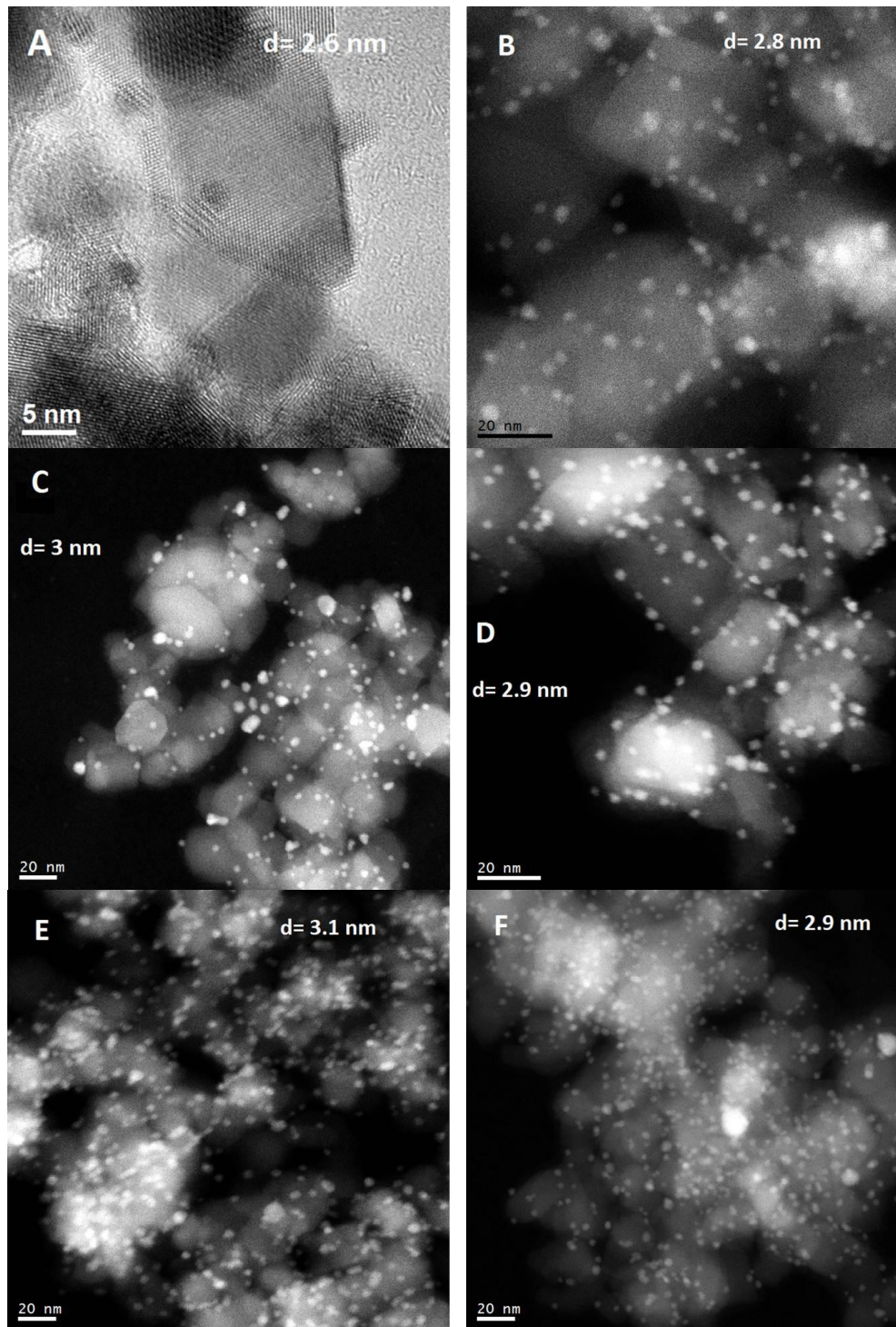


Figura 4.8 Imágenes representativas de contraste Z (HAADF) y TEM de las muestras de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> después de reacción con relación molar Au/Ag de (A) 1/1, (B) 2/1, (C) 3/1, (D) 5/1, (E) 10/1, (F) 15/1.

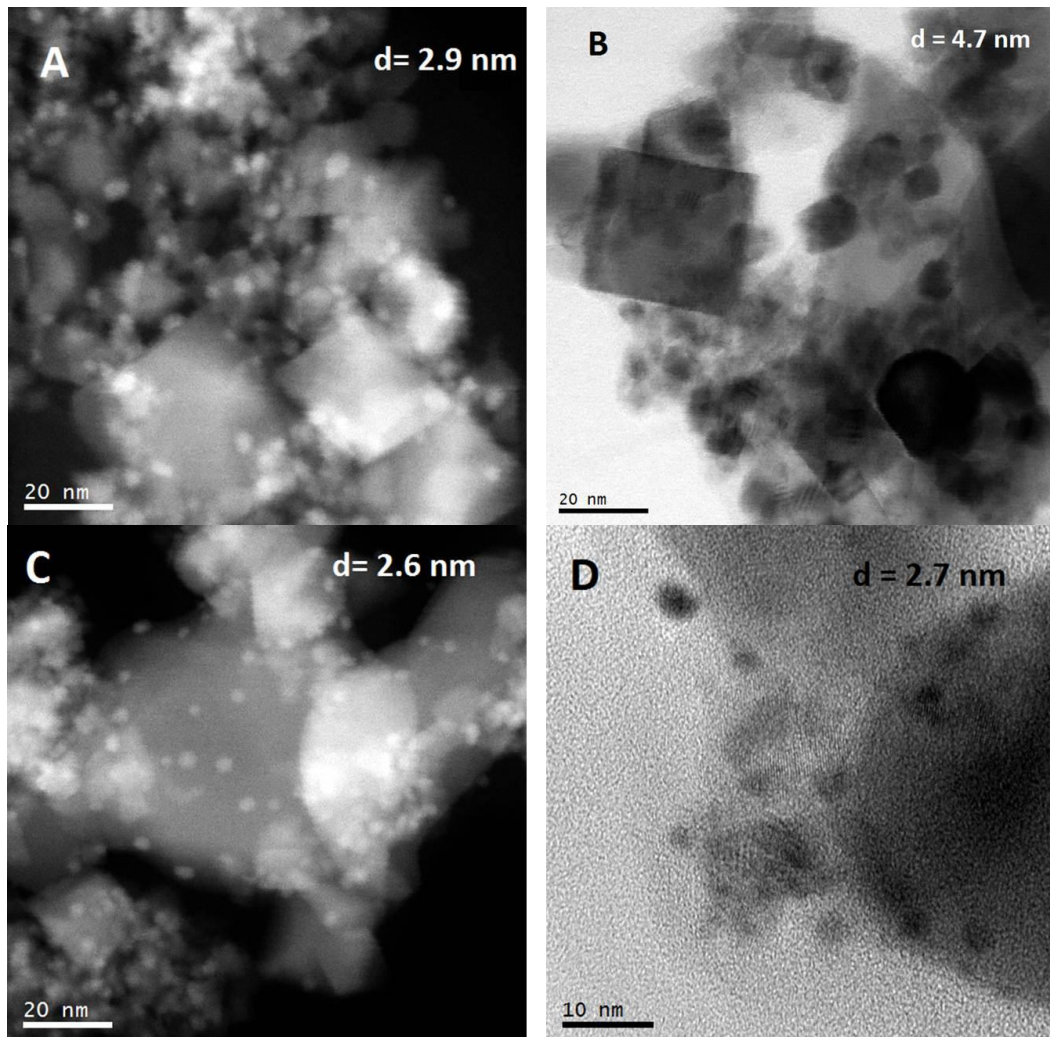


Figura 4.9 Imágenes representativas de contraste Z (HAADF) y TEM de las muestras de Au-Ag/CeO<sub>2</sub> antes de reacción con relación molar Au/Ag de (A) 1/0, (B) 0/1, (C) 5/1, (D) 15/1.

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de medición de partícula obtenidos al realizar los estudios por TEM y utilizando la técnica de contraste Z y TEM para tener un buen contraste entre las fases metálicas y el soporte, y poder llevar a cabo la determinación de los tamaños de partícula.

Tabla 4.3 Tamaño de partícula y desviación estándar de las muestras seleccionadas antes de reacción (AR) y/o después de reacción (DR).

Muestra	Relación Au/Ag	Diámetro		Desviación estándar	
		AR	DR	AR	DR
Au/TiO <sub>2</sub>	1/0	2.6	-	0.13	-
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	1/1	2.2	2.6	0.23	0.204
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	2/1	2.4	2.8	0.11	0.097
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	3/1	-	3.0	-	0.47
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	5/1	2.5	2.9	0.121	0.108
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	10/1	-	3.1	-	0.14
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	15/1	-	2.9	-	0.32
Ag/TiO <sub>2</sub>	0/1	2.4	-	0.58	-
Au/CeO <sub>2</sub>	1/0	2.9	-	0.16	-
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	5/1	2.6	-	0.16	-
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	15/1	2.7	-	0.23	-
Ag/CeO <sub>2</sub>	0/1	4.7	-	0.49	-

Como puede observarse hay un ligero aumento en el diámetro promedio de las partículas cuando los catalizadores son sometidos a la reacción de oxidación de CO. Esto implica que el incremento de actividad que se observa en las pruebas de conversión en función del tiempo (sección 4.5) no es debido a un decremento en el tamaño de partícula de las fases activas durante la reacción, sino más bien probablemente a cambios en la relación de átomos de los dos metales en la superficie o bien a cambios en el estado de oxidación de uno de los metales en la superficie.

Además, como se puede observar en la tabla antes mencionada, en todos los casos, el tamaño promedio de las partículas está entre 2 y 3 nm, a excepción de la muestra Ag/CeO<sub>2</sub>, que es de 4.7 nm, sin embargo, esto no tiene ninguna influencia en el tamaño de partícula de las muestras Au-Ag/CeO<sub>2</sub>, pues en todos los casos, también se encuentra entre 2 y 3 nm.

Por otro lado, modificar la relación de los dos metales en el catalizador (Au/Ag) no parece tener ninguna influencia en el tamaño de partícula, pues, como se mencionó anteriormente, todas las muestras tienen un diámetro de partícula promedio de entre 2 y 3 nm.

Como se ha mencionado, se obtuvieron tamaños de partícula de 2 – 3 nm, mientras que en trabajos reportados como los de Wang y colaboradores,<sup>[62]</sup> se obtienen partículas bimetalicas de entre 20 – 50 nm, por lo que se obtuvieron tamaños de partícula mucho más pequeños que los que se encuentran reportados en la literatura.

La Figura 4.10 muestra los histogramas de distribución de tamaños de las muestras Au-Ag/TiO<sub>2</sub> con relaciones molares Au/Ag: 1/0, 0/1, 1/1, 2/1 y 5/1, después del tratamiento térmico a 450 °C con flujo de H<sub>2</sub> y antes de ser expuestos a la reacción de oxidación de CO, en ellos se aprecia que la muestra monometálica Au/TiO<sub>2</sub>, tiene una distribución entre 0.5 y 6.5 nm, mientras que la muestra monometálica Ag/TiO<sub>2</sub> tiene una distribución mayor, de 0.5 a 8.5 nm, las demás muestras con relación 1/1, 2/1 y 5/1 tienen una menor distribución, la cual se encuentra entre 0.5 y 5.5 nm

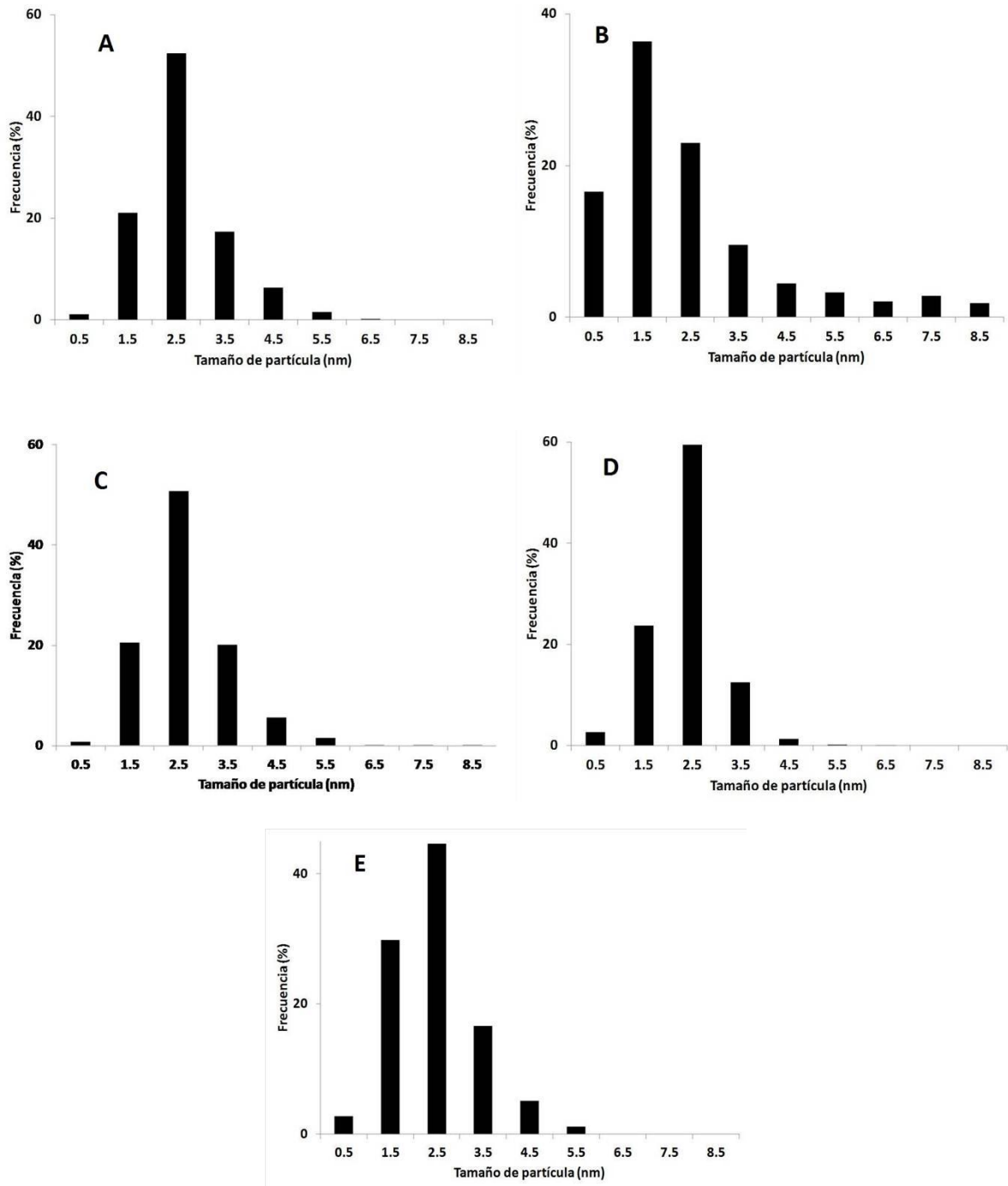


Figura 4.10 Histogramas del tamaño de partícula de las muestras de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> antes de reacción con relación molar Au/Ag de (A) 1/0, (B) 0/1, (C) 1/1, (D) 2/1, (E) 5/1.



La Figura 4.11 muestra los histogramas de las muestras Au-Ag/TiO<sub>2</sub> con relaciones molares Au/Ag: 1/1, 2/1, 3/1, 5/1, 10/1 y 15/1, después del tratamiento térmico a 450 °C con flujo de H<sub>2</sub> y después de ser expuestos a la reacción de oxidación de CO.

Puede observarse que las muestras bimetálicas 1/1 y 2/1, tienen una distribución entre 0.5 y 5.5 nm, la muestra 3/1, tiene una distribución mayor entre 0.5 y 7.5 nm, mientras que la muestras 5/1, 10/1 y 15/1, tienen una distribución intermedia de entre 0.5 y 6.5 nm.

La Figura 4.12 muestra los histogramas de las muestras Au-Ag/TiO<sub>2</sub> antes y después de reacción, de los catalizadores con relaciones molares Au/Ag: 1/1, 2/1 y 5/1, después del tratamiento térmico a 450 °C con flujo de H<sub>2</sub>.

En ellos se aprecia que hay un ligero cambio en la distribución de las partículas después de que los catalizadores son sometidos a la reacción de oxidación de CO, pues en las muestras 1/1 y 2:1, antes de reacción presentan distribuciones de 0.5 a 8.5 y hasta 6.5 nm respectivamente, y después de ser expuestas a la reacción disminuye a una distribución de entre 0.5 y 5.5 nm, y la muestra 3/1 cambia de tener una distribución de 0.5 a 5.5 nm, antes de ser expuesto a la reacción, a una distribución entre 0.5 y 6.5 después de reacción.

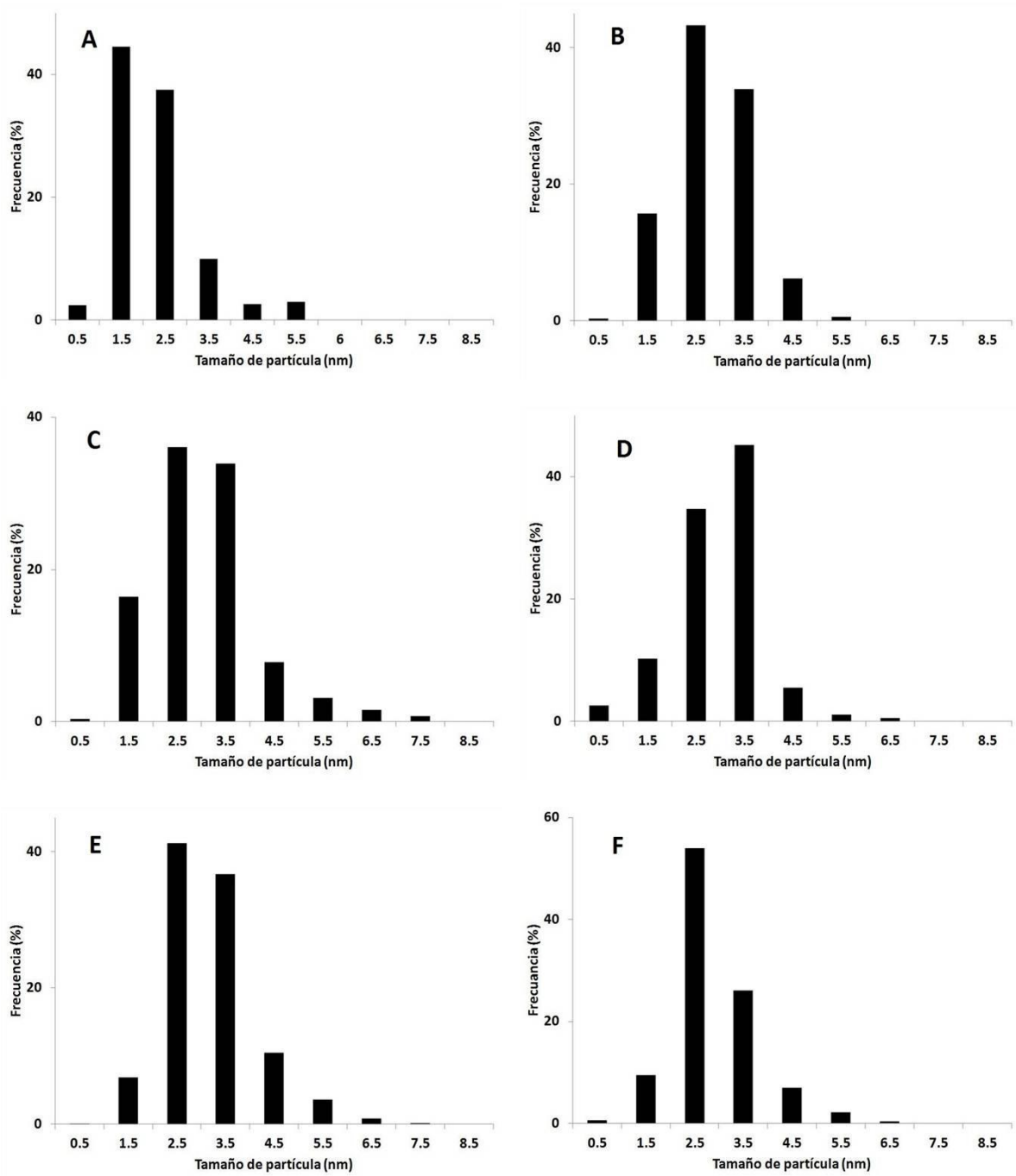


Figura 4.11 Histogramas del tamaño de partícula de las muestras de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> después de reacción con relación molar Au/Ag de (A) 1/1, (B) 2/1, (C) 3/1, (D) 5/1, (E) 10/1, (F) 15/1.

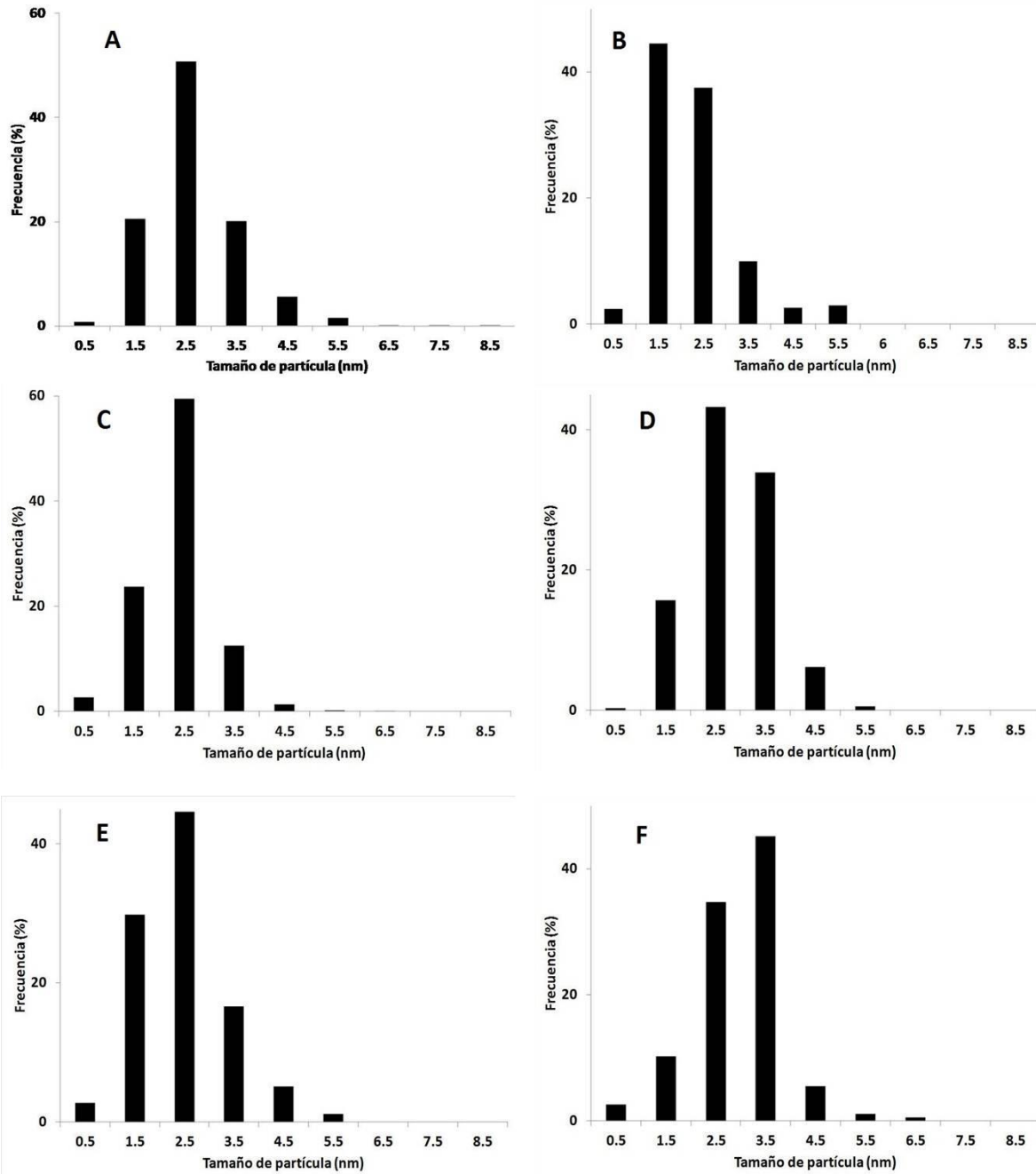


Figura 4.12 Histogramas del tamaño de partícula de las muestras de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> antes y después de reacción con relación molar Au/Ag de (A) 1/1 AR, (B) 1/1 DR, (C) 2/1 AR, (D) 2/1 DR, (E) 5/1 AR, (F) 5/1 DR.

La Figura 4.13 muestra los histogramas de distribución de tamaño de partícula de las muestras Au-Ag/CeO<sub>2</sub> con relaciones molares Au/Ag: 1/0, 0/1, 10/1, y 15/1, después del tratamiento térmico a 350 °C con flujo de H<sub>2</sub> y antes de ser expuestos a la reacción de oxidación de CO, puede observarse que, la distribución es mayor en comparación con las muestras soportadas en TiO<sub>2</sub>, pues la de estas muestras se encuentra de 0.5 a 7.5 y hasta 11.5 nm.

La muestra monometálica Au/CeO<sub>2</sub> y la bimetálica Au-Ag/CeO<sub>2</sub> con relación molar 5/1 tienen una distribución de entre 0.5 y 7.5 nm, que es la menor en las muestras soportadas en CeO<sub>2</sub>, la muestra bimetálica 15/1 tiene una distribución entre 0.5 y 8.5 nm, mientras que la muestra monometálica Ag/CeO<sub>2</sub>, tiene una distribución mayor que todas las muestras soportadas tanto en TiO<sub>2</sub> como en CeO<sub>2</sub>, que esta entre 0.5 y 11.5 nm.

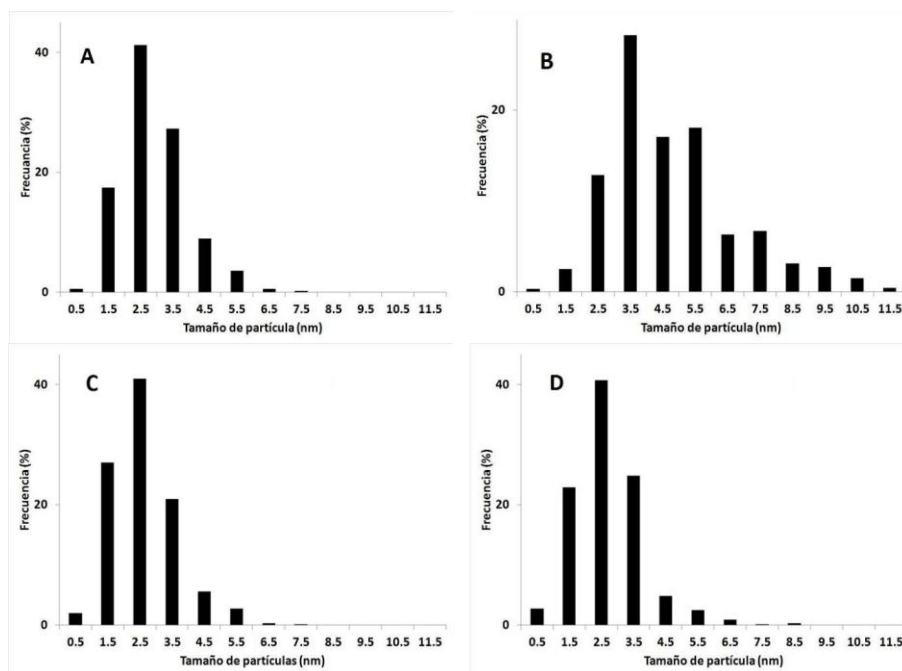


Figura 4.13 Histogramas del tamaño de partícula de las muestras de Au-Ag/CeO<sub>2</sub> antes de reacción con relación molar Au/Ag de (A) 1/0, (B) 0/1, (C) 5/1, (D) 15/1.

#### **4.7 Espectroscopía UV-VIS.**

Los resultados de espectroscopía UV-Vis para los catalizadores bimetálicos Au-Ag/TiO<sub>2</sub> y los correspondientes monometálicos se muestran en un gráfico de longitud de onda vs absorbancia, donde cada banda representa el efecto combinado de las partículas sintetizadas que contienen los dos metales (Au, Ag), tanto las muestras monometálicas, Au y Ag, como las bimetálicas, Au-Ag, muestran picos característicos.

Como se mencionó en la sección 3.4, los plasmones son oscilaciones colectivas de la densidad de la nube de electrones libres, por ejemplo, a frecuencias ópticas, la frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad de los electrones, la masa efectiva de los electrones y la forma y tamaño de la distribución de cargas.<sup>[88]</sup>

El máximo de la banda de plasmón para el oro metálico está entre 550 y 560 nm mientras que la banda del plasmón de plata se encuentra en longitudes de onda más bajas ~ 470 nm.<sup>[89]</sup>

La Figura 4.15 muestra los espectros de absorción UV-Vis, de las muestras soportadas en TiO<sub>2</sub> con diferentes relaciones molares (Au/Ag); para las muestras monometálicas Au/TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub> se observaron los picos de absorción a 561 nm y 486 nm respectivamente.

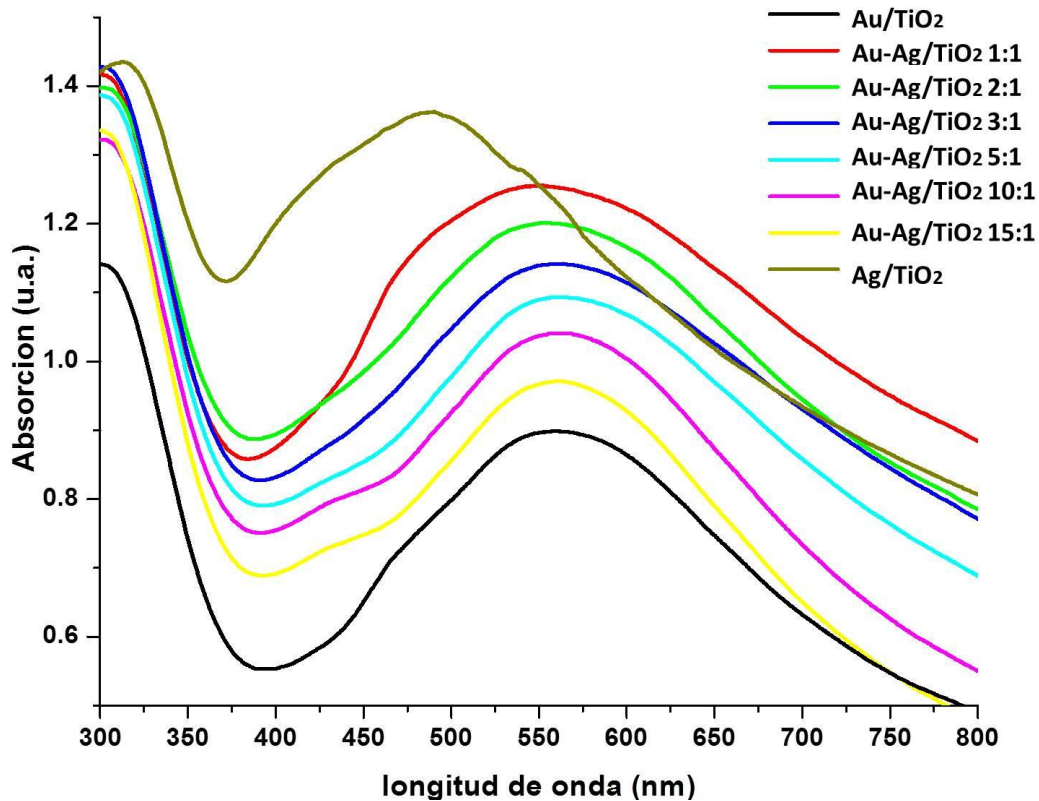


Figura 4.15 Espectros de absorción UV-Vis para las muestras Au-Ag/TiO<sub>2</sub> a diferentes relaciones molares Au/Ag.

En la misma figura puede observarse que todos los picos de absorción de las muestras bimetales se localizan entre las bandas de absorción mencionadas anteriormente, dependiendo de la relación Au/Ag en las muestras: 542 nm para la relación 1:1, 555 nm para la relación 2:1, 558 nm para la relación 3:1, 559 nm para la relación 5:1, 560 para la relación 10:1 y 559 nm para la relación 15:1, donde se observa que en las últimas muestras es mínimo el contenido de Ag por lo que la banda de absorción permanece cercana o en el mismo punto que la de la monometálica de oro.

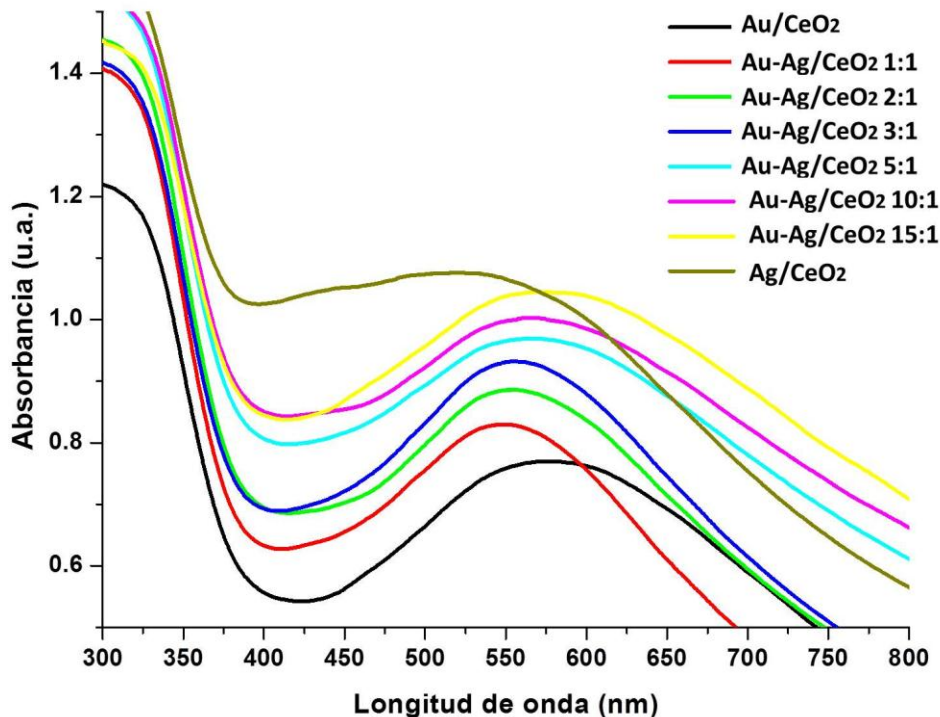


Figura 4.16 Espectros de absorción UV-Vis para las muestras Au-Ag/CeO<sub>2</sub> a diferentes relaciones molares Au/Ag.

La Figura 4.16 muestra los espectros de absorción de las muestras soportadas en CeO<sub>2</sub>, con diferentes relaciones molares (Au/Ag); para la muestra monometálica Au/CeO<sub>2</sub> el pico de absorción se encuentra en 576 nm, mientras que para la muestra monometálica Ag/CeO<sub>2</sub> la banda es muy amplia y no se pudo determinar con exactitud donde se encuentra su máximo, debido posiblemente, al tiempo transcurrido entre la preparación de la muestra y la medición del espectro UV-Vis, de igual manera en las muestras soportadas en TiO<sub>2</sub>, todos los picos de absorción de las muestras bimetalicas se localizan entre las bandas de absorción mencionadas para las referencias monometálicas, pero siempre cercanas a la posición de la banda del plasmón del oro, dependiendo de la relación Au/Ag en dichas muestras: 547 nm para la relación 1:1, 554 nm para la relación 2:1, 557 nm

para la relación 3:1, 565 nm para la relación 5:1, 568 para la relación 10:1 y 574 nm para la relación 15:1, donde se observa que al igual que las muestras de Au-Ag/TiO<sub>2</sub>, el máximo de la banda de plasmón se desplaza en función de la relación Au/Ag y en las últimas muestras es mínimo el contenido de Ag por lo que la banda de absorción permanece cercana o en el mismo punto que la monometálica de Au.

Tanto para los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub> como para los soportados en CeO<sub>2</sub>, se puede observar que hay un desplazamiento sistemático de la banda de plasmón hacia longitudes de onda más bajas conforme aumenta la proporción de plata en el catalizador. Esto es lógico debido a que la posición de la banda de plasmón de Ag está localizada en longitudes de onda menores (~ 470 nm). La longitud de la banda del plasmón de los catalizadores bimetálicos se mantiene cerca a la del oro monometálico, debido a que en todas las muestras preparadas la proporción de oro en peso es mayor que la de la plata.

Es importante resaltar que para las muestras bimetálicas, en ambos sistemas, hay una sola banda de plasmón, que indica que los átomos de Au-Ag están en interacción en las partículas y no como fases separadas. Estos resultados concuerdan con trabajos reportados por Wang y colaboradores<sup>[62]</sup> y por Yen y colaboradores<sup>[92]</sup> por ésta misma técnica refiriendo que los átomos de Au y Ag están combinados en las partículas, ellos concluyen que una sola banda de plasmón en los catalizadores metálicos Au-Ag es debido a la presencia de una aleación.



#### 4.8 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES).

Con el objetivo de estudiar la reducción tanto del oro como de la plata en las muestras monometálicas y bimetalicas, se realizaron estudios XANES in-situ en flujo de hidrógeno a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

A continuación se presentan los resultados de las pruebas XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) de los catalizadores tanto monometálicos como bimetalicos estudiados, dichos resultados se presentan en forma de curvas normalizadas de Absorción vs. Energía.

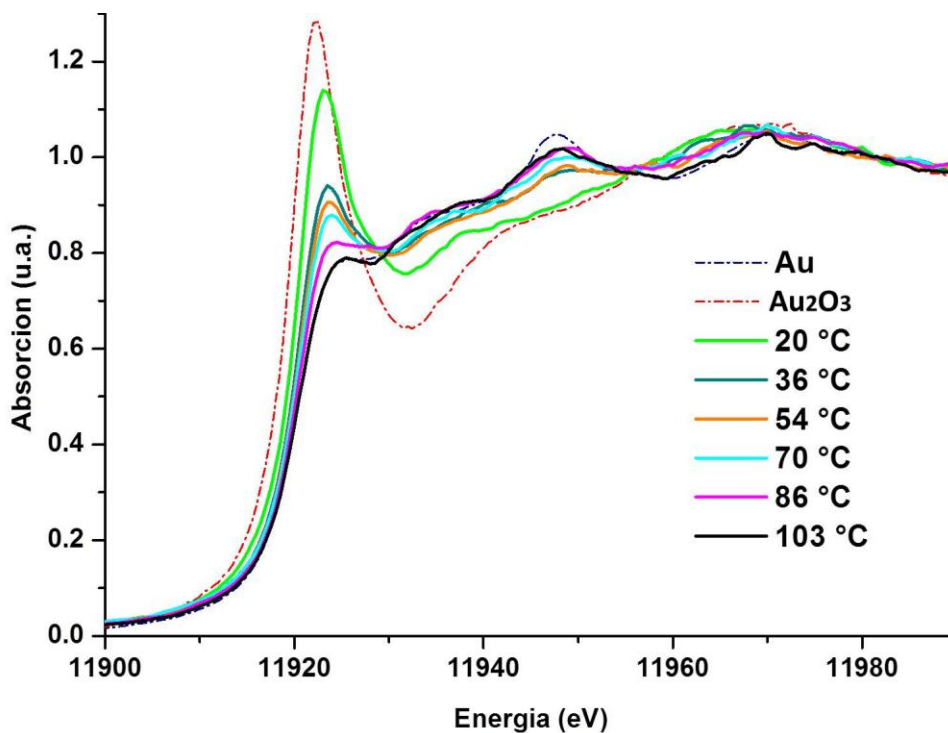


Figura 4.17 XANES de la muestra bimetalica Au-Ag/TiO<sub>2</sub> 1 mol de Au por 1 mol de Ag en el umbral de Au.

En la Figura 4.17 se muestra los espectros XANES de la muestra bimetalica Au-Ag/TiO<sub>2</sub> 1:1 en el umbral del oro a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

La línea roja punteada representa la referencia de  $\text{Au}^{3+}$  ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ) y la línea azul punteada, la referencia de  $\text{Au}^0$  (placa de oro), mientras que las líneas continuas muestran los espectros obtenidos de la muestra a diferentes temperaturas de reducción en hidrógeno.

En esta curva se observa que a la temperatura inicial (20 °C) prácticamente todo el oro se encuentra en forma de  $\text{Au}^{3+}$ , ya que el espectro obtenido es casi idéntico al de la referencia de  $\text{Au}^{3+}$  ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ). Posteriormente, cuando la muestra es calentada, el oro comienza a reducirse, observándose en la figura que la *línea blanca* que se encuentra a 11922 eV, empieza a desaparecer y el espectro se va transformando hasta llegar a ser prácticamente idéntico al de la placa de oro ( $\text{Au}^0$ ) cuando la temperatura de reducción con hidrógeno alcanza los 103 °C, es decir a ésta temperatura, el oro está ya totalmente reducido en el catalizador bimetálico.

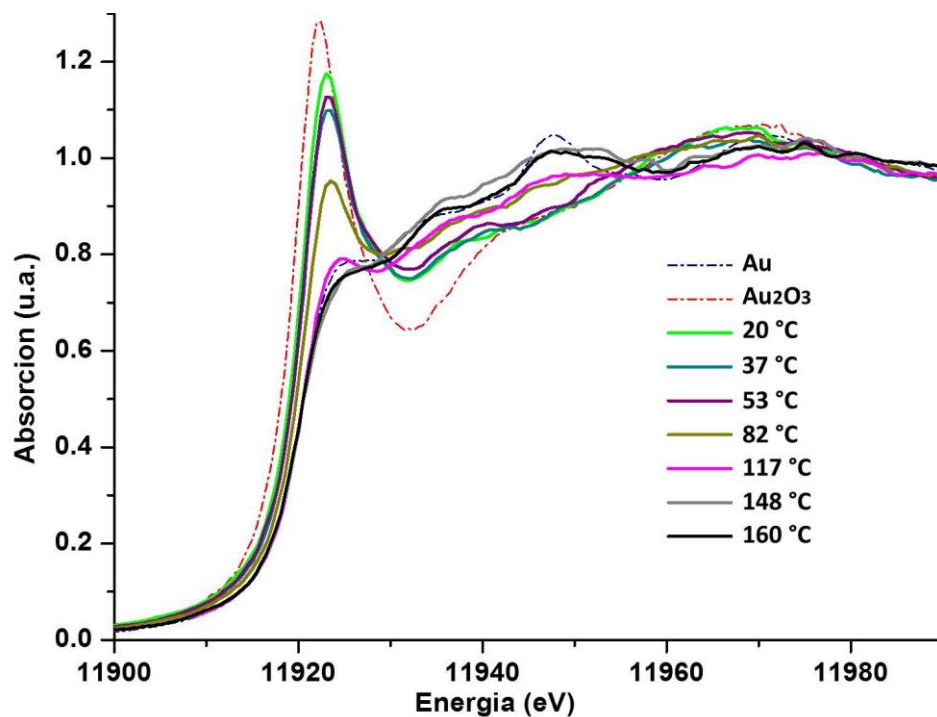


Figura 4.18 XANES de la muestra monometálica Au/TiO<sub>2</sub> 4% en peso de metal.

En la Figura 4.18 se muestran los espectros XANES de la muestra monometálica Au/TiO<sub>2</sub> 4% en peso de metal en el umbral del oro calentada in-situ a diferentes temperaturas, la línea roja punteada representa la referencia de Au<sup>3+</sup> (Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y la línea azul punteada la referencia de Au<sup>0</sup> (placa de oro), las líneas continuas muestran los espectros obtenidos de la muestra a diferentes temperaturas de reducción en hidrógeno.

Se observa que a la temperatura inicial, (20 °C) prácticamente todo el oro se encuentra en forma de Au<sup>3+</sup>, pues el espectro obtenido es muy similar al de la referencia Au<sup>3+</sup>. Posteriormente, cuando la muestra es calentada, el oro se reduce, lo cual se aprecia claramente, cuando la línea blanca que aparece a 11922 eV empieza a desaparecer, y el espectro va cambiando hasta llegar a ser prácticamente oro metálico (Au<sup>0</sup>) cuando la temperatura de reducción con hidrógeno alcanza los 160 °C, con lo que a esta temperatura el oro en la muestra monometálica está completamente reducido.

Haciendo una comparación de las muestras bimetalica y monometálica, Figuras 4.17 y 4.18 respectivamente, se observa que la temperatura de reducción del Au en la muestra bimetalica (103°C) es menor que la temperatura de reducción del Au en la muestra monometálica (160 °C); esto indica que el oro y la plata se encuentran combinados e interaccionando en las partículas en la muestra bimetalica y no separados, de lo contrario, la temperatura de reducción del oro debería ser la misma en ambos casos.

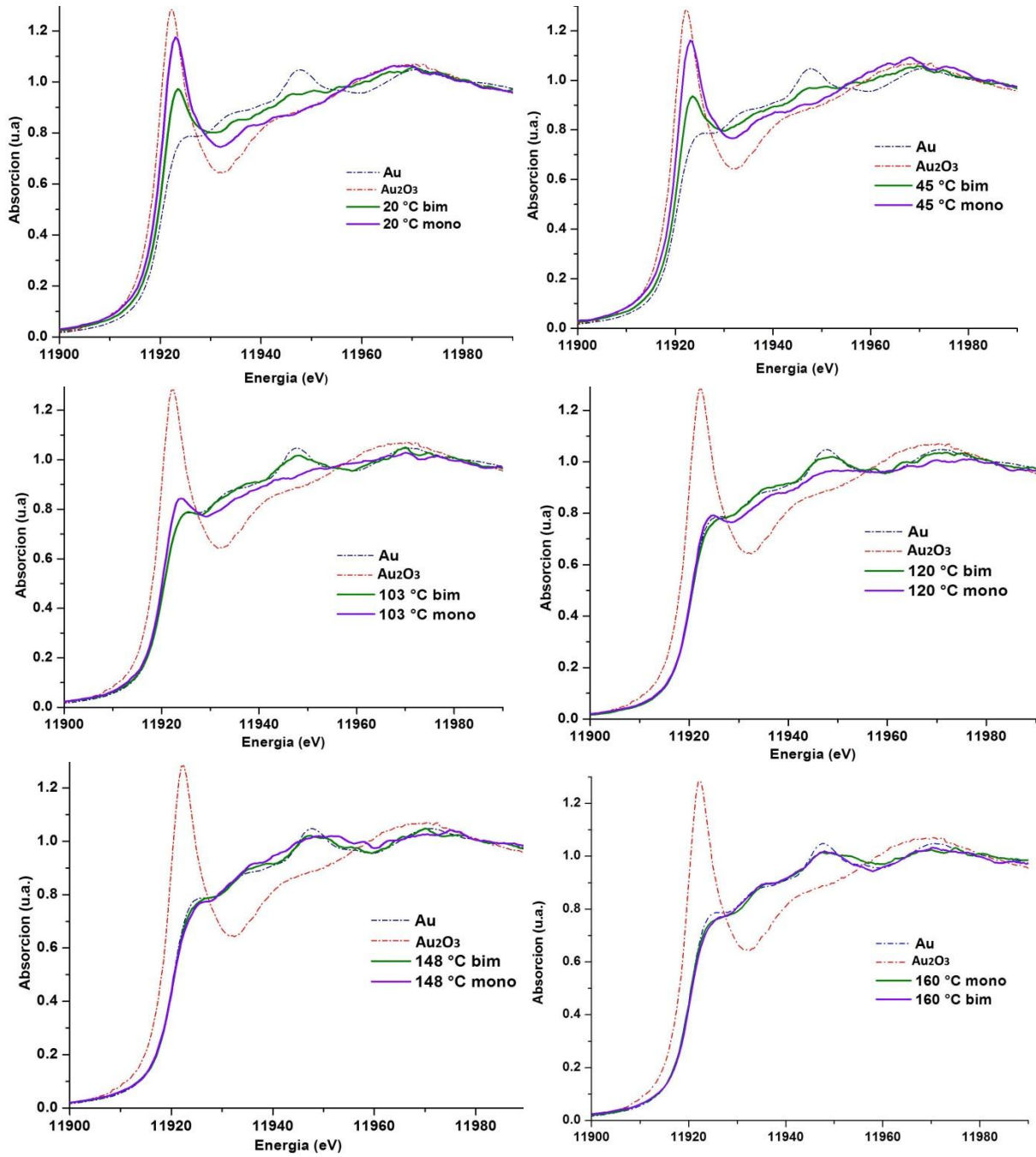


Figura 4.19 Comparación de las muestras monometálica y bimetalica en el umbral del Au  
20 – 160 °C.

En la Figura 4.19 se muestra la comparación de la muestra monometálica con respecto a la bimetalica a diferentes temperaturas (entre 20 y 160 °C) en el umbral del oro. En esta Figura, se aprecia que desde temperatura ambiente en la muestra bimetalica, el Au está más reducido, llegando a reducirse por completo a los 103 °C, mientras que en la muestra monometálica el Au se reduce hasta los 160 °C, lo anterior indica claramente el efecto producido al agregar un segundo metal, en nuestro caso Ag, pues el oro en la muestra bimetalica se reduce primero, y también, teniendo la relación Au/Ag adecuada, mejora las propiedades catalíticas de las muestras, como se mostró en la sección 4.4.

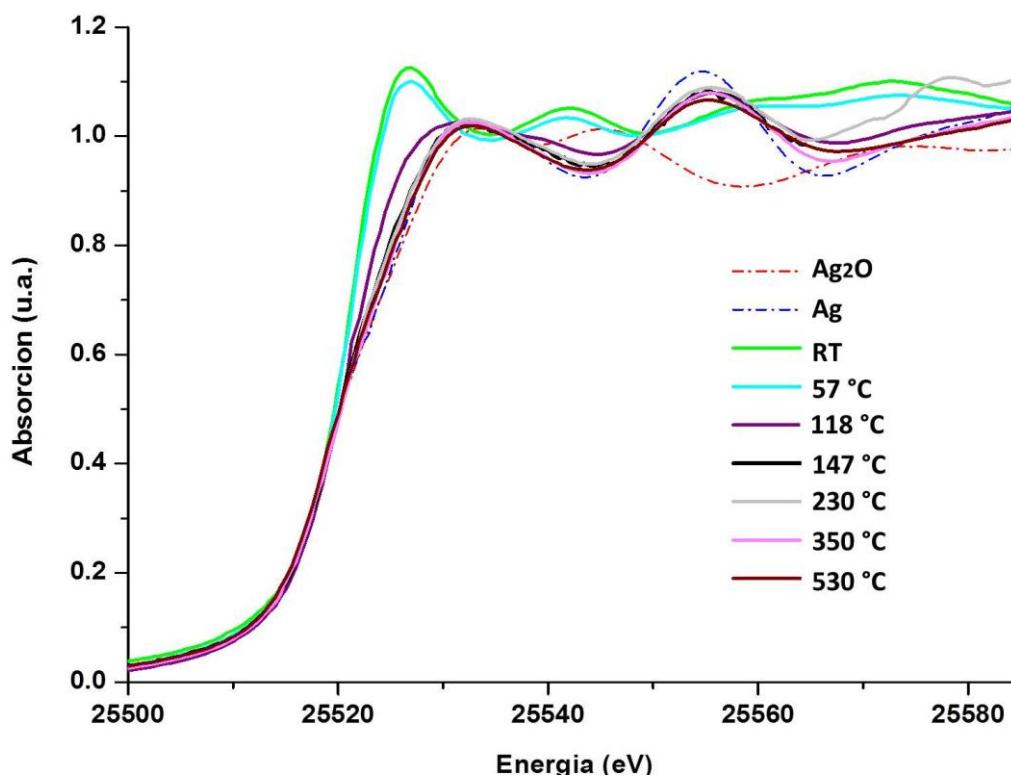


Figura 4.20 XANES de la muestra bimetalica Au-Ag/TiO<sub>2</sub> 1 mol de Au por 1 mol de Ag en el umbral de Ag.

También se hizo un estudio de la reducción de la plata en las muestras tanto monometálica como bimetálica 1:1 (Au:Ag), en este caso el estudio XANES se llevó a cabo en el umbral de la plata. En la Figura 4.20 se muestra los espectros XANES de la muestra bimetálica Au-Ag/TiO<sub>2</sub> con relación 1:1 (Au:Ag) en el umbral de la plata realizada a diferentes temperaturas, la línea roja punteada representa la referencia de Ag<sup>+</sup> (Ag<sub>2</sub>O) y la línea azul punteada la referencia de Ag<sup>0</sup> (placa de plata), mientras que las líneas continuas muestran la evolución del estado de oxidación de la plata en función de la temperatura a la que se calienta el catalizador bimetálico en hidrógeno.

En esta curva se observa que a la temperatura inicial (20 °C), el espectro obtenido es diferente al de las referencias, pues se observa un primer pico a 25526 eV, mientras que la línea blanca de Ag<sup>0</sup> se encuentra a 25532 eV, posteriormente al calentarse la muestra desaparece el primer pico y la plata queda reducida a 147 °C.

Como puede observarse, la forma del espectro de la Figura 4.20, obtenido en el umbral de la plata de la muestra bimetálica, no corresponde ni al de la plata en forma de óxido (Ag<sub>2</sub>O o AgO) ni al de la plata metálica. Aparentemente, el espectro obtenido es más cercano al obtenido por cálculos FEFF8 (ver Anexo) al del AgCl, por lo que aparentemente la plata estaría reaccionando con los iones Cl<sup>-</sup> que se liberan del HAuCl<sub>4</sub> durante el depósito del oro en el catalizador bimetálico.

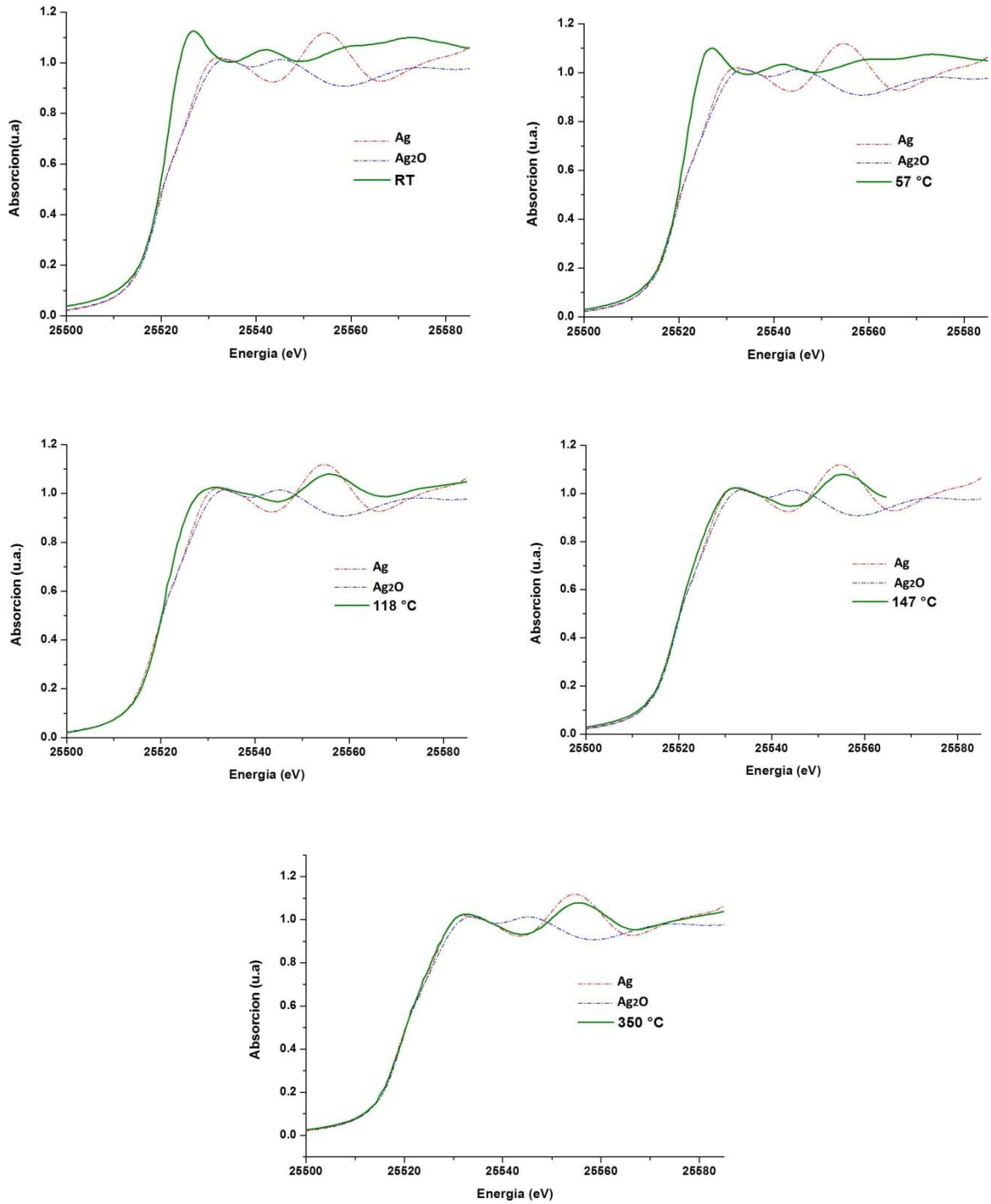


Figura 4.21 Comparación de temperaturas en la muestras bimetalica en el umbral de Ag 20 - 350°C.

La Figura 4.21 muestra la reducción de la plata en la muestra bimetalógica con respecto a la temperatura (entre 20 y 350 °C) en el umbral de la plata. En esta Figura, se aprecia que a temperatura ambiente en la muestra bimetalógica, se aprecia un pico (a 25526 eV) que no corresponde a ninguna de las referencias, posteriormente al aumentar la temperatura la plata se reduce gradualmente, se observa claramente que la plata queda completamente reducida a 147 °C como se mencionó anteriormente, finalmente al llegar a 350 °C el espectro es el mismo.

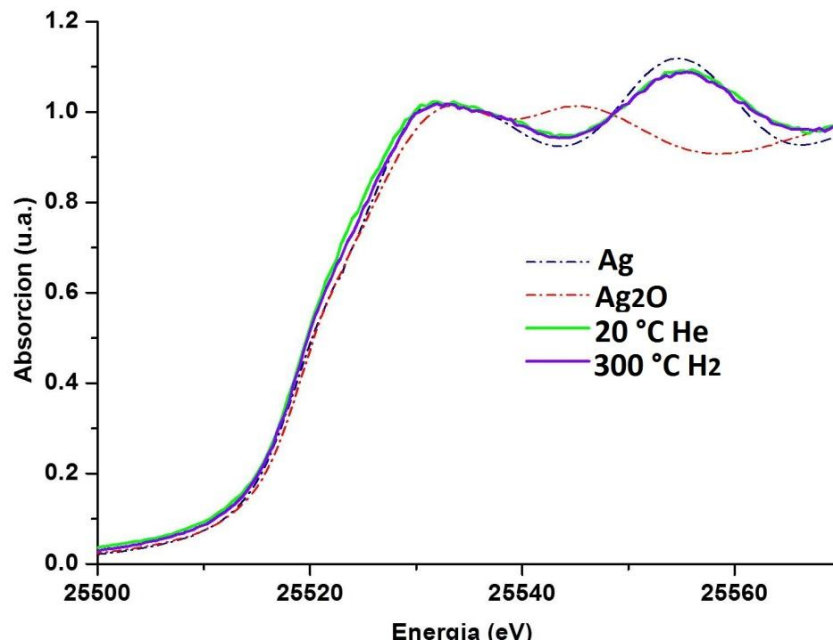


Figura 4.22 XANES de la muestra monometalógica Ag/TiO<sub>2</sub> 4% en peso de metal con flujo de hidrógeno.

La Figura 4.22 muestra los espectros XANES de la muestra monometalógica Ag/TiO<sub>2</sub> en el umbral de la plata realizada a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, la línea roja punteada representa la referencia de Ag<sup>+</sup> (Ag<sub>2</sub>O) y la línea azul punteada, la referencia de Ag<sup>0</sup> (placa plata).



En la figura se puede observar, que la muestra monometálica se encuentra reducida desde el comienzo de la experimentación, a 20 °C con flujo de helio y posteriormente a la misma temperatura pero con flujo de oxígeno, no se aprecia ningún cambio en su estado de oxidación, y al calentar la muestra con flujo de hidrogeno, la muestra permanece reducida todo el tiempo.

Haciendo una comparación de las muestras bimetálica y monometálica, figuras 4.20 y 4.22, respectivamente, se observa que en la muestra monometálica, la plata se encuentra reducida desde el inicio de la experimentación a temperatura ambiente, mientras que en la muestra bimetálica, a la misma temperatura, se observa un pico 25526 eV, que no corresponde a ninguna de las referencias, esto implica que la plata se oxida durante el proceso de depósito del oro en la muestra, probablemente para formar especies conteniendo Ag-Cl.

## **5. Conclusiones**

Se prepararon catalizadores monometálicos (Au, Ag) y bimetálicos (Au-Ag) por el método de depósito precipitación, el cual ha mostrado ser adecuado para preparar catalizadores bimetálicos Au-Ag soportados en óxidos reducibles, como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ , pues permitió depositar partículas metálicas muy pequeñas (2 – 3 nm) en dichos soportes, de acuerdo a los resultados obtenidos en los análisis de microscopía electrónica utilizando el modo de contraste Z.

En todos los casos el sistema Au-Ag/ $\text{TiO}_2$  fue más activo que el sistema Au-Ag/ $\text{CeO}_2$ . Los resultados de actividad catalítica muestran efectos sinérgicos al combinar el oro y la plata y soportarlos ya sea sobre  $\text{TiO}_2$  o sobre  $\text{CeO}_2$ , cuando la relación de los metales es optimizada.

Pudo observarse que, a diferencia del sistema monometálico Au/ $\text{TiO}_2$  en el que el tamaño de partícula es un factor fundamental, en el caso de los sistemas bimetálicos, el tamaño de partícula deja de ser importante en la actividad catalítica pues, de acuerdo a los resultados obtenidos por TEM, el tamaño de partícula en todas las muestras no varía mucho (2 – 3 nm), incluso después de haber sido sometidas a la reacción de oxidación de CO, sin embargo sí se observan cambios significativos en la actividad catalítica hacia la oxidación de CO.

Por otro lado en catalizadores bimetálicos, un factor importante es la proporción de los metales en la muestra, pues ajustando dicha proporción es como se logra un incremento en la actividad catalítica, siendo la proporción 5:1 (Au:Ag) en ambos sistemas ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ ), la que dio mejores resultados de conversión de CO

Se encontró que para las pruebas catalíticas, la temperatura óptima de reducción es de 550 °C para las muestras soportadas en TiO<sub>2</sub> y 350 °C para aquellas soportadas en CeO<sub>2</sub>. También, en la optimización de los parámetros de preparación y de reacción, mostró que para el sistema Au-Ag/TiO<sub>2</sub>, la relación óptima de metales Au:Ag se encuentra en una proporción baja de plata, de aproximadamente 5:1 que en conjunto con la temperatura de tratamiento térmico en la reducción del mismo genera catalizadores más activos que en todos los demás sistemas, incluso que los de oro y plata monometálicos.

En el caso de las muestras soportadas en CeO<sub>2</sub> se mostró que la relación molar 5:1, también generó el catalizador más activo comparado con las demás muestras bimetalicas soportadas en CeO<sub>2</sub>, incluyendo las muestras monometálicas de oro y plata.

Los catalizadores bimetalicos soportados en TiO<sub>2</sub> son más estables que los soportados en CeO<sub>2</sub> de acuerdo a las pruebas de desactivación.

Por último, se pudo constatar que las partículas forman un sistema bimetalico en el que los átomos de oro y de plata se encuentran combinados en las partículas, tanto con las pruebas de UV-Vis, que muestra que los plasmones de las muestras bimetalicas presentan una sola banda que se encuentra entre las bandas de los plasmones de las referencias monometálicas, y varía la posición dependiendo de la cantidad de plata en las muestras, como por los resultados XANES en los que se observa claramente la influencia de un segundo metal en el sistema, pues la muestra bimetalica se reduce primero que la monometalica, incluso al observar los

resultados a bajas temperaturas, temperatura ambiente, se observa que el catalizador bimetalico se encuentra más reducido que el monometalico, resultado de la interacción de las partículas en dicho sistema.

## 6. Referencias.

1. Meneses Tello Felipe, "*Hidrocarburos y ciencia básica y aplicada*", *La catálisis en México, Consulta permanente del programa universitario de energía*, Coordinación de la investigación científica, 1985: México D.F.
2. Fuentes Sergio, Díaz Gabriela, *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, Fondo de Cultura Económica, colección de La Ciencia para todos, núm. 59, 2ª edición, México 1997.
3. G.J. Hutchings, M. Haruta, Appl. Catal. A: General, 2005. **2**: p. 295.
4. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Chem. Lett, 1987. **2**: p. 405.
5. M. Haruta, CATTECH, 2002. **6**: p. 102.
6. C.K. Costello, M.C. Kung, H.-S. Oh, K.H. Kung, Appl. Catal. A, 2002. **232**: p. 159.
7. M. Daté, M. Haruta, J. Catal., 2001. **201**: p. 221.
8. M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C.v. Veen, Muhler, V. Plzak, R.J. Behm, J. Catal., 2001. **197**: p. 113.
9. S.Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, Stud. Surf. Sci. Catal, 1995. **91**: p. 227.
10. R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, J. Catal., 2004. **222**: p. 357.
11. M Haruta, Catal. Today, 1997, **36**: p. 153.
12. G.C. Bond, D.T. Thompson, Catal. Rev.-Sci. Eng., 1999. **41**: p. 319-388.
13. S. Carretin, P. Concepción, A. Corma, J.M. López Nieto, V.F. Puntes, Angew. Chem. Int. Ed, 2004. **43**: p. 2538.
14. M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, Angew. Chem. Int. Ed, 2004. **43**: p. 2129.
15. M.S. Chen, D.W. Goodman, Science, 2004. **306**: p. 252.
16. N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.K. Norskov, J. Catal., 2004. **223**: p. 232.
17. S. Arrii, F. Morfin, A.J. Renouprez, J.L Rousset, J. Am. Chem. Soc., 2004. **126**: p. 1199.
18. Z.P. Liu, X.Q. Gong, J. Kohanoff, C. Sanchez, P. Hu, Phys. Rev. Lett, 2003. **91**: p. 266102.
19. L.M. Molina, B. Hammer, Phys. Rev. B, 2004. **69**: p. 155424.
20. A.Q. Wang, C.M. Chang, C.Y. Mou, J. Phys. Chem. B, 2005. **109**: p. 18860.
21. L.A. Hermans, J.W. Geus, Stud. Surf. Sci. Catal., 1979. **4**: p. 113.
22. J.A. van Dillen, J.W. Geus, L. A. Hermns, J. van der Meijden, in *Proc. 6th Intern. Congr. Catal.*, P.B.W. G.C. Bond, F.C. Tompkins, Editor. 1977, The Chemical Society: London. p. 677.

23. G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by gold*, ed. G.J. Hutchings. 2006, London: Imperial College Press.
24. R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A*, 2005. **291**: p. 62.
25. A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002. **302**: p. 1.
26. M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, 1999. **54**(381).
27. M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Lett*, 1998. **56**: p. 195.
28. R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 2002. **106**: p. 7634.
29. M. Haruta, *Chem. Record*, 2003. **3**: p. 75.
30. T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surf. Interf. Anal.*, 2001. **31**: p. 73.
31. M. Mavrikakis, P. Stoltza, J.K. Norskov, *Catal. Lett*, 2000. **64**: p. 101.
32. M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science*, 1998. **281**: p. 1647.
33. A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, K. Asakura, Y. Matsui, T. Kogure, T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 2000. **196**: p. 56.
34. A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, H. Liu, Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A*, 1999. **182**: p. 9.
35. M. Haruta, H. Kagenyama, N. Kamijo, T. Kobayashi, F. Delannay, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 1988. **44**: p. 33.
36. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Lijima, *J. Catal.*, 1989. **11**: p. 301.
37. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, 1993. **144**: p. 175.
38. M Haruta, S. Tsubota., A. Ueda H. Sakurai, *Surface Science and Catalysis*, 1993. **77**: p. 45.
39. Y. Yuan, A.P. Kozlova, K. Azakura, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 1997. **170**: p. 191.
40. J.D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer, A. Baiker, *J. Catal.*, 1999. **181**: p. 223.
41. M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catal. Lett*, 1998. **51**: p. 53.
42. R. Meyer, C. Lemire, Sh.K. Shakhutdinov, H.–J. Freud, *Gold Bull.*, 2004. **37**: p. 72.
43. K.Okazaki, S. Ichikawa, Y. Maeda, M. Haruta, M. Kohyama, *Appl. Catal. A*. **7B**: p. 4595.
44. M. Jacob, H. Levanon, P.K. Kamat, *Nano Lett.*, 2003. **3**(353).
45. H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanches, U. Heiz, U. Landman, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2003. **42**: p. 1297.
46. Bond, G.C., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ed. H.K. G. Ertl, J. Weitkamp. Vol. 2. 1997.

47. B.K. Min, W.T. Wallace, D.W. Goodman, Surf. Sci., 2006. **600**: p. L7-L11.
48. T.V. Choudhary, D.W. Goodman, Appl. Catal. A, 2005. **291**: p. 32.
49. S.D. Lin, M. Bollinger, M.A. Vannice, Catal. Lett, 1993. **17**: p. 245.
50. S.D. Lin, M.A. Vannice, Catal. Lett, 1991. **10**: p. 47.
51. Z.M. Liu, M.A. Vannice, Catal. Lett, 1997. **43**: p. 51.
52. V. Schwartz, D.R. Mullins, W. Yan, B. Chen, S. Dai, S.H. Overbury, J. Phys. Chem. B, 2004. **108**: p. 15782.
53. W. Yan, B. Chen., S.M. Mahurin, S. Dai, S.H Overbury, Chem. Commun., 2004: p. 1918.
54. W. Yan, B. Chen, S.M. Mahurin, V. Schwartz, D.R. Mullins, A.R. Lupini, S.J. Pennycook, S. Dai, S.H. Overbury, J. Phys. Chem. B, 2005. **109**: p. 10676.
55. W.-L. Deng, J. De Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopolus, Appl. Catal. A: General, 2005. **291**: p. 126.
56. J.C. Frost, Nature, 1988. **334**: p. 577.
57. M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, K. Yamaguchi, Appl. Catal. A: General, 2005. **291**: p. 37.
58. Y. Xu, M. Mavrikakis, J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: p. 9298.
59. G. Mills, M.S. Gordon, H. Metiu, J. Phys. Chem. B, 2003. **118**: p. 4198
  
60. T.S. Kim, J.D. Stiehl, C.T. Reeves, R.J. Meyer, C.B. Mullins, J. Am. Chem. Soc., 2008. **125**(2018).
61. J.D. Stiehl, T.S. Kim, S.M. McClure, C.B. Mullins, J. Am. Chem. Soc., 2004. **126**: p. 1606.
62. A.Q. Wang, J.H. Liu, S.D. Lin, T.S. Lin, C.Y. Mou, J. Catal., 2005. **233**: p. 186.
63. A. Baiker, M. Maciejewski, S. Tagliaferri, P. Hug, J. Catal., 1995. **151**: p. 407.
64. H. Nakatsuji, H. Nakai., Chem. Phys. Lett., 1990. **174**: p. 283.
65. H. Nakatsuji, H. Nakai, Can. J. Chem., 1992. **70**: p. 404.
66. H. Nakatsuji, Z.M. Hu, H. Nakai, K. Ikeda, Surf. Sci., 1997. **387**: p. 328.
67. A. Sandell, P. Bennich., A. Nilsson, B. Hernäns, O. Björneholm, N. Matensson, Surf. Sci., 1994. **310**: p. 16.
68. M. Zhou, S. Chen, S. Zhao, H. Ma, Physica E, 2006. **33**: p. 29.
69. S. Devarajan, B. Vimalan, S. Sampath, J. Colloid. Interface. Sci, 2004. **278**: p. 176.
70. M.J. Hosteler, C. Zhong, B.K.H. Yen, J. Anderegg, S.M. Gross, N.D. Evans, M. Porter, R.W. Murray, J. Am. Chem. Soc., 1998. **120**: p. 9396.
71. H.Z. Shi, L.D. Zhang, W.P. Cai, J. Appl. Phys., 2000. **87**: p. 1572.
72. N. Aihara, K. Torigoe, K. Esumi, Langmuir, 1998. **14**: p. 4945.
73. J.H. Hodak, A. Henggleim, M. Giersig, G.V. Hartland, J. Phys. Chem. B 2000. **104**: p. 11708.

74. Y. Chen, C. Yeh, Chem. Commun., 2001: p. 371.
75. M.P. Mallin, C.J. Murphy., Nano Lett., 2002. **2**(1235).
76. Y. Liu, H. Lee, H. Peng, Chem. Phys. Lett., 2004. **400**: p. 436.
77. A.T. Izgaliev, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, Chem. Phys. Lett., 2004. **390**: p. 467.
78. P. Selvakannan, A. Swami, D. Srisanthiyanarayanan, P.S. Shirude, R. Pasricha, A.B. Mandale, M. Sastry, Langmuir, 2004. **20**: p. 7825.
79. Y. Cao, R. Lin, C.A. Mirkin, J. Am. Chem. Soc., 2001. **123**: p. 7961.
80. S. Mandal, P. Selvakannan, R. Pasricha, M. Sastry, J. Am. Chem. Soc., 2003. **125**: p. 8440.
81. H. Okamoto, T.B. Massalski, *Phase Diagrams of Binary Gold Alloys*. Metals Park, ed. A. International. 1987.
82. J.H. Liu, A.Q. Wang, Y.S. Chi, H.P. Lin, C.Y. Mou, J. Phys. Chem. B, 2005. **109**: p. 40-43.
83. Y. Iisuka, T. Miyamae, T. Miura, M. Okumura, M. Daté, J. Catal., 2009. **262**: p. 280-286.
84. D.I. Kondarides, X.E. Verykios, J. Catal., 1996. **158**: p. 363.
85. M.J. Yacamán, J.R. Gasga, *MICROSCOPIA ELECTRÓNICA, Una visión del microcosmos*. 1a ed, ed. CONACYT. 1998, México: Fondo de Cultura Económica.
86. M.G. Zegarra, S. Montesinos, *Aplicación de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu-10 Al*, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile.
87. Brennan, *UV/VIS Spectroscopy*. 2006: University of Pretoria.
88. K.L. Kelly, E.C., L.L. Zho, G.C. Schatz, J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: p. 668-677.
89. H. Xu, M. Käll, Sensors and Actuators B, 2002. **87**: p. 244-249.
90. Matthew, N., *Fundamentals of XAFS*, ed. U.o. Chicago. 2004, Chicago, IL. 1,2, 37-40.
91. Bare, S.R., *XANES Measurements and Interpretation*, in *EXAFS Data Collection and Analysis Course*. 2005.
92. C.W. Yen, M.L. Lin, A.Q. Wang, S.A. Chen, J.M. Chen, C.Y. Mou, J. Phys. Chem. C, 2009. **113**: p. 17831-17839.



## Anexo.

### Cálculos FEFF.

Para entender los espectros XANES obtenidos, se realizaron algunos cálculos:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{AgCl}$ .

Los XANES calculados en el umbral de  $\text{Ag}$  son similares a los XANES experimentales de  $\text{Ag}$  y  $\text{AgO}$  (Figure 1). Los XANES calculados en el umbral de  $\text{Ag}$  del  $\text{Ag}_2\text{O}$  es diferente al experimental tal vez debido a una evolución de la muestra de  $\text{Ag}_2\text{O}$  bajo el rayo de los rayos X.

Los espectros XANES calculados de  $\text{AgCl}$  es similar a la señal experimental obtenida de la muestra bimetalica en el umbral de  $\text{Ag}$  (Figura 1c). Esto indica que las especies de  $\text{Ag}$  depositadas inicialmente han reaccionado con el  $\text{Cl}^-$  producido durante la transformación del  $\text{AuCl}_4^-$  al depositar las especies de  $\text{Au}$ .

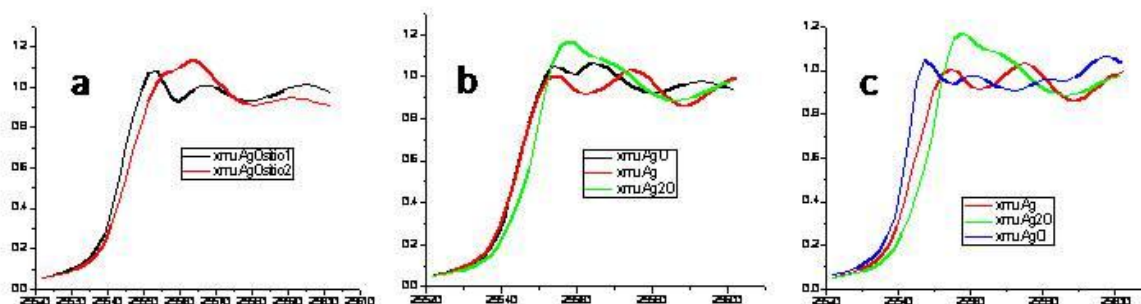


Figura 1. Cálculos FEFF8 en el umbral de  $\text{Ag}$  para a) los dos sitios  $\text{AgO}$  b).  $\text{Ag}$  óxido y  $\text{Ag}$  metal c)  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}^0$  and  $\text{AgCl}$