



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

*Catalizadores a base de nanopartículas de Oro, Cobre y
Bimetálicas soportadas en TiO₂ para la reacción de
Oxidación de CO.*

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA.

P R E S E N T A:

KARINA ALONSO NAVARRO.

TUTOR:

Dr. ZANELLA SPECIA RODOLFO.



2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

DIRECCIÓN DE LA FACULTAD

JEFE DE LA UNIDAD DE
ADMINISTRACION ESCOLAR
P R E S E N T E

Comunico a usted que el alumno(a) ALONSO NAVARRO KARINA con número de cuenta 301006516 de la carrera Ingeniería Química se le ha fijado el día 25 del mes de Febrero del 2011 a las 12:00 horas para presentar examen profesional que tendrá lugar en esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	Dr. José Ángel Rojas Zamorano	
VOCAL	Dr. Rodolfo Zanella Specia	
SECRETARIO	Dr. Roberto Mendoza Serna	
SUPLENTE	Fis. Carlos Javier Martínez Gómez	
SUPLENTE	M. en I. Enrique Ortega Valencia	

El título de su Tesis Profesional que presenta es "CATALIZADORES A BASE DE NANOPARTÍCULAS DE ORO, COBRE Y BIMETÁLICAS SOPORTADAS EN TiO₂ PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO".

Opción de Titulación Tesis Profesional

DE ESTUDIOS SUPERIORES
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA
DIRECCION
A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., de de
DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ
DIRECTOR DE LA FACULTAD

RECIBI
OFICINA DE EXAMENES
PROFESIONALES Y DE GRADO

Vo.Bo
DR. ROBERTO MENDOZA SERNA
JEFE DE LA CARRERA

DEDICATORIA.

Durante estos años de lucha constante, de gratas vivencias, momentos de éxitos y también de angustias, desesperanza para poder cumplir mis objetivos y así poder alcanzar uno de mis mas grandes anhelos, culminar mi carrera, los deseos de superarme y de lograr mi meta eran tan grandes que logre vencer todos los obstáculos y es por ello que dedico este triunfo a quienes en todo momento me llenaron de amor y apoyo:

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

A mi madre, *Ma. Eugenia Navarro*, por haberme educado y soportado mis errores; por sus consejos, pero más que nada, por su amor.

¡Gracias por darme la vida!

¡Te quiero mucho!

A mi padre *Venancio Alonso*, a quien le debo todo en la vida, le agradezco el cariño, la paciencia y el apoyo que me brindó para culminar mi carrera profesional.

A mi abuelo *Toribio Alonso (q.e.p.d.)*, Por ser un gran ejemplo y no alcanzo a ver los resultados de mis esfuerzos.

A mi hermano *Israel Alonso*, por su apoyo y cariño que me brinda.

A mis sobrinos, *Valentina, Isaac y Moisés*, a quienes adoro y llenan mi vida de alegría.

A todos, gracias de corazón por soportarme y quererme como soy.

GRACIAS!!!!

AGRADECIMIENTOS.

A la universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, que me dieron la oportunidad de formar parte de ellas.

A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por su interés, disponibilidad y confianza para desarrollar este trabajo.

Se agradece el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo de los siguientes proyectos:

- Proyecto universitario de Nanotecnología Ambiental (PUNTA-IMPULSA 01).
- Proyecto CONACYT 55154 "Estudio Físicoquímico de nanopartículas de oro, plata y cobre soportadas para su uso en catálisis ambiental".
- Proyecto IN08310 (DGAPA-UNAM).
- Red de Nanociencia y Nanotecnología del CONACYT.

Al CCADET (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico) perteneciente a la UNAM y a todo su personal, por las facilidades otorgadas tanto en investigación como en experimentación de este trabajo, en especial al Dr. José Ocotlan Flores Flores.

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

Al I.Q. Iván Puente Lee del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Química de la UNAM por su colaboración en la parte de análisis por EDS.

A la I.Q. Adriana Tejeda del Laboratorio de Rayos X en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por su colaboración en la parte de análisis por Difracción de Rayos-X.

A mis Abuelitas Catalina Medina y María Iñíguez (q.e.p.d.), por su apoyo y cariño en todo momento hacia conmigo.

A mis primos Pamela, Lilitiana, Tania, Christian, Valeria, Anahi, Irving, Antonio y Karla, por todos los momentos gratos que hemos pasado juntos y los que nos faltan.

A mí Tías, Aurelia, María y Lourdes; por la convivencia que hemos tenido desde siempre y por su cariño. Gracias a ustedes!!

A mis amigos del "KALBOM", Blanca, Oscar, Aide y Lizbeth; por todos esos recuerdos maravillosos que tenemos desde que nos conocemos y sobre todo por seguir juntos, Muchas Gracias.

A mis amigos I.Q., con quien compartí tantos momentos, Mónica, Pablo, José Luis, Amparo, Migue Ángel, Eduardo, Ángeles, Elizabeth, Vianey, Lalo. Gracias a todos por su compañía y por compartir un poco de su tiempo conmigo.

A los Sinodales, por el tiempo para poder revisar este trabajo y por sus aportaciones.

Contenido.

	Pág.
Capítulo 1. Generalidades.	
1.1 Nanociencia y Nanotecnología.	2
1.1.1 Nanociencia. ..	2
1.1.2 Nanotecnología.	3
1.1.2.1 Un Poco de Historia.	5
1.2 Nanopartículas. ..	6
1.3 Catálisis.	8
1.3.1 Oro en la catálisis.	10
1.3.1.1 Síntesis de Catalizadores de Au soportados.	13
1.3.2 Cobre en la catálisis.	15
1.3.3 Catalizadores Bimetálicos.	16
1.4 Objetivos.	19
1.5 Hipótesis.	19
Capítulo 2. Parte Experimental.	
2.1 Preparación de Catalizadores Monometálicos.	21
2.1.1 Catalizador de Au.	21
2.1.2 Catalizador de Cu.	26
2.2 Preparación de Catalizadores Bimetálicos.	28
2.2.1 Depósito Secuencial.	28
2.2.2 Coprecipitación.	32
2.2.2.1 Coprecipitación con Urea.	32
2.2.2.2 Coprecipitación con NaOH.	33

2.3 Tratamiento Térmico.	34
2.4 Caracterización de los Catalizadores.	36
2.4.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS o EDX).	36
2.4.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR).	38
2.4.3 Espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis).	40
2.4.4 Difracción de Rayos X (DRX).	41
2.4.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).	44
2.4.6 Espectroscopia de IR mediante Refracción Difusa (DRIFTS).	46
2.5 Pruebas Catalíticas.	49
2.6 Pruebas de Estabilidad.	51

Capítulo 3. Resultados.

3.1 Análisis elemental de las muestras por EDS.....	53
3.2 Reducción por Temperatura Programada (TPR).	54
3.3 Difracción de Rayos X (DRX).	56
3.4 Espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis).....	60
3.5 Espectroscopia de IR mediante Refractancia Difusa (DRIFTS).	64
3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	67
3.7 Pruebas de Actividad Catalítica.	82
3.8 Pruebas de Estabilidad.	86

Conclusión.

4.1 Conclusión General.	88
4.2 Conclusiones Particulares.	88

ANEXO A.	90
ANEXO B.	92
Bibliografía.	93

Índice de Figuras.

	Pág.
Figura 2.1 Diagrama del Depósito de Au mediante DPU.	26
Figura 2.2 Diagrama del Depósito de Cu mediante DPU.	27
Figura 2.3 Depósito del segundo metal en fase húmeda.	29
Figura 2.4 Depósito del segundo metal en fase Seca.	30
Figura 2.5 Depósito del segundo metal después del T. Térmico.	31
Figura 2.6 Coprecipitación con Urea.	33
Figura 2.7 Coprecipitación con NaOH.	34
Figura 2.8 Equipo donde se realizaron las pruebas de TPR.	39
Figura 2.9 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).	44
Figura 2.10 Equipo IR con la celda DRIFTS instalada.	48
Figura 2.11 Equipo de Micro-Reacción (in-situ)	49
Figura 2.12 Cromatógrafo adaptado a un detector FID.	51
Figura 3.1 Termogramas de TPR de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.	55
Figura 3.2 Espectro de DRX de las muestras monometálicas soportadas en TiO ₂	56
Figura 3.3 Espectro de DRX de las muestras bimetálicas Cu-Au por el método DPU. .	57
Figura 3.4 Espectro de DRX de las muestras bimetálicas Au-Cu por el método DPU. .	57
Figura 3.5 Espectro de DRX de las muestras bimetálicas por el método de coprecipitación.	58
Figura 3.6 Espectro de DRX de las muestras bimetálicas por el método DPU fase seca. (Se redujo el Cu antes de agregar el Au).	59
Figura 3.7 Espectro de UV-Visible de las muestras monometálicas.	60

Figura 3.8	Espectro de UV-Visible de las muestras bimetálicas por el método depósito-secuencial, Au primer metal agregado.	61
Figura 3.9	Espectro de UV-Visible de las muestras bimetálicas por el método depósito-secuencial, Cu primer metal agregado.	62
Figura 3.10	Espectro de UV-Visible de las muestras bimetálicas por el método de coprecipitación.	63
Figura 3.11	Espectro de UV-Visible de las muestras bimetálicas (Au-Cu _S), se redujo la proporción del Cu.	63
Figura 3.12	Espectro de DRIFTS de las muestras monometálicas.	64
Figura 3.13	Espectro de DRIFTS de las muestras Au-Cu.	65
Figura 3.14	Espectro de DRIFTS de las muestras Cu-Au.	65
Figura 3.15	Espectro de DRIFTS de las muestras bimetálicas por el método de Coprecipitación.	66
Figura 3.16	Espectro de DRIFTS de las muestras Cu-Au _S donde se redujo la proporción de Cu.	67
Figura 3.17	Imagen de contraste Z del catalizador Cu/TiO ₂	69
Figura 3.18	Imagen HRTEM del catalizador Cu/TiO ₂	69
Figura 3.19	Catalizador Au/TiO ₂ reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.	70
Figura 3.20	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au/TiO ₂	70
Figura 3.21	Catalizador Au-Cu _S reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.	71
Figura 3.22	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Cu _S /TiO ₂	71
Figura 3.23	Catalizador Cu-Au _H reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.	72
Figura 3.24	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Cu _H /TiO ₂	72
Figura 3.25	Catalizador Au-Cu _{T,T} reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.	73
Figura 3.26	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Cu _{T,T} /TiO ₂	73

Figura 3.27	Catalizador Cu-Au _S reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.....	74
Figura 3.28	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Cu-Au _S /TiO ₂	74
Figura 3.29	Catalizador Cu-Au _H reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM....	75
Figura 3.30	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au*Cu _H /TiO ₂	75
Figura 3.31	Catalizador Cu-Au _{T,T} , reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.....	.76
Figura 3.32	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Cu-Au _{T,T} /TiO ₂	76
Figura 3.33	Catalizador (Au-Cu) _N reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.....	77
Figura 3.34	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra (Au-Cu) _N /TiO ₂	77
Figura 3.35	Catalizador (Au-Cu) _U , reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.	78
Figura 3.36	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra (Au-Cu) _U /TiO ₂	78
Figura 3.37	Catalizador Au-Cu _S 1:07, reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.	79
Figura 3.38	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Cu _S /TiO ₂ 1:0.7.	79
Figura 3.39	Catalizador Au-Cu _S 1:0.5, reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.	80
Figura 3.40	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Cu _S /TiO ₂ 1:0.5.	80
Figura 3.41	Catalizador Cu-Au _S 1:0.3, reducido en H ₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.	81
Figura 3.42	Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Cu-Au _S /TiO ₂ 1:0.3.	81
Figura 3.43	Actividad catalítica de los catalizadores monometálicos.	83

Figura 3.44	Actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos por el método de Depósito-Precipitación.	83
Figura 3.45	Actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos por el método de Depósito-Precipitación en fase seca donde se redujo la relación del Cu.....	84
Figura 3.46	Actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos por el método de Coprecipitación.	85
Figura 3.47	Estabilidad en los catalizadores por los métodos DPU, Depósito-precipitación y Coprecipitación; tratados térmicamente a 400°C en H ₂	86

Índice de Tablas.

	Pág.
Tabla 1.1 Ejemplos de materiales usados como catalizadores y su uso en la industria.	10
Tabla 2.1 Catalizadores preparados por el método de Depósito Secuencial.	31
Tabla 3.1 EDS de las muestra monometálicas.	53
Tabla 3.2 EDS de las muestras bimetálicas.	53
Tabla 3.3 Temperatura máxima a la cual se llevó a cabo la reducción.	55
Tabla 3.4 Tamaño promedio de las partículas de Au en el catalizador Au-Cu/TiO ₂ NaOH.	59
Tabla 3.5 Tamaño de diámetro promedio de las nanopartículas.	68

Glosario.

Anatasa: También conocida como octaedrita, es una de las cinco formas minerales del óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio (TiO_2).

Core-shell (núcleo-corteza): Se trata de estructuras compuestas de dos semiconductores que permiten un alto grado de control sobre el rendimiento cuántico y la respuesta espectral de la emisión luminiscente.

DPN: Deposito-precipitación con urea.

DPU: Deposito-precipitación con NaOH.

EDS o EDX: Espectroscopia dispersiva de la energía.

Rutilo: es un mineral del grupo IV (óxidos), según la clasificación de Strunz. Es un óxido de titanio (IV) (TiO_2), que cristaliza de forma tetragonal distorsionada. Puede ser desde incoloro hasta pardo según la concentración de hierro (III). Se le halla en los yacimientos de zafiro.

SEM: microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope).

TEM: *microscopio* electrónico de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscope).

TCD: Detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector).

TPR: *Reducción* a temperatura programada. (TPR: temperature programme reduction)

1. GENERALIDADES.

1.1 Nanociencia y Nanotecnología.

La nanociencia y la nanotecnología se presentan como un área nueva de investigación en el estudio de los materiales donde convergen diversas ramas del conocimiento que permiten estudiar fenómeno que ocurren a nivel atómico y molecular. La importancia de la nanotecnología radica en que en el mundo nanométrica los materiales pueden adquirir o realzar propiedades diferentes a las que tienen a escala macroscópica.

Así, el ámbito de la Nanotecnología incluye, además de las áreas del saber relacionadas con su origen, tanto de la Física, la Química, la Ingeniería o la Robótica, otros campos en su comienzo más alejados, pero para los que ya hoy en día tiene una gran importancia, como son la Biología, la Medicina o el Medio Ambiente. De esta manera, algunos ejemplos de aplicaciones de las distintas ramas de la nanotecnología son: sistemas de magnetorresistencia gigante para almacenamiento magnético de la información, dispositivos nanoelectrónicos, recubrimientos para mejora de técnicas de imagen, catalizadores nanoestructurados, biosensores, biodetectores y nanosistemas para administración de fármacos, cementos, pinturas especiales, cosméticos y sistemas para purificación y desalinización de agua.

1.1.1 Nanociencia.

La Nanociencia es un área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de los materiales de muy pequeñas dimensiones.

El significado de "nano" es una dimensión: 10 elevado a -9. Esto es, un nanómetro es igual a 0.000000001 metros. Es decir, un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro, o millonésima parte de un milímetro.

Una definición de nanociencia es aquella que se ocupa del estudio de los objetos cuyo tamaño es desde cientos a décimas o unidades de nanómetros.

Hay varias razones por las que la nanociencia se ha convertido en un importante campo científico con entidad propia. Una es la disponibilidad de nuevos instrumentos capaces de "ver" a esta escala dimensional. A principios de los ochenta fue inventado en Suiza (IBM-Zurich) uno de los microscopios capaces de "ver" cúmulos de átomos. Unos pocos años más tarde el microscopio de fuerza atómica fue inventado incrementando las capacidades y tipos de materiales que podían ser investigados. En la actualidad hay un gran número de instrumentos que ayudan a los científicos en el reino de lo nano.

En respuesta a estas nuevas posibilidades los científicos han tomado conciencia del potencial futuro de la actividad investigadora en estos campos. La mayor parte de los países han institucionalizado iniciativas para promover la nanociencia y la nanotecnología, en sus universidades y laboratorios. Con los recientes aumentos en los fondos destinados a este tipo de investigación muchos científicos están llevando a cabo programas de investigación y la cantidad de descubrimientos y avances científicos se han incrementado de forma muy importante.

1.1.2 Nanotecnología.

La Nanotecnología se entiende como el análisis, síntesis, diseño, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas a través del control de la materia a nanoescala, así como el aprovechamiento de fenómenos y propiedades de la materia a ese nivel.¹

La nanotecnología da origen a materiales, aparatos y sistemas novedosos en sí y en sus propiedades, creando nuevas estructuras con precisión atómica. El nivel nano, permite manipular y trabajar estructuras moleculares y sus átomos.

Entre los materiales, que se denominan nanomateriales, se distingue el nanotubo de carbono como la fibra más fuerte que se conoce pudiendo ser de 10 a 100 veces más fuerte que el acero por peso, y posee propiedades eléctricas conductivas importantes.

A nivel agregado, se forman nanopartículas, como unidades más grande que los átomos y las moléculas, con características propias. Se distinguen las metálicas y las cerámicas.

Actualmente, muchos productos generados por la nanotecnología han sido aplicados a la vida cotidiana de millones de personas, como en la fabricación de neumáticos de alto rendimiento (nanopartículas); en la fabricación de telas con propiedades anti-manchas o antiarrugas (nanofibras); en cosméticos, fármacos y nuevos tratamientos terapéuticos (nanoestructuras); o en el diseño de nuevos materiales para uso que van desde la electrónica, la aeronáutica y prácticamente toda la industria del transporte, hasta para uso en armas más sofisticadas y novedosas (explosivos, balística), entre otros. También se están empleando nanodispositivos integrados a nanoestructuras más grandes para aplicaciones en nanomedicina, nanorobótica y nanobiosensores.

1.1.2.1 Un Poco de Historia

Las referencias iniciales a la nanotecnología fueron presentadas en 1959 por el físico norteamericano Richard Feynman en una conferencia titulada: *There's Plenty of Room at the Bottom*, en la cual vislumbró la posibilidad de manipular materiales a escala atómica y molecular; "(...) *Las leyes de la física, hasta donde yo puedo comprender, no nos prohíben la posibilidad de manipular la naturaleza átomo por átomo.... No es un intento de violar ninguna ley (...) pero en la practica, no se ha hecho porque somos muy grandes (...) los problemas de la química y la biología pueden ser en gran parte resueltos sin nuestra habilidad para ver lo que*

estamos haciendo y para hacer cosas a nivel atómico finalmente es desarrollada (...) un desarrollo el cual creo que finalmente no puede ser evitado (...).²

El término “nanotecnología” fue usado por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi, un investigador de la Universidad de Tokio, quien señalaba así la capacidad de manejar materiales a nivel nanométrico.³

El intervalo de operación dimensional de mayor interés para la nanociencia y las nanotecnologías es de 100 nm o menos (aunque no se trata de una división estricta) debido a que los materiales pueden realzar sus propiedades o adquirir otras totalmente diferentes.

El ser humano, en algunos casos, ha usado las “nanotecnologías” durante siglos, por ejemplo, nanopartículas de oro y plata se han utilizado como pigmentos colorantes para cristales desde el siglo X d.C. Dependiendo de su tamaño, dichas nanopartículas pueden parecer rojos, azules o dorados. El reto de los antiguos químicos era lograr todas las nanopartículas fueran del mismo tamaño, lo cual, aun hoy, constituyen un desafío para los científicos modernos.

1.2 Nanopartículas.

Las nanopartículas específicamente, han existido en el planeta por siglos, algunos ejemplos son las partículas de humo y las nanopartículas dentro de bacterias.

Respecto a sus primeros usos, se remontan a culturas antiguas: se han encontrado nanopartículas metálicas en los pigmentos empleados en cerámicas de la cultura china con miles de años de antigüedad. Los mayas también ya manejaban los materiales nanoestructurados, por ejemplo, el famoso azul maya, encontrado en sus murales que contienen nanopartículas de diferentes metales.⁴

Sin embargo, aunque estas culturas contaban con la tecnología, rudimentaria, pero al fin y al cabo tecnología para producir materiales manométricos; es obvio, que estos artesanos al no contar con los instrumentos para poder resolver estas dimensiones, no tenían idea de que estaban obteniendo nanopartículas metálicas en sus pigmentos.⁴

Un caso de gran interés es el vaso de Lycurgus, creado por los romanos en el siglo IV d.C., que quizá por accidente contenía nanopartículas. Este vaso aun se muestra en exhibición en el Museo Británico que tiene una característica muy interesante su color es verde si la luz con la que se observa se refleja; si la luz es transmitida a través de él cambia a rojo. Análisis de este vaso muestran que está compuesto de una matriz de vidrio que contiene una pequeña cantidad de nanopartículas metálicas (de ≈ 70 nm) de oro y plata en una relación molar aproximada de 14:1; éstas son las responsables de este fenómeno.⁵

Aun cuando se tenía antecedentes de la utilización de nanopartículas metálicas, no es sino hasta 1857 que Faraday realiza el primer estudio sistemático de nanopartículas, presentando un estudio de la síntesis y propiedades de coloides de oro. Desde esa época hasta la fecha, grandes avances se han logrado del conocimiento de las nanopartículas metálicas se han desarrollado diversos métodos de síntesis químico y físico, con la finalidad de poder diseñar sus dimensiones, forma, composición, y modificadores de superficie; con esto controlar su comportamiento frente a diversos estímulos (radiación electromagnética o reactividad química, entre otros).⁶

Las nanopartículas bimetálicas son de gran interés no sólo por su tamaño, sino también por la modificación de sus propiedades debido a la combinación de varios metales. El estudio de las nanopartículas metálicas es importante porque mediante estas se puede reducir la contaminación mejorando la combustión de las gasolinas, diesel y de los gases que se queman en los calentadores de agua domésticos o en calderas industriales mediante la creación de nanocatalizadores

eficaces, más activos, estables y con una mayor especificidad que los existentes. Tienen una gran importancia industrial porque la energía requerida para realizar el proceso es menor y esto representa ventajas ambientales y un ahorro económico; además de que podría aportar aplicaciones para reducir la contaminación de las aguas. Otro campo de gran auge, la biotecnología vegetal para crear plantas transgénicas o en el sector de la industria farmacéutica como un nuevo método de vacunación, etc.⁷

La preparación, caracterización y aplicación de nanopartículas representa uno de los campos más interesantes en catálisis.

1.3 Catálisis.

Catálisis es el proceso a través del cual se acelera una reacción química. Generalmente, involucra a una especie, conocida como catalizador definido como una sustancia química que aumenta la velocidad de reacción química, interviniendo en ella pero sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma. El catalizador promueve un mecanismo alternativo en el cual la energía de activación disminuye en comparación a la que habría en ausencia del mismo. Existen dos familias o grupos de catalizadores:

- *Catalizadores homogéneos*, en este caso tanto los reactivos como el producto y el catalizador se encuentran en la misma fase formando una disolución.
- *Catalizadores heterogéneos*, se refiere a aquellos donde el catalizador es un sólido y los reactivos forman parte de una fase fluida (líquida o gaseosa).

La catálisis heterogénea es la más común y la de mayor aplicación industrial. Esto se debe principalmente a la facilidad de separación de los productos finales del catalizador sólido, la recuperación y reactivación del mismo. La mayor parte de los

catalizadores sólidos son metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos). Las propiedades principales de un catalizador son:

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

La mayoría de los catalizadores están compuestos por:

- **Fase activa**, es la responsable de la actividad catalítica y se encuentra en una menor cantidad en el catalizador.
- **Soporte**, es la fase que soporta al principio activo y además le proporciona un área para dispersarlo, estabilizarlo y darle buenas propiedades mecánicas. Existen soportes que debido a sus estados de oxidación son capaces de adsorber reactivos y/o especies atómicas disociadas; también son completamente inertes.
- **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.⁸

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

Los metales de transición se ocupan debido a que presenta diversos estados de oxidación, lo cual les ayuda a formar complejos que favorecen las reacciones de oxidación-reducción ya que actúan como fuente o receptores de electrones. Como sitio

activo son capaces de quimisorber los reactivos, conformando especies que favorecen las reacciones. Aunque algunos óxidos de los metales de transición también son ocupados como soportes, ya que presentan la propiedad de poder ser reducibles, lo cual les da la capacidad de adsorber especies atómicas.

En la tabla 1.1 se muestra algunos ejemplos de las fases activas y de los soportes típicamente utilizados en la industria.⁹

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

Material	Uso	Proceso
Ni	Fase Activa	Hidrogenación
Pd	Fase Activa	Hidrogenación
Pt	Fase Activa	Deshidrogenación, Oxidación
Cu	Fase Activa	Oxidación, Combustión
Ag	Fase Activa	Oxidación
Zn	Fase Activa	Hidrogenación
HgCl ₂	Fase Activa	Hidrogenación
Cr (óxido)	Fase Activa	Combustión
(VO) ₂ P ₂ O ₇	Catalizador	Oxidación selectiva
Fe ₂ O ₃	Catalizador	Reacción Fischer-Tropsch
TiO ₂	Soporte	Oxidación
Al ₂ O ₃	Soporte	Desulfuración
SiO ₂	Soporte	Hidrogenación
CeO ₂	Soporte	Oxidación
AlPO ₄	Soporte	Polimerización

Como podemos observar la mayoría de los materiales para la fase activa son metales de los grupos VIII y IB de la tabla periódica. Los metales más utilizados son: Fe, Co, Ni y Cu (metales 3d); Rh, Pd y Ag (metales 4d) y el Pt (metales 5d). El Rutenio (4d) e Ir (5d) tienen sólo aplicaciones limitadas, en el caso del iridio, probablemente porque las fuentes de iridio son raras y de alto precio. El Osmio es excluido como componente catalizador porque su óxido es tóxico y oro (Au, metal 5d) que hasta hace poco tiempo se consideraba que tenía poca o hasta nula actividad catalítica.⁹

1.3.1 Oro en la catálisis.

El estudio del Au dentro de la catálisis fue hasta la década de los años 70, en forma de macropartículas, es decir, en forma de láminas, alambres o películas de este metal y manejado a altas temperaturas. En esa misma década G.C. Bond, P.A. Senmor y G. Paravano junto con D.Y. Cha, empezaron a poner atención en el efecto del tamaño de las partículas de Au, y esto lo hicieron dispersando partículas de Au sobre soportes como MgO, SiO₂ y Al₂O₃ mediante el método de calcinación a baja temperatura o por reducción en fase líquida. En sus resultados, se mostró actividad en la reacción de hidrogenación de alquenos lineales, oxígeno y reducción de NO con H₂ a temperaturas moderadas. Todo lo anterior tenía algo en común, la actividad catalítica del Au es inferior a la de otros metales nobles.^{10, 11}

A finales de los años 70's, en el trabajo de Ozin, se demostró que el oro en forma microscópica, tenía actividad en la reacción, $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, en el rango de 30-40K (-243 a -233 °C).¹²

Todo esto mostraba que el tamaño de las partículas de Au jugaba un papel importante dentro de la catálisis, pero existía el inconveniente de que la tecnología de ese entonces impedía llevar a cabo estudios más precisos para conocer la influencia de este aspecto.

Haruta en 1987 evidenció que el Au en forma de nanopartículas (<5 nm) soportadas sobre óxidos metálicos (usando el método de depósito precipitación con NaOH), mostraba una alta actividad catalítica en la oxidación del CO a CO₂,¹³ revelando que las propiedades de este metal son diferentes, cuando se presentan en forma nanométrica en relación a su forma másica, ya que hasta antes de este descubrimiento, se le consideraba químicamente inerte.

A lo largo de los años que han pasado, desde el descubrimiento de Haruta, la oxidación de CO con CO₂ ha sido la reacción más estudiada en catálisis

heterogénea¹⁴ y se ha concluido que la reactividad de los catalizadores basados en oro depende de varios factores.¹⁵

- El tamaño de las partículas.
- El tipo de soporte empleado.
- El método de preparación.

El tamaño de las partículas es muy importante para la actividad de oro. Se ha comprobado que las nanopartículas de alrededor de 3 nm son las que presentan una mayor actividad.¹⁰ En este tamaño la fracción de átomos expuestos en la superficie excede el 50%,⁹ lo cual provoca un cambio en la estructura electrónica de las nanopartículas de oro, como lo es la aparición de un mayor número de sitio de baja coordinación en la superficie del oro. Estos sitios de baja coordinación, como lo son las esquinas, los bordes y las imperfecciones en la superficie, han sido propuestos como los responsables de la actividad del oro a nanoescala.¹⁶

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

De igual manera la presencia de las nanopartículas de oro influye en las propiedades del soporte.

El soporte en los catalizadores sirve normalmente para dispersar la fase activa, en este caso las nanopartículas de oro, y así evitar en la medida de lo posible su sinterización; pero recientemente se ha propuesto que también participan en las reacciones.¹⁸ Los más comunes a utilizarse son los óxidos de metales, ya que presentan la propiedad de poder ser reducibles, lo cual les da la capacidad de adsorber especies atómicas. Los metales de transición se ocupan debido a que pueden presentar diversos estados de oxidación, lo que les ayuda a formar complejos que favorecen las reacciones de óxido-reducción ya que actúan como fuente o receptores de electrones.

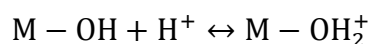
Las nanopartículas de oro depositadas sobre soportes reducibles, como lo son TiO_2 , CeO_2 y Fe_2O_3 son las que hasta el momento han presentado un mejor desempeño catalítico en diferentes reacciones como lo son: la oxidación de CO, la reducción de óxidos de nitrógeno (NO_x) y la de desplazamiento del gas de agua (WGS).⁸

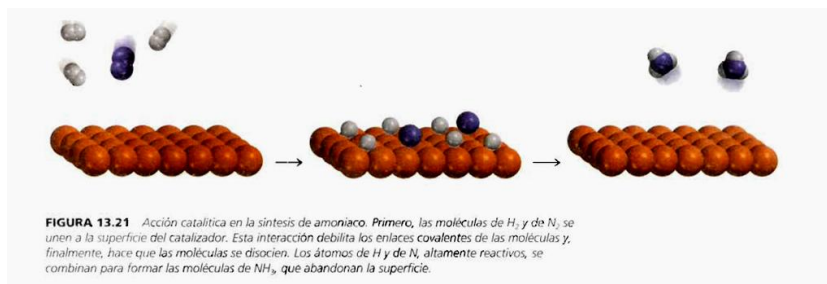
1.3.1.1 Síntesis de Catalizadores de Au soportados.

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

Para preparar un catalizador de Au sobre un óxido metálico existen varios métodos; los más utilizados son:

- **Intercambio de aniones o cationes:** este procedimiento es muy efectivo para zeolitas. La clave de la adsorción iónica, radica en el punto isoeléctrico (PIE) del soporte¹⁹, que según el pH de la suspensión, la superficie puede tener una carga negativa o positiva según sea el caso. Este es un parámetro esencial, ya que lleva a cabo la interacción electrostática del complejo metálico con el soporte.¹⁹ Cuando la superficie de los óxidos entra en contacto con el agua generalmente es cubierta por grupos OH^- , lo cual puede ser representado como M-OH , donde M es el metal, esto puede ser representado como:

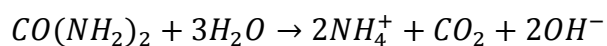




La carga de la superficie es la resultante del exceso de algún tipo de sitio cargado sobre el otro, lo cual es función de pH de la solución. En el caso de que el $\text{pH} < \text{PIE}$, el soporte se carga positivamente y atrae aniones, y en el caso de que el $\text{pH} > \text{PIE}$, el comportamiento es de una adsorción catiónica, como ocurre en el caso del TiO_2 , donde su $\text{PIE} = 6.2$.

- **Impregnación:** el método consiste en mojar al soporte con una solución de una sal de metal durante un cierto tiempo, para después secar y lavar¹⁷; este método fue muy utilizado, pero solo se obtenían partículas muy grandes ($\sim 30\text{nm}$).⁹
- **Depósito en fase vapor:** en el que una corriente de un compuesto volátil del metal es transportada por una gas inerte hacia la superficie del precursor para que ocurra una interacción entre estos.⁹
- **Depósito – Precipitación:** Geus desarrolló un método para depositar Ni sobre SiO_2 usando urea (DPU) como agente precipitante y regulador de pH,²¹ debido a su lenta descomposición a 353 K y consecuentemente, a la formación gradual de hidroxilos y un moderado incremento del pH que puede llevar a la precipitación en la fase líquida y no en el soporte. Haruta utilizó la base de este método usado al NaOH como agente precipitante,²² en el cual se deposita una especie del metal en la superficie, generalmente un hidróxido, con el incremento del pH de la suspensión que contiene al precursor y al soporte, logrando un depósito del oro en el soporte y no en la solución. Aunque presenta el inconveniente de que no todo el Au presente en el precursor se deposita, siendo no mayor al 35% de Au que se encuentra en el producto final.²² En la síntesis de

nanopartículas de oro soportadas se ha utilizado también el método de depósito-precipitación con urea,⁷ que permite una basificación gradual y homogénea de la solución. La urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) se descompone a temperatura arriba de 60°C , dando como resultado la liberación de OH^- , como se muestra en la siguiente ecuación:



El precipitado resultante contiene a las especies de oro con la urea y sus productos de reacción. A diferencia de DP NaOH, este método permite el depósito total del precursor de Au contenido en la solución, además de obtener partículas con un diámetro promedio de 2-3 nm.¹⁵

1.3.2 Cobre en la catálisis.

El Cu forma dos series de compuestos químicos: de cobre (I) y de cobre (II). Los compuestos de cobre (I) apenas tienen importancia en la industria y se convierten fácilmente en compuestos de cobre (II) al oxidarse por la simple exposición al aire. Los compuestos de cobre (II) son estables.

Es uno de los pocos metales que pueden encontrarse en la naturaleza en estado "nativo", es decir, sin combinar con otros elementos. Por ello fue uno de los primeros en ser utilizado por el ser humano.

Por su atractiva alta selectividad, desde 1960, cuando los japoneses produjeron un aceite de pescado parcialmente hidrogenado, como un líquido estable, se sucedieron las investigaciones con catalizadores de cobre, siendo entre ellos el más popular el de Cobre-Cromo, una mezcla de óxido de cobre (CuO), óxido de cromo (Cr_2O_3) y óxido de bario (BaO).²³

En EE.UU. hubo gran interés por las cantidades de aceite de soya que se estabilizan bajando el contenido de ácidos linolénicos de 2-4%, utilizando catalizadores de Ni. Con catalizadores de Cu se puede llegar a valores de 1-2 % y con un cuarto del aceite final mayor que el obtenido con Ni. Esto significa que la winterización (fraccionamiento) posterior da un rendimiento mejor, o sea, una mayor relación líquido / sólido.²³

Se hicieron varias investigaciones al respecto, en ellas se comprobó la mejor selectividad del catalizador Cu sobre el Ni, se trabajó a presiones de 6-7 atm. El catalizador de Cu en estas condiciones es más sensible al envenenamiento, lo que reduce su selectividad, y como no se puede reutilizar (pierde actividad), su consumo es de 5 a 10 veces mayor que operar con Ni.

Hasta hoy día, los inconvenientes del uso de estos catalizadores son:²³

- No son muy activos cuando operan en las mismas condiciones de presión y temperatura que con los catalizadores de Ni
- Se envenenan con facilidad y por lo tanto no se pueden re-usar, lo que encarece el costo del proceso.

Los catalizadores de Cu son ampliamente utilizados en la reacción de conversión de CO, en la síntesis de metanol y en la producción de H₂ a partir del reformado de metanol. Estos catalizadores tienen una buena actividad a bajas temperaturas y son muy activos.

1.3.3 Catalizadores Bimetálicos.

Los métodos usados para preparar catalizadores bimetálicos conteniendo oro pueden ser divididos en tres clases principales:²⁴

- I. Los métodos que no involucran interacción entre los dos metales precursores en solución.
- II. Los que incluyen secuencias de reacciones de superficie diseñadas para crear estas interacciones.
- III. En los que se usan precursores bimetálicos.

Entre los métodos sin interacción entre precursores en solución están:²⁵

- **Co-impregnación**, la cual consiste en la impregnación de un soporte por una solución conteniendo precursores de los metales.
- **Co-adsorción de cationes**, las especies catiónicas de los metales son adsorbidas a través de interacción electrostática por la superficie de grupos O⁻ del soporte cuando el pH de la solución es mayor que el punto de cero carga (PZC), o los precursores aniónicos de los metales son adsorbidos por la superficie de grupos OH⁺² cuando el pH de la solución es menor que el PZC del soporte.
- **Co-depósito-precipitación o coprecipitación**, el método es similar al aplicado para el oro sólo que en este caso el soporte es añadido a una solución acuosa de los precursores metálicos, el pH de esta suspensión acuosa se lleva a un valor fijo, generalmente por adición de carbonato o hidróxido de sodio. En este caso también se puede hacer el uso de urea como base precipitante que permite la adición gradual y homogénea de iones hidróxido a la solución entera.

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

- Con el depósito completo del primer metal, el material seco.
- Al finalizar lavados químicos, material húmedo.

- O después de un tratamiento térmico.

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

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

Estas son las que más interés han presentado en catálisis ya que son las que mayor cambio presentan en las propiedades de los metales y por lo tanto una mayor actividad.²⁶

La quimisorción o adsorción de los reactivos sobre la superficie de los catalizadores es un paso importante en el ciclo catalítico; es este punto cuando la energía de activación de la reacción disminuye, ya que el reactivo adsorbido se encuentra en un estado en el cual es más propenso a reaccionar con algún otro componente. La adsorción debe ser lo suficientemente fuerte como para facilitar la reacción, pero no de una forma excesiva porque de lo contrario el reactivo se podría quedar fuertemente enlazado al sitio activo y envenenar la superficie del catalizador.⁸

1.4 Objetivos.

- Sintetizar catalizadores bimetálicos basados en nanopartículas de oro y cobre soportados en óxido de titanio por métodos en fase líquida, como el depósito-precipitación.
- Caracterizar los materiales sintetizados por técnicas espectroscópicas y por microscopía electrónica.
- Evaluar las características, la estabilidad y la durabilidad de estos materiales en la oxidación de CO.

1.5 Hipótesis.

La adición de metales, con capacidad de adsorber CO, a catalizadores soportados en óxidos reducibles como TiO₂, logrará efectos sinérgicos entre los metales, lo cual aumentará la actividad de los catalizadores bimetálicos; siempre y cuando los metales se depositen dispersos en el soporte.

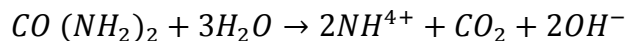
2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1 Preparación de Catalizadores Monometálicos.

2.1.1 Catalizador de Au.

El método que se utilizó para la síntesis de este catalizador fue el depósito de precipitación con urea (DPU), desarrollado por Zanella y colaboradores.¹⁵ Por este método el metal precursor es mezclado con una suspensión acuosa del soporte y subsecuentemente precipitado como un hidróxido por elevación del pH. El usar urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como base de la precipitación permite la adición gradual y homogénea de iones hidróxido a través de toda la solución evitando incrementos locales de pH y permitiendo la precipitación del precursor metálico a temperaturas mayores de 60°C.

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



Las condiciones de este método son que:

- La concentración del precursor sea 4.2×10^{-3} M porque experimentalmente se ha comprobado que a esa concentración el complejo de oro se puede precipitar.
- La relación de moles de urea sobre moles de precursor sea 100 para lograr un pH cercano a 8.

Se utilizó como soporte dióxido de titanio (TiO_2) Degussa P25, área superficial $45\text{m}^2\text{g}^{-1}$, no poroso, 70% anatasa y 30% rutilo, pureza >99.5%. Y como precursor del oro se utilizó $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Antes de realizare la preparación, el TiO_2 fue previamente secado en aire a 100 °C por 24 h. La preparación fue en ausencia de luz, ya que el precursor del oro es fotosensible y puede descomponerse.

Para saber la cantidad de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ que se requiere pesar de acuerdo al porcentaje en peso que se desea tener en el catalizador se utilizó la siguiente ecuación:

$$x = \frac{m_{Au^{3+}}}{m_{Au^{3+}} + m_{TiO_2}} \dots \dots \dots ec. (1)$$

Donde:

- $m_{Au^{3+}}$ = masa de Au^{3+} (g)
- m_{TiO_2} = masa del soporte TiO_2 (g)
- x = porcentaje en masa de oro requerido en el catalizador.

Los catalizadores que se prepararon contienen un 3 % p/p de oro con 1 g de TiO_2 .

Por lo tanto de la 1er. ecuación, queda:

$$m_{Au^{3+}} = \frac{(m_{TiO_2})(x)}{(1 - x)}$$

$$m_{Au^{3+}} = \frac{(1g_{TiO_2})(0.03)}{(1 - 0.03)}$$

$$m_{Au^{3+}} = 0.03092g.$$

Pero como son gramos de oro (Au) y no de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$. Tenemos los siguientes datos:

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

$$P.M._{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = 393.83 \text{ g/mol.}$$

$$0.03092g_{Au} \times \frac{1 \text{ mol}}{196.967g_{Au}} \times \frac{393.83g_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{1 \text{ mol}} = 0.0618g_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}.$$

Por lo tanto ésta es la cantidad de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ que se pesó y que corresponde al 3 % p/p de oro.

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

Sabiendo la concentración del precursor ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$) es $4.2 \times 10^{-3} M$.¹⁵ Se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$P.M_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = \frac{m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{n_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}} \dots \dots \dots ec. (2)$$

$$M_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = \frac{n_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{V} \dots \dots \dots ec. (3)$$

Despejando la ec. (2):

$$n = \frac{m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{P.M_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}$$

Sustituyendo:

$$n = \frac{0.0618 g_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{393.83 mol/g_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}} = 1.5707 \times 10^{-4} mol_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$$

Con el número de moles (n) del precursor se despeja el volumen de la ec. (3) y obtenemos:

$$V = \frac{n_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{M_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}} \dots \dots \dots (4)$$

Sustituyendo:

$$V = \frac{1.5707 \times 10^{-4} mol_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{4.2 \times 10^{-3} \frac{mol_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{L}} = 0.03739 L$$

$$V = 37.39 ml$$

Como dato a que el precursor y la urea guarda la relación 1:100.²⁷

$$relacion: 1_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} : 100_{\text{urea}}$$

$$1.5707 \times 10^{-4} \text{ moles}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} : 0.01507 \text{ moles}_{\text{urea}}$$

$$n = 0.1507 \text{ moles}_{\text{urea}}$$

Base al peso molecular de la urea (60.06g/mol) se obtiene la masa de la urea:

$$m_{\text{urea}} = n_{\text{urea}} (P.M._{\text{urea}})$$

$$m_{\text{urea}} = 0.01507 \text{ moles} (60.06 \text{ g/mol}) = 0.94337 \text{ g} \dots \dots \dots (5)$$

Teniendo las cantidades necesarias del precursor de Au, el soporte, la base y el volumen de agua se llevo a cabo la síntesis del catalizador.

Al pesar el precursor se hizo de manera rápida, porque como ya se mencionó el precursor es fotosensible, es decir, se descompone y el precursor se reduce,³⁴ también se pesó la cantidad de urea y se llevó al volumen donde ya se encontraba el precursor, posteriormente se colocó en un reactor de doble pared tipo Batch; en agitación y a una temperatura de 80 °C a esta se le agregó el soporte (TiO₂) y se dejó en agitación por un periodo de 16 h, revisando que la agitación fuera constante. La temperatura fue controlada por medio de un recirculador de agua, el cual pasaba por la pared externa del reactor, para mantener la temperatura deseada dentro del mismo (80 °C).

Después de que reaccionó el precursor y el soporte durante 16 h. Se realizó la separación de la solución por medio de una centrifuga durante 5 min a una velocidad de 9000 rpm, de esta manera queda el sólido en la parte inferior y a los líquidos se le tomó el pH y posteriormente se desecha. Al tomar el pH a las aguas de lavado cada vez que se realizó la centrifugación se observó como éste iba

disminuyendo, debido a que cada vez existían menos impurezas y por lo tanto el pH tiende al del agua.

El sólido que queda se resuspende en agua destilada, ya que se ha reportado¹⁵ que es necesario utilizar una relación de 100 mL de agua por cada gramo de catalizador. Y se pone nuevamente en agitación, esta vez por 10 min a una temperatura moderada, alrededor de 60°C. Este *lavado* es común; los sólidos son suspendidos en el agua, agitados por 10 min en el reactor y centrifugados nuevamente. Este procedimiento se realizó 4 veces para remover los iones residuales Cl^- y Na^+ o las especies de oro que no interactuaron con el soporte.

Al terminar el procedimiento de los 4 lavados, se tomó el sólido húmedo y se introdujo en la estufa. De esta manera se realizó el secado bajo vacío, con una temperatura de 80°C por 2 h. El material fue etiquetado y guardado en un desecador al vacío y cubierto para evitar el contacto con el aire y con la luz para evitar así la reducción del metal.²⁸

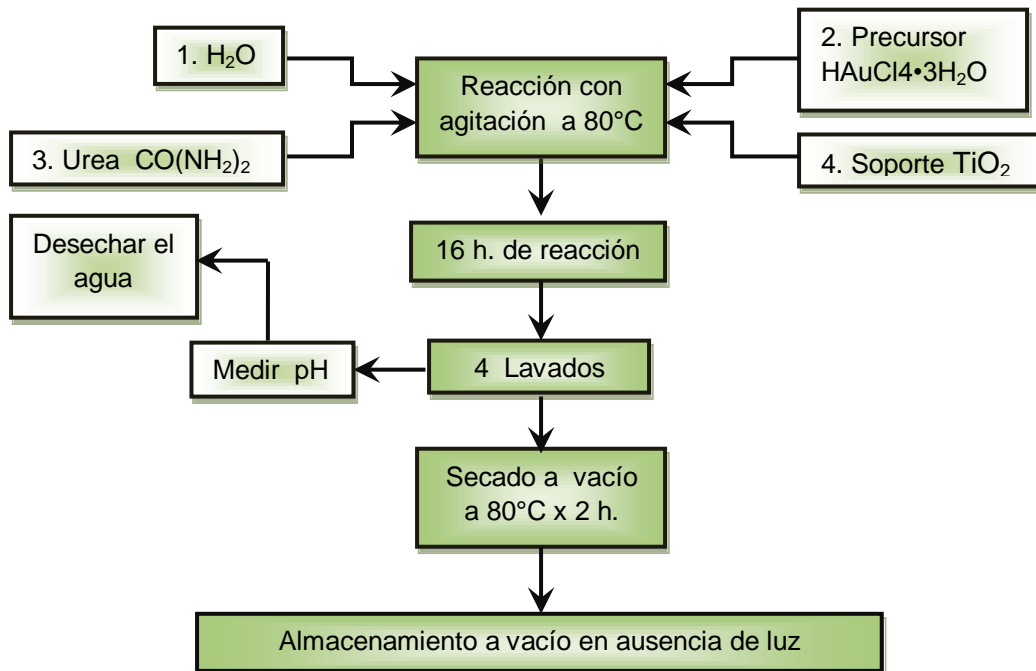


Figura 2.1 Diagrama del Depósito de Au mediante DPU.

2.1.2 Catalizador de Cu.

Para preparar las nanopartículas de Cu/TiO₂ se realizó el mismo procedimiento que en el oro. Para el caso del cobre se utilizó Cu(NO₃)₂•2.5H₂O como precursor.

Se preparó una solución con el precursor con una concentración de $8.2 \times 10^{-3} \text{M}$, siguiendo la ecuaciones 1, 4 y 5, se obtuvo las cantidades necesarias del precursor (0.1215 g) y 1.4621 g de urea a disolver en agua destilada ($V = 59.4 \text{ mL}$) para obtener una concentración de 0.41 M y mantener una relación de 1:50 (Cu:urea). Esta solución se colocó en un reactor de doble pared tipo Batch con agitación a una temperatura de 80°C; se le agregó el soporte. El reactor se cubrió de la luz y se dejó en agitación por 4 h. Después de un tiempo el sólido fue separado por medio de una centrifugación de 5 min a 9000 rpm. Al sólido obtenido se le hicieron una serie de 4 lavados químicos que consisten en poner de nuevo en agitación el sólido en agua destilada por 10 min a una temperatura de 60°C seguido por una centrifugación (5 min a 9000 rpm). El sólido obtenido en el último lavado se secó a 80°C con vacío por un tiempo de 2 horas; para después recuperarlo, etiquetarlo y guardarlo en un desecador al vacío cubierto para evitar el contacto con la luz.

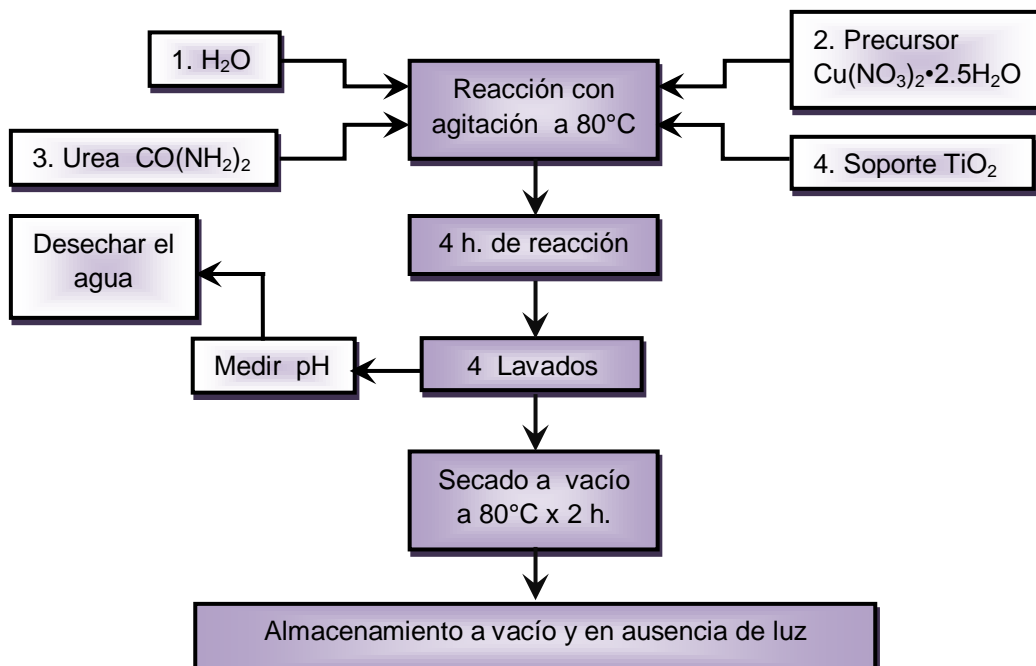


Figura 2.2 Diagrama Depósito de Cu mediante DPU.

2.2 Preparación de Catalizadores Bimetálicos.

Los catalizadores bimetalicos fueron preparados por dos métodos:

- Depósito Secuencial, es decir, primero se depositó un metal y después el otro.
- Coprecipitación de los dos metales.

2.2.1 Depósito Secuencial.

El método utilizado fue el DPU, que consistió en depositar inicialmente uno de los metales en el soporte y posteriormente el material resultante es usado como soporte para el depósito del segundo metal.

Esta preparación se realizó con 1.5 g del soporte TiO_2 y la relación entre moles de Au y Cu fue de 1:1. Con la ecuación 10 y 11 (**VER ANEXO A**) se obtuvieron las cantidades necesarias de los dos metales (Au y Cu), y con las ec. 4 y 5 se obtuvieron la cantidad requerida de urea y el volumen de agua.

Dentro de esta forma de preparar los catalizadores se puede presentar variantes en el momento de depositar el segundo metal, como lo son:

- a) **Fase Húmeda**, en un reactor tipo batch se colocó el agua, urea, el primer metal y el soporte, se dejó en agitación constante[‡] a una temperatura de 80°C. Pasado el tiempo de reacción el sólido fue separado por medio de una centrifugación de 5 min a 9000 rpm y se le hicieron una serie de 4 lavados químicos. El sólido recuperado se volvió a colocar en el reactor; agregándosele agua y se depositó el segundo metal; se dejó reaccionar. Posteriormente se continuó con el método de preparación ya descrito.

‡ Las horas de reacción dependen del metal depositado, 16 h para el Au y 2 h para el Cu.

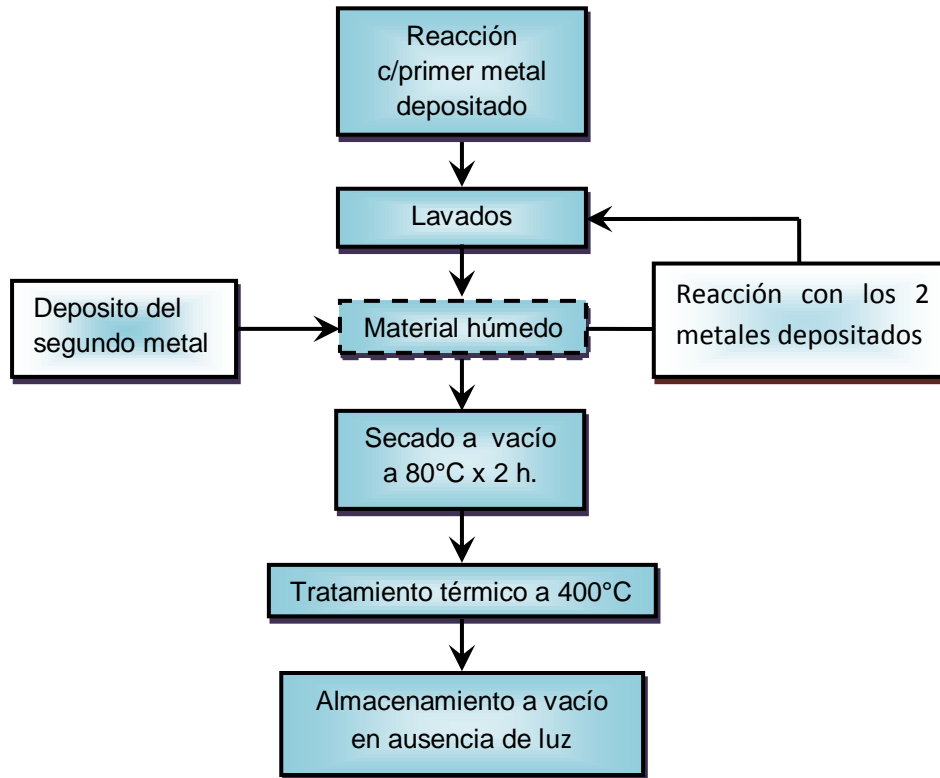


Figura 2.3 Depósito del segundo metal en fase húmeda.

- b) **Fase Seca**, en este se depositó el primer metal, se lavó el material (método ya descrito en fase húmeda). Al sólido obtenido de los lavados se secó a 80°C con vacío por un tiempo de 2 h. Después al material seco se la agregó agua y se colocó en el reactor y se le depositó el segundo metal. Se dejó reaccionar, se lavó de nuevo, se secó, se realizó tratamiento térmico para posteriormente almacenarlo.
- c) Después del **Tratamiento Térmico**, se realizó el mismo método ya descrito. El tratamiento térmico se llevo a cabo a 400°C con un flujo de 300 mL/min de H₂ y se mantuvo a esta temperatura por 4 h. El material obtenido se colocó en el reactor se agregó agua y se le depositó el segundo metal, se continuo con el método.

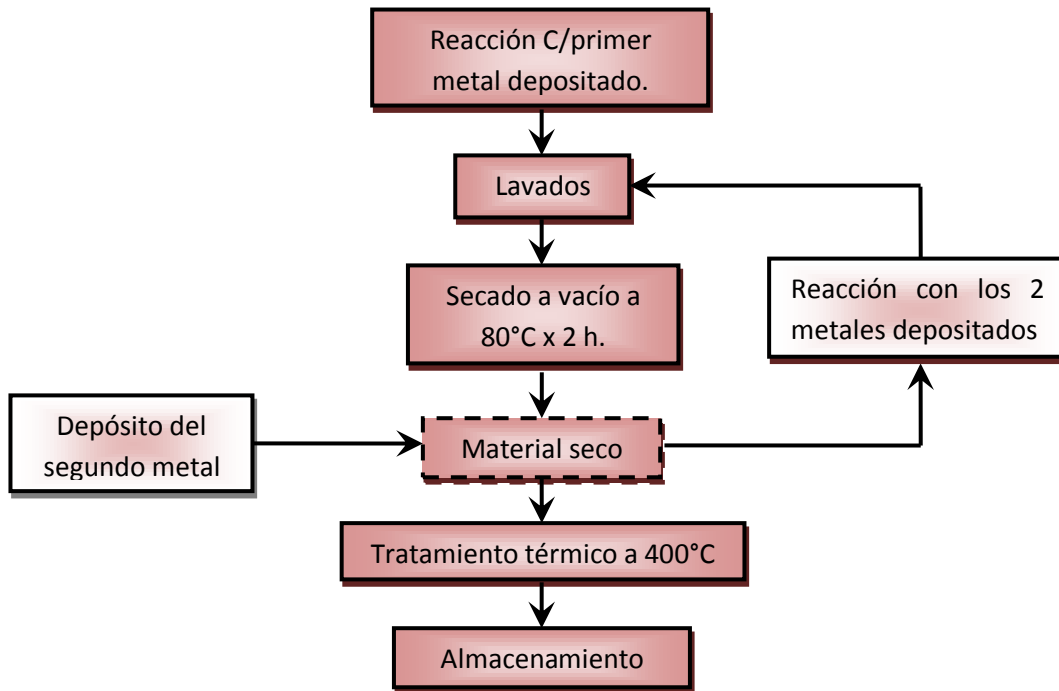


Figura 2.4 Depósito del segundo metal en fase Seca.

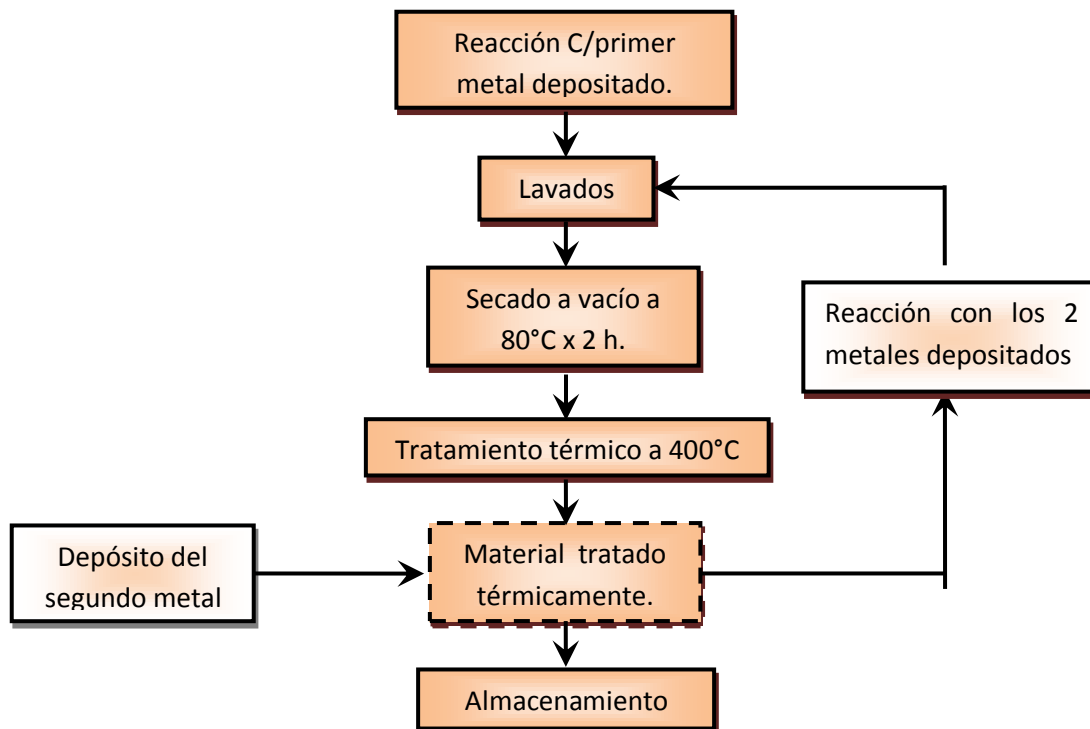


Figura 2.5 Depósito del segundo metal después del Tratamiento Térmico.

En la tabla 2.1 se muestran los catalizadores preparados por este método.

Tabla 2.1 Catalizadores preparados por el método de Depósito Secuencial.			
<i>1er metal depositado</i>	<i>2do. Metal depositado</i>	<i>Fase en que se depositó el 2do metal</i>	<i>Nomenclatura del catalizador</i>
Au	Cu	Húmeda	Cu*Au_H/TiO₂
Au	Cu	Seca	Cu*Au_S/TiO₂
Au	Cu	T. térmico	Cu*Au_{T.T}/TiO₂
Cu	Au	Húmeda	Au*Cu_H/TiO₂
Cu	Au	Seca	Au*Cu_S/TiO₂
Cu	Au	T. térmico	Au*Cu_{T.T}/TiO₂

2.2.2 Coprecipitación.

En este método los dos metales son depositados al mismo tiempo. Se utilizaron dos precipitantes:

- Urea.
- NaOH.

2.2.2.1 Coprecipitación con Urea (Au-Cu)_U.

Como soporte se utilizó 1.5 g de TiO₂, las concentraciones fueron para el Au 4.2x10⁻³ M; para el Cu 8.2x10⁻³ M, la relación atómica Au/Cu fue 1:1. Siguiendo las Ecs. 4, 5, 10 y 11, se obtuvo las cantidades necesarias de los metales, urea y el volumen requerido de agua para obtener dichas concentraciones. Se colocaron las soluciones de los precursores en un reactor de doble pared tipo batch con agitación, a una temperatura 80°C. Después se le agregó la urea la cual se disolvió previamente y finalmente el soporte. El reactor se cubrió de la luz y se dejó en agitación por 16 h, pasado el tiempo el sólido fue separado por medio de

centrifugación con una velocidad de 9000 rpm a 5 min. Al sólido recuperado se le hicieron una serie de 4 lavados químicos. El sólido obtenido en el último lavado se secó a 80°C con vacío por un tiempo de 2 h; para después recuperarlo, etiquetarlo y guardarlo en un desecador al vacío.

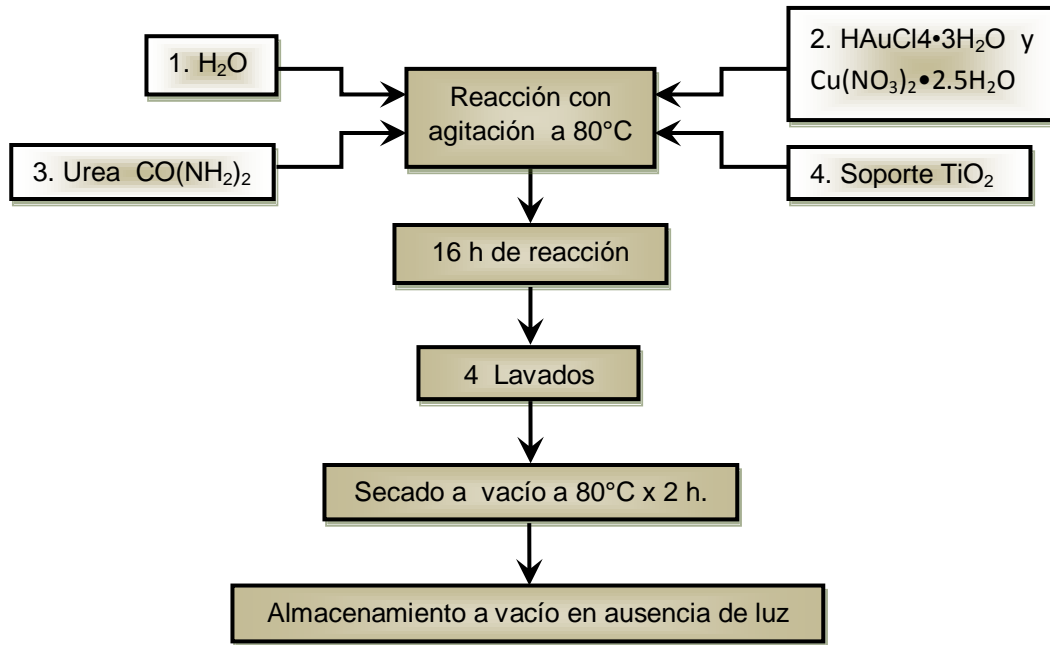


Figura 2.6 Diagrama de Coprecipitación con urea.

2.2.2.2 Coprecipitación con NaOH (Au-Cu)_N.

En la coprecipitación con NaOH se utilizó las mismas concentraciones de los metales Au y Cu que en el método de coprecipitación con urea, la relación de Au-Cu fue 1:1. Como soporte se utilizó 1.5 g de TiO₂, con las ecuaciones (**VER ANEXO A**) se obtuvo las cantidades necesarias de los metales, para el volumen de agua se utilizó la ec. 4. La solución de los metales se colocó en un reactor de doble pared tipo batch con agitación, a una temperatura de 80°C. Se le agregó el soporte y después se le añadió gota a gota de una solución 0.5 M de NaOH, hasta alcanzar un pH de 8, después se dejó en agitación por 4h. Pasado el tiempo el material se lavó, secó y almacenó siguiendo el procedimiento previamente descrito.

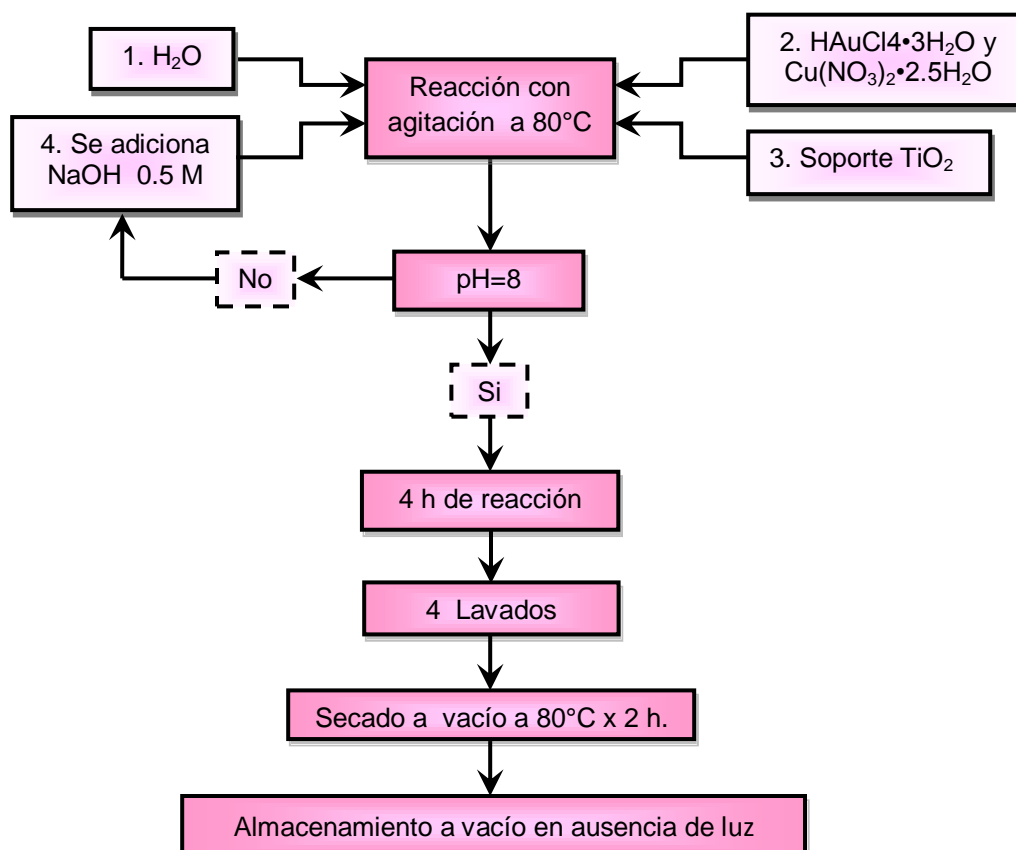


Figura 2.7 Diagrama de Coprecipitación con NaOH.

2.3. Tratamiento Térmico.

En el DPU, así como en la mayoría de los métodos de preparación de nanopartículas de los metales, estos se encuentran en forma catiónica M^{+n} , después del secado de la muestra,¹⁶ por eso es necesario un tratamiento térmico para poder reducir los cationes M^{+n} a M^0 .

Se ha encontrado que los factores que determinan el tamaño de las partículas de oro durante el tratamiento térmico son:³⁴

- El tipo de gas; el hidrógeno y el argón los que producen nanopartículas de menor tamaño, comparadas con el aire.

- La relación (masa de la muestra)/(flujo de gas); que cuando esta disminuye el tamaño de la partícula también disminuye, lo cual podría estar asociado con una mejor eliminación de agua.
- El incremento de temperatura; en muestras de DPU y DPN se ha demostrado que el oro presente queda totalmente reducido entre la temperaturas de 150 y 200°C,¹⁶ por lo que las condiciones para alcanzar estas temperaturas son críticas para poder obtener nanopartículas de buen tamaño y mientras mas lenta sea la incremento de calentamiento mas pequeñas serán las partículas.

Para la calcinación y/o reducción de los materiales, estos se colocaron en un reactor en forma de U con un plato poroso. Se le hizo circular un flujo de aire o hidrógeno, según fuera el caso; aire para la calcinación e hidrógeno para reducción, con un flujo proporcional al peso del material, de 1mL/min del gas por cada mg de sólido. Se calentó desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada (400°C), con una incremento de 2 °C/min y se mantuvo a esta temperatura por 4 h. La muestra se etiquetó y se guardó en un desecador o bien se utilizó directamente para realizar las pruebas de actividad o de estabilidad en este caso las muestras se trataron in-situ.

2.4 Caracterización de los Catalizadores.

Para poder conocer las propiedades físicas y químicas de los catalizadores preparados se les realizaron una serie de pruebas, las cuales nos proporcionaran información referente al depósito de los metales en el soporte, el tamaño de las partículas, estado de oxidación de los metales y/o cantidad del metal depositado.

2.4.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS o EDX).

Un microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM (Transmission Electron Microscope), que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del objeto. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel (es el menor elemento de la imagen formada en el sensor de la scan) en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100 000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario de los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

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

En general, el proceso de detección involucra la captura de los rayos X a través del cristal detector, que generan pulsos eléctricos por medio de un preamplificador; las señales se amplifican más y se adaptan mediante un amplificador lineal y finalmente se hacen pasar a un analizador de rayos X en una computadora, donde los datos se muestran como un histograma de intensidad o conteos contra voltaje. Para entender cómo trabaja un EDS es importante observar que cada pulso eléctrico es proporcional a la energía de rayos X recibida. La forma más simple de relacionar la intensidad con la masa es la siguiente ecuación: ⁸

$$K_{elemento} = \frac{C_{elemento}}{C_{referencia}} = [ZAF_{elemento}] \frac{I_{elemento}}{I_{referencia}}$$

Donde **C** es la concentración, **I** la intensidad, y **k** un valor característico para cada elemento. Esta relación es una modificación de la llamada ecuación de Castaing, ya que para la mayoría de los elementos esta ecuación no es correcta, debido a los efectos de absorción y fluorescencia. El término ZAF se refiere a la corrección ZAF.

- **Z:** hace referencia al efecto del número atómico del elemento. Éste es una combinación de la dispersión y pérdida debida al elemento. Para los elementos con alto valor de Z la dispersión es mayor, y la pérdida de energía decrece al aumentar Z.
- **A:** denota la absorción. Los rayos X característicos del elemento se generan a diferentes profundidades en la muestra y algunos de ellos son absorbidos en su camino a la superficie, la relación crece exponencialmente y depende del coeficiente de absorción de la masa, por ejemplo la densidad y la longitud recorrida en la muestra. Éste es usualmente el mayor factor de corrección.
- **F:** indica la fluorescencia. La absorción de fotones da lugar a la ionización de los orbitales internos de los átomos y esas ionizaciones también pueden causar la emisión de rayos X

característicos. Para que la fluorescencia ocurra la muestra debe contener algún elemento con una energía crítica de excitación menor que la energía de los rayos X que estén siendo absorbidos.

Las correcciones por ZAF se llevan a cabo automáticamente por software de computadora.

Para analizar la composición química de los catalizadores, se empleó un SEM Marca JEOL Modelo 5900LV con sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS. El SEM operado a un voltaje de 20 kV, en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Facultad de Química de la UNAM a cargo del I.Q. Iván Puente Lee.

2.4.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

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

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

Entre las técnicas de caracterización se encuentran las pruebas a temperatura programada, de las cuales en este trabajo se utiliza la reducción a temperatura programada (TPR).

La técnica TPR es una técnica en la que un precursor catalítico oxidado se somete a una elevación programada de temperatura mientras una cantidad fija de gas reductor está fluyendo a lo largo de éste (usualmente H₂ diluido en algún gas inerte). La rapidez de reducción es medida continuamente por el seguimiento de la composición del gas reductor a la salida del reactor; esta técnica permite distinguir a las diferentes especies de la fase activa y el grado y condiciones en que éstas son reducidas.

Las mediciones de reducción a temperatura programada por H₂ fueron hechas usando un instrumento de adsorción Micromeritics TPD/TPR 2900 equipado con un Detector de Conductividad Térmica TCD. Donde 50 mg de muestra, de catalizador sin tratar térmicamente, fueron colocados en un reactor de cuarzo, donde se hizo pasar una corriente de ~100 mL/min de argón por ~15 min, hasta estabilizar la señal del TCD. El experimento de TPR-H₂ se realizó con una corriente de 10% H₂/Ar con un flujo de ~100 mL/min con una rampa de temperatura de 10°C/min en un intervalo de temperatura de 25°C a 600°C.



Figura 2.8 Equipo donde se realizaron las pruebas de TPR.

2.4.3 Espectroscopia de UV-Visible (UV-Vis).

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

La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad de los electrones, la masa efectiva del electrón, la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia bipolar de plasmón de la partícula. Este efecto es el responsable del color rojo que se observa en vitrales en los que se usó oro, en forma coloidal, para teñir el cristal, y en el caso de los metales nobles, 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 espectroscopia UV-Vis, cada metal presenta una banda de absorción característica, conocida como banda de plasmón.

La banda de plasmón para el oro metálico está entre 550-560 nm; en un espectro de absorción, el plasmón se identifica por una cresta alrededor de la longitud de onda mencionada.

Los espectros UV-Vis de los catalizadores, fueron obtenidos en un espectrofotómetro de fibra óptica ultravioleta-visible. Las pruebas consistieron en irradiar diferentes muestras de los catalizadores ya tratadas térmicamente en hidrógeno con un haz luminoso en el rango de ultravioleta a visible (200-850 nm), registrando la absorbancia y obteniendo el espectro correspondiente.

2.4.4 Difracción de Rayos X (DRX).

Las muestras tanto monometálicas como bimetálicas, fueron caracterizadas por difracción de rayos X.

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

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

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

Cada uno de estos electrones puede considerarse como un oscilador separado, que emite una radiación electromagnética cuya amplitud es muy débil, si la comparamos con la de la onda incidente, pero cuya frecuencia es la misma. Todas las fuentes coherentes interfieren, de alguna manera, para dar una onda resultante correspondiente al átomo. La onda difractada en una dirección dada, es la que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal; si todas las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección

considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande. Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, por pequeña que ésta sea, las ondas elementales se anulan por interferencia; lo cual es una consecuencia de la regularidad de la dispersión de los centros difractados. Por lo tanto, el cristal puede dar origen a haces difractados en ciertas direcciones.

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

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

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

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

Para la determinación del tamaño de cristal, se empleó el análisis de anchura de pico, utilizando la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{\lambda * k}{B \cos \theta}$$

Donde:

- θ es el ángulo de Bragg de difracción para el pico,
- B es la anchura del pico a la mitad de la altura máxima (full width at half-maximum o FWHM),
- L es la longitud del cristal en la dirección del espacio d , λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y $k = 0.9$.

Los gráficos de DRX fueron obtenidos en un instrumento BRUKER AXS Modelo D8 ADVANCE, del Laboratorio de Rayos X en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM a cargo de la I.Q. Adriana Tejeda.

2.4.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, éstos pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 angstroms. La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 angstroms. Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirijan y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.



Figura 2.9 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

Entre los principales tipos de microscopios electrónicos se encuentran: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del mismo. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. El intervalo de trabajo de TEM es de 10 a 1000 Å. Y para HRTEM de aprox. 5 a 100 Å.

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

Las imágenes de TEM y HRTEM de los catalizadores fueron obtenidas utilizando un Microscopio Electrónico STEM JEM 2010 Fas Tem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z del Instituto de Física de la UNAM a cargo del Físico Luis Rendón.

2.4.6 Espectroscopia de IR mediante Reflectancia Difusa (DRIFTS).

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

- Electrónica.
- Rotacional.
- Excitación que induce cambios del spin nuclear.
- Excitación de deformación de enlace.
- Ionización.

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

$$E = h\nu$$

E es la energía absorbida, ν es la frecuencia de la radiación electromagnética y h es la constante de Planck = 6.624×10^{-27} erg.s. La energía también se puede expresar en función de la longitud de onda de la radiación con la ecuación:

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

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

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

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

La espectroscopía de absorción en el infrarrojo tiene origen en las vibraciones moleculares. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una relación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en las moléculas.

Las diferentes combinaciones de masa atómica y energía de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética, además de que los diferentes movimientos vibratorios de átomo en la misma molécula producen absorción a diferentes números de onda; por lo que cada molécula presenta un espectro característico.

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



Figura 2.10 Equipo IR con la celda DRIFTS instalada.

El procedimiento de estas pruebas fue el siguiente: se colocó el catalizador en el porta muestras de la celda DRIFTS, se cerró la celda y se le dio el tratamiento térmico *in-situ* a 400°C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y dejándolo a esta temperatura por 2 h con un flujo de H₂ a 60 mL/min. Terminando el tratamiento térmico se pasó un flujo 80 mL/min de N₂ por 30 min a esta misma temperatura y después se enfrió a temperatura ambiente aun con corriente de N₂.

Varios espectros fueron tomados durante el experimento, los momentos se muestran a continuación.

- Se tomó un espectro del catalizador terminando el tratamiento térmico, con un flujo de 80 mL/min de N₂ para tenerlo como referencia al tomar los demás espectros.
- A temperatura ambiente (~24°C), después del tratamiento térmico, con un flujo de CO a 60 mL/min, se tomaron 3 espectros a 10, 20 y 30 min.
- Con flujo de CO a 60 mL/min, a varias temperaturas (50, 100, 150 y 200°C).

2.5 Prueba Catalítica.

Las pruebas de catálisis se realizaron a cada uno de los 12 catalizadores preparados. En cada prueba se siguió una misma metodología, la cual es descrita a continuación:

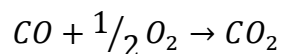


Figura 2.11 Equipo de Micro-Reacción (*in-situ*).

Antes de ser probado, el catalizador fue tratado térmicamente *in-situ* en un sistema de micro-reacción en fase gas (in-situ reserch, RIG-150); específicamente, en un micro-reactor de cuarzo provisto de un plato poroso de 1.36 cm de diámetro. El catalizador fue colocado encima de una cama de lana de cuarzo, la que a su vez descansaba sobre el plato poroso; la lana de cuarzo se usó para evitar la contaminación del plato, por el contacto directo, con el catalizador. La cantidad de muestra tratada se fijó en 40 mg. El tratamiento térmico se realizó *in-situ* para evitar posibles cambios del material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o las de la reacción.

Después de haber activado el catalizador, se empezó la prueba de actividad catalítica; para la cual se empleó un flujo total de 100 mL/min de una fase gaseosa compuesta por 1% de O₂, 1% de CO y 98% de N₂. De acuerdo a lo anterior, el flujo de CO alimentado fue de 1 mL/min que para una muestra de 40 mg corresponde a un espacio velocidad (S) de alrededor de 38 000 h⁻¹

La prueba de actividad consistió en hacer pasar la mezcla gaseosa por el reactor para llevar a cabo la siguiente reacción:



El reactor fue envuelto con una chaqueta de calentamiento para alcanzar las temperaturas de reacción por encima de la temperatura ambiente (de ~25°C hasta 400°C). En cada catalizador se hizo la prueba de actividad partiendo de una temperatura de 10°C y se fue calentando gradualmente, hasta la temperatura a la que se trató térmicamente a 400°C. Una vez empezada la prueba cada 5 minutos se inyectó, automáticamente, una muestra del efluente del reactor a una unidad de caracterización por cromatografía (Agilent Technologies 6890N, adaptado a un metanizador y un detector FID); para hacer el análisis químico y así cuantificar e identificar el CO y CO₂. En el minuto 4.5, antes de cada inyección, se registró la temperatura en el reactor la cual corresponde a la temperatura de reacción de la

muestra que será enviada al cromatógrafo. Finalmente, con los resultados arrojados por el cromatógrafo se pudo evaluar el funcionamiento del catalizador con el grado de conversión logrado. La conversión es definida como la cantidad de CO_2 producida dividida por la cantidad de CO alimentado al catalizador.



Figura 2.12 Cromatógrafo adaptado a un detector FID.

2.6 Prueba Estabilidad.

La prueba de desactivación se efectuó en los catalizadores que resultaron más activos. Esta prueba duró 50 h, y se realizó con el mismo método que en la prueba catalítica. Consistió en tratar térmicamente *in-situ* 40 mg del catalizador a 400°C con H_2 ; y después para permanecer en condiciones estacionarias de reacción a una temperatura de 6°C , en todo momento durante el tiempo que duró la prueba. Para todos los catalizadores. Finalmente, con los resultados arrojados por el cromatógrafo se pudo evaluar la conversión de Co y con esta, el peso del catalizador y el flujo de CO la actividad catalítica (ver **ANEXO A**), que graficado en función del tiempo nos permitió construir la curva de desactivación del catalizador.

3. RESULTADOS.

3.1 Análisis elemental de las muestras por EDS.

Para comprobar que efectivamente se haya depositado el 3%p/p teórico de Au y de Cu sobre el TiO_2 , se realizaron pruebas EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy), técnica analítica que proporciona el análisis químico elemental de las estructuras observadas.

Para la muestra monometálicas se obtuvieron los resultados que se presentan en la tabla 3.1. Como puede observarse en los 2 casos el porcentaje del metal depositado concuerda con el teórico, el cual es del 3% p/p. El depósito de los metales se llevó a cabo siguiendo el método de depósito precipitación con urea, y como puede verse se logró el depósito completo del metal en el soporte. Esto nos indica que el método de depósito precipitación con urea es un método adecuado, para la preparación de catalizadores tanto de oro como de cobre sobre TiO_2 .

<i>Muestra</i>	<i>Teórico %p/p</i>		<i>Real % p/p</i>	
	<i>Au</i>	<i>Cu</i>	<i>Au</i>	<i>Cu</i>
Au/TiO₂	3%	~	3.02%	~
Cu/TiO₂	~	3%	~	3.58%

La tabla 3.2 presenta los resultados obtenidos para las once muestras bimetalicas estudiadas. Se observa que en la mayoría de las muestras el porcentaje de los metales depositados concuerda con el teórico del 6% p/p de Au y Cu. En el caso de las muestras Au-Cu_S , Cu-Au_S y $\text{Au-Cu}_S 1:0.7$ el depósito de Cu fue menor al teórico, de 4.32%, 4.01%, 4.29% respectivamente; mientras que en el muestra de $\text{Cu-Au}_{T.T.}$, solo se logró un depósito de 4.38% de Au. La técnica de análisis empleada para determinar la composición del catalizador se basó en 10 mediciones puntuales sobre la muestra; es decir, que del total de la muestra analizada sólo en algunos puntos se determinó la composición química, por lo que quizás la técnica requirió de un mayor número de mediciones.

Tabla 3.2 EDS de las muestras bimetalicas

<i>Muestra</i>	Real % p/p	
	<i>Au</i>	<i>Cu</i>
Au-Cu_S/TiO₂	5.92%	4.32%
Au-Cu_H/TiO₂	5.40%	6.06%
Au-Cu_{T.T}/TiO₂	6.36%	5.87%
Cu-Au_S/TiO₂	5.57%	4.01%
Cu-Au_H/TiO₂	5.47%	6.16%
Cu-Au_{T.T}/TiO₂	5.82 %	4.38%
(Au-Cu)_N/TiO₂	6.12%	5.78%
(Au-Cu)_U/TiO₂	5.03%	5.89%
Au-Cu_S/TiO₂ 1:0.7	6.62%	4.29%
Au-Cu_S/TiO₂ 1:0.5	6.17%	6.14%
Au-Cu_S/TiO₂ 1:0.3	6.16%	6.28%

3.2 Reducción por Temperatura Programada (TPR).

Los resultados obtenidos de los catalizadores se muestran en la Figura 3.1 donde se presenta la señal de celda TCD, que es el consumo de hidrógeno durante la reducción de las muestras, y la temperatura a la cual se presenta.

En el catalizador monometálico con Au se presenta un pico a una temperatura máxima de 102.3 °C, el cual corresponde a la reducción de Au³⁺ a Au⁰, dado que el oro presente en los catalizadores antes de cada tratamiento térmico se encuentra en estado de oxidación 3+.³⁶ En el caso de la muestra de Cu presenta dos picos que se traslapan. El de menor temperatura (148.6°C) representa la reducción de Cu²⁺ a Cu⁺ y la de mayor (180.6 °C) de Cu⁺ a Cu⁰.^{29,30} Si bien en casi todas las muestras bimetalicas se pueden observar dos picos de reducción estos picos no son la suma de el TPR de Au más el TPR de Cu, por lo que el Au y el Cu deben estar principalmente combinados en los cúmulos iniciales “partículas” y pudiera ser que una parte pequeña del Au y del Cu si se encuentren en forma de partículas separadas.

En la tabla 3.3 se muestra las temperaturas a las que se llevó a cabo la reducción puede notarse que las temperaturas varían en cada catalizador entre 102 y 149°C, esta diferencia puede deberse a la estructura de cada catalizador.

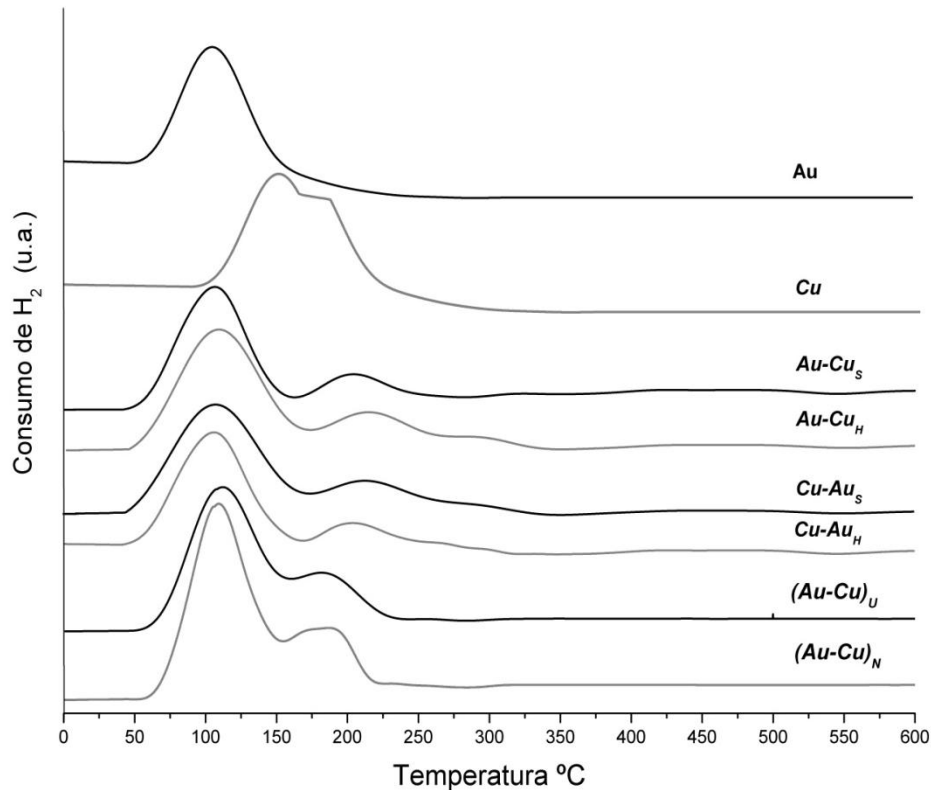


Figura 3.1 Termogramas de TPR de los catalizadores monometálicos y bimetalicos.

Tabla 3.3 Temperatura máxima a la cual se llevó la reducción.		
Catalizador	T. Máxima °C	
	Pico 1	Pico 2
Au	102.3	---
Cu	148.6	180.6
Au-Cu _s	106.6	205.7
Au-Cu _H	111.1	215.4
Cu-Au _s	107.9	212.8
Cu-Au _H	106.5	202.5
(Au-Cu) _U	112.1	184.1
(Au-Cu) _N	109.5	189.8

3.3 Difracción de Rayos X (DRX).

Para obtener la dispersión de las partículas en el soporte, los catalizadores fueron estudiados por difracción de rayos X.

En la Figura 3.2 se muestra los espectros de rayos X de las muestras monometálicas soportadas en TiO_2 donde se observaron los picos correspondientes a las fases cristalográficas del óxido de titanio, la anatasa (A) y el rutilo (R); dado que no se observa fases cristalinas de Au o de Cu, es una indicación de que hay una buena dispersión de las partículas metálicas depositadas y por lo tanto el tamaño de partícula es menor a 5 nm, por lo que no es posible detectarlo por DRX.

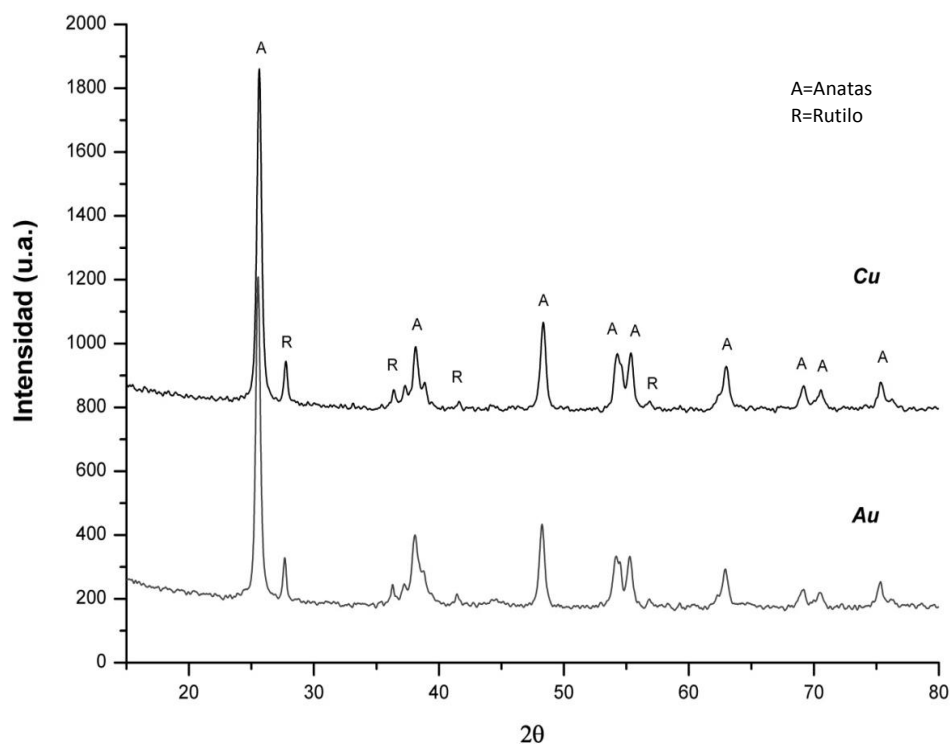


Figura 3.2 Espectro de DRX de las muestras monometálicas soportadas en TiO_2

En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestran los resultados de DRX de las muestras bimetalicas por el método de depósito-secuencial. En estos catalizadores tampoco se observan picos asociados con los metales depositados, solo se

observan los picos correspondientes a las fases cristalógicas del óxido de titanio (anatasa y rutilo).

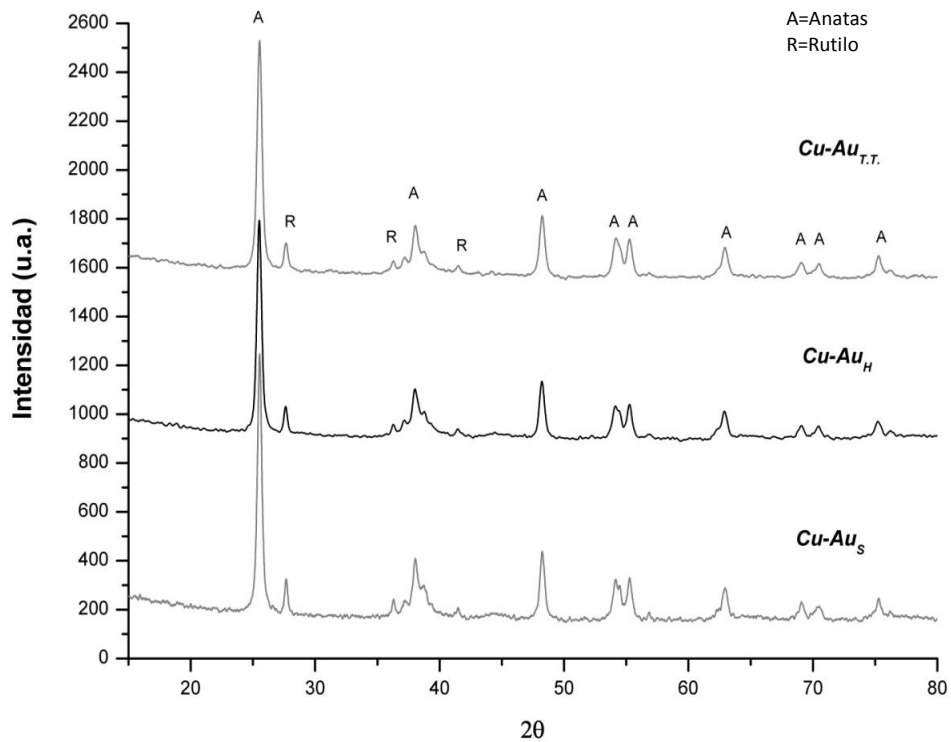


Figura 3.3 Espectro de DRX de las muestras bimetalicas Cu-Au por el método DPU.

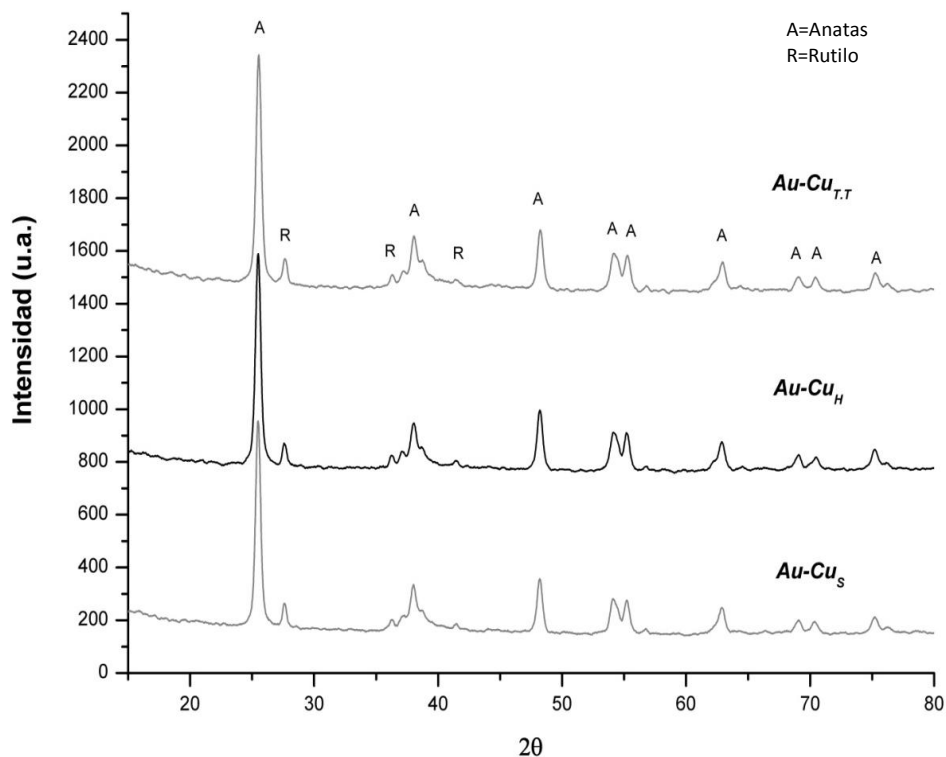


Figura 3.4 Espectro de DRX de las muestras bimetalicas Au-Cu por el método DPU.

Para las muestras bimetalicas por el método de coprecipitación se presentan sus espectros de DRX en la Fig. 3.5. En el catalizador $(Au-Cu)_U$ se observan solo los picos de anatasa y rutilo, lo cual indica que los metales se encuentran bien dispersos sobre el soporte y en forma de nanopartículas. En cambio en el caso del catalizador $(Au-Cu)_N$ se observaron cuatro picos correspondientes al Au, con este pico fue posible estimar el tamaño promedio de las partículas de Au. Empleando la ecuación de Scherrer (véase sección 2.4.4). La tabla 3.4 muestra la posición de estos con respecto al ángulo 2θ , así como los tamaños promedios de las partículas de oro.

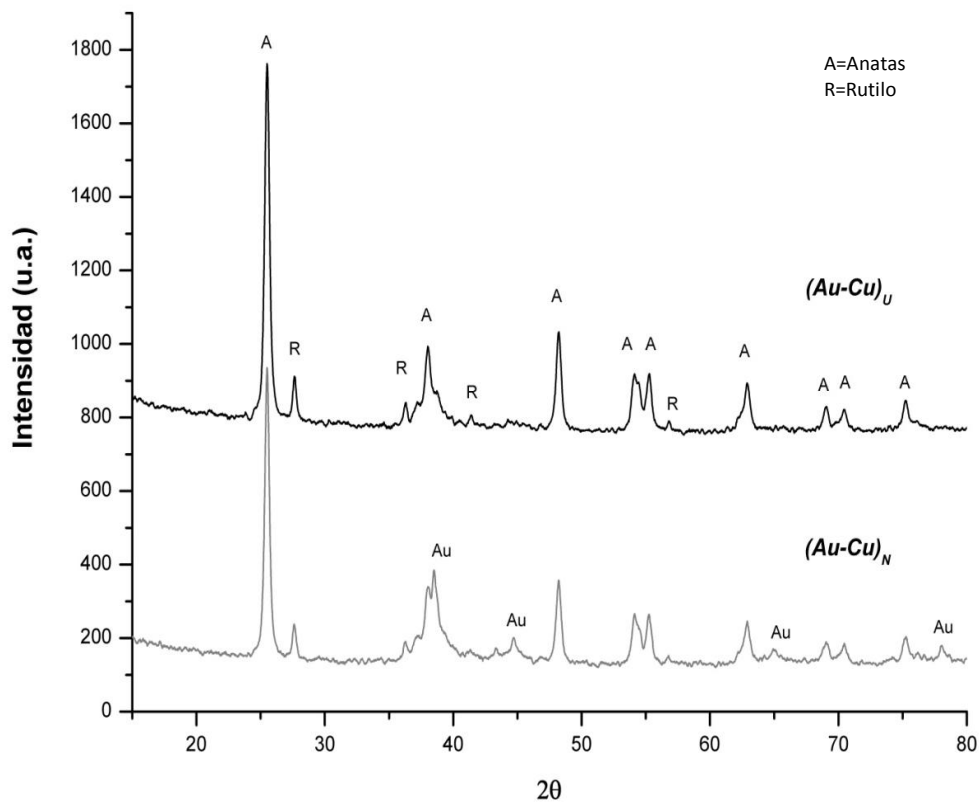


Figura 3.5 Espectro de DRX de las muestras bimetalicas por el método de coprecipitación.

Tabla 3.4 Tamaño promedio de las partículas de Au en el catalizador Au-Cu/TiO₂ NaOH.

$(Au-Cu)_N / TiO_2$	2θ	L, nm
Pico 1	38.334°	4.3
Pico 2	44.555°	3.6
Pico 3	64.877°	3.8
Pico 4	77.863°	3.7

Los espectros de DRX de las muestras bimetalicas por el método DPU en fase seca en donde se redujo la proporción de Cu, se presentan en la Fig. 3.6, donde la dispersión de las partículas de Au y Cu es buena, y por tanto las partículas fueron tan pequeñas que el análisis por DRX no las detectó.

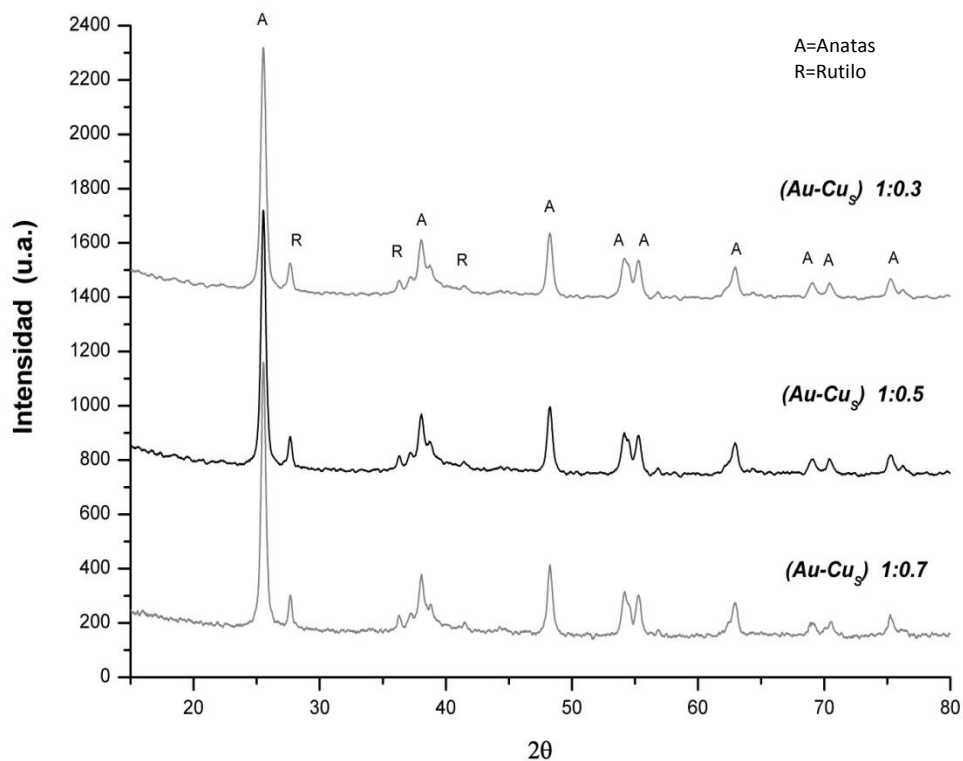


Figura 3.6 Espectro de DRX de las muestras bimetalicas por el método DPU fase seca. (Se redujo el Cu antes de agregar el Au).

3.4 Espectroscopia de UV-Visible.

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

La Fig. 3.7 presenta los espectros de absorción de las muestras monometálicas soportadas sobre TiO_2 , para los cuales se tomó el TiO_2 como referencia antes de tomar los espectros. El espectro de la muestra con Au presenta un máximo a una longitud de onda de 551 nm, la cual es característica de las nanopartículas de oro.¹⁶ La resonancia del plasmón del Cu está reportado entre 550 y 600 nm,³⁵ el cual en nuestra muestra no se presentó. Cabe mencionar que estos experimentos se llevaron a cabo con las muestras exponiéndose al medio ambiente y se sabe que el Cu se oxida fácilmente al contacto con el aire del medio ambiente.

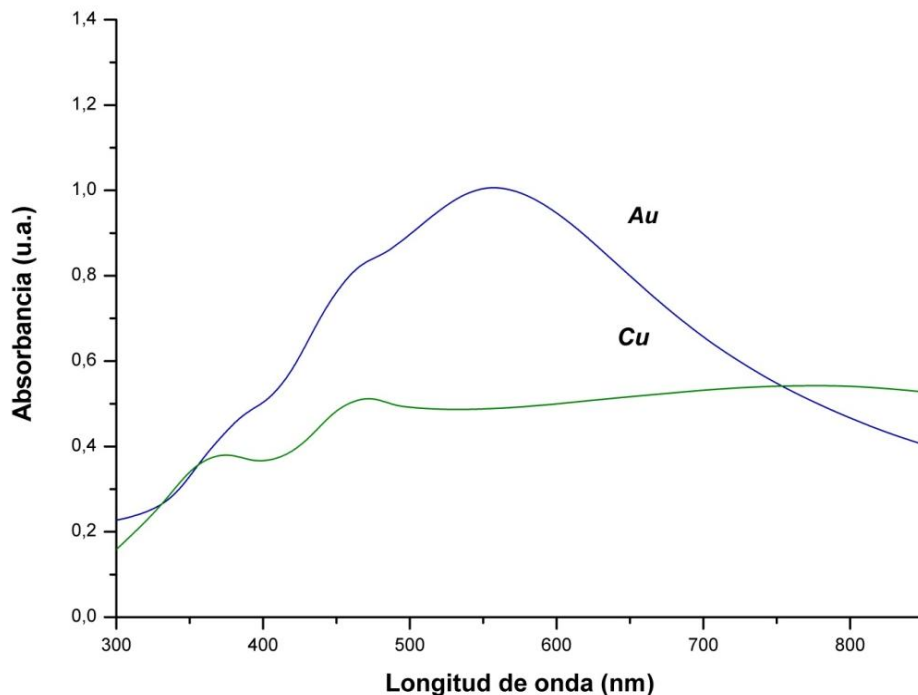


Figura 3.7 Espectro de UV-Visible de las muestras monometálicas.

Los resultados de las muestras bimetálicas Cu-Au, por el método de depósito-secuencial, se presentan en la Fig. 3.8, en los catalizadores Cu-Au_H y Cu-Au_S presentan un máximo de absorción de 570 nm y 585 nm respectivamente, que se encuentran entre las longitudes de onda reportado para el Cu. En el caso del catalizador Au-Cu_{T,T}, presentó un máximo de absorción de 554 nm, podría ser indicio de la presencia de una aleación entre los metales o de que en la superficie de las partículas pudiera haber una mayor proporción de átomos de oro.

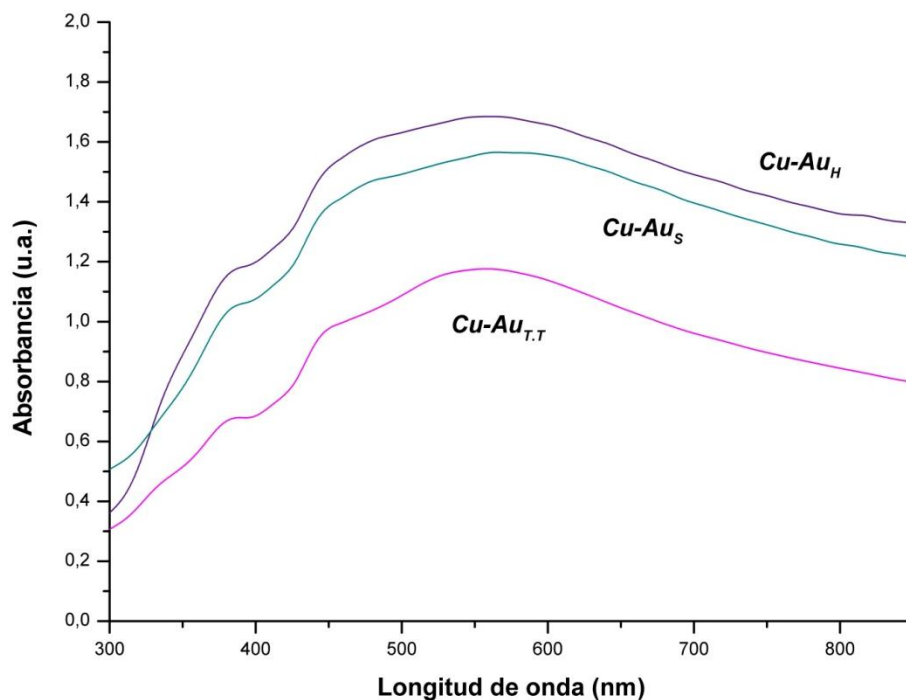


Figura 3.8 Espectro de UV-Visible de las muestras bimetálicas por el método depósito-secuencial, Au primer metal agregado.

Los espectros de las muestras bimetálicas donde el primer metal agregado fue el Au (Fig. 3.9), se observa en las tres muestras una banda de absorción con un máximo de 565 nm que puede indicar la interacción de los metales.

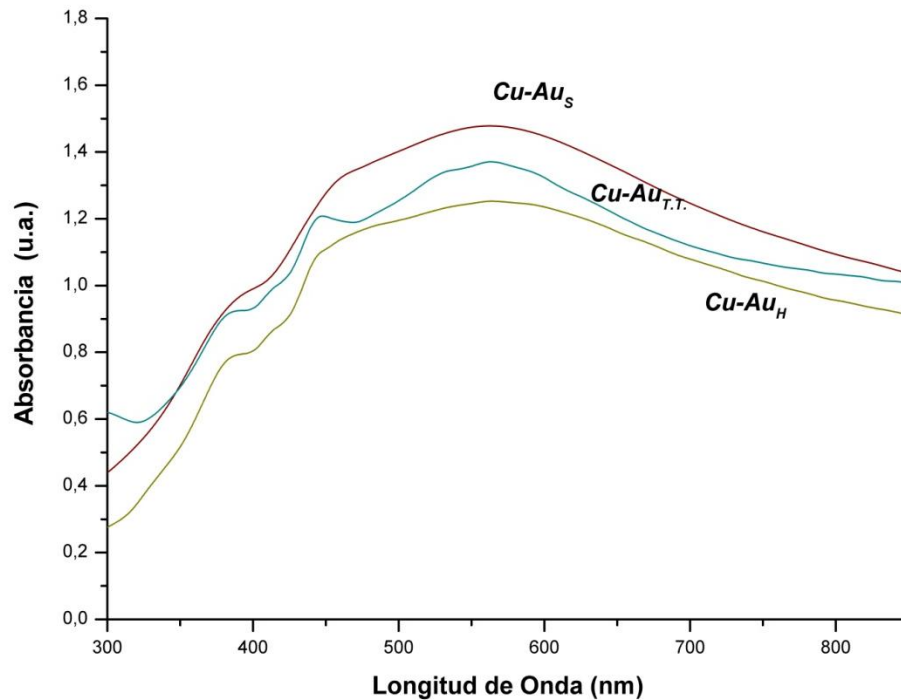


Figura 3.9 Espectro de UV-Visible de las muestras bimetalicas por el método depósito-secuencial, Cu primer metal agregado.

En la Figura 3.10 se presentan los resultados de las muestras bimetalicas por el método de coprecipitación, en donde el máximo de absorción del catalizador (Cu-Au)_N es de 550 nm, puede ser que haya una interacción del Au con el Cu. El catalizador (Cu-Au)_U presentó un máximo alrededor de los 560 nm que pudiera indicar la presencia de una mayor proporción de Cu en la superficie.

Los espectros de absorción de las muestras donde se redujo la proporción de Cu (Fig. 3.11) fue alrededor de 560 nm, lo cual podría indicar la presencia de una aleación entre los metales o de que en la superficie de las partícula pudiera haber una mayor proporción de átomos de Cu, mientras que el Au se encuentra mayoritariamente en el interior de la partícula.

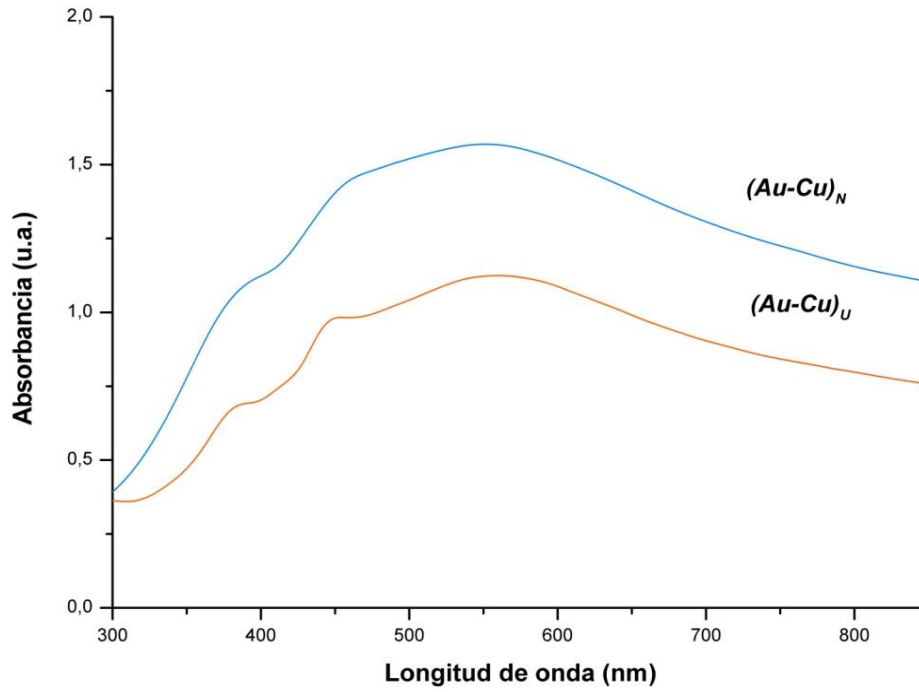


Figura 3.10 Espectro de UV-Visible de las muestras bimetalicas por el método de Coprecipitación.

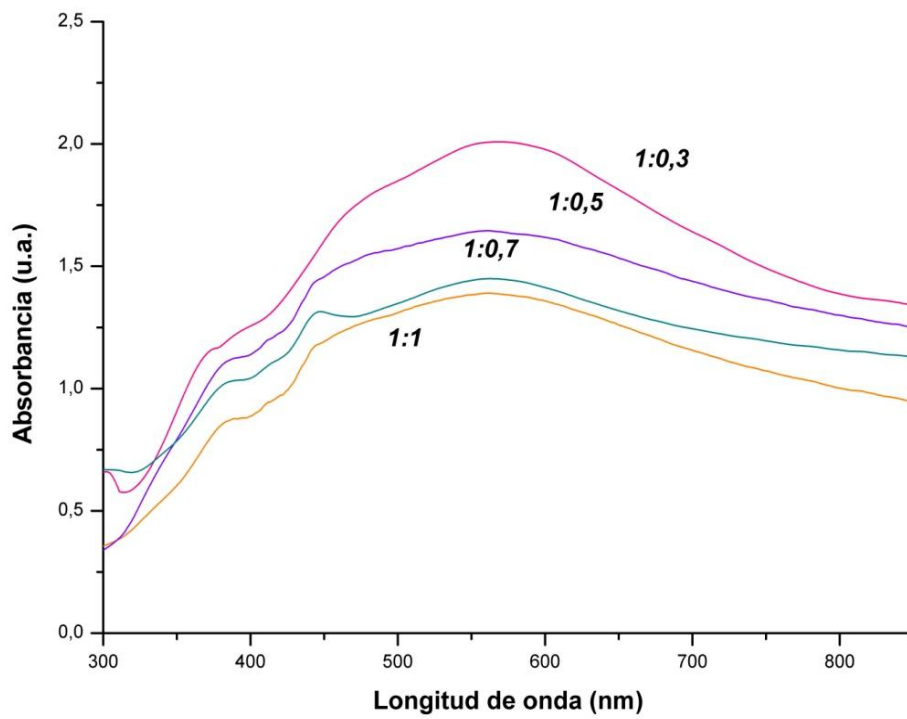


Figura 3.11 Espectro de UV-Visible de las muestras bimetalicas (Au-Cu_S), se redujo la proporción del Cu.

3.5 Espectroscopía de IR mediante Reflectancia Difusa (DRIFTS).

Para tratar de obtener mayor información sobre la superficie de los catalizadores y sus propiedades hacia la adsorción de CO, los materiales sintetizados fueron estudiados mediante la técnica DRIFTS utilizando como molécula sonda el CO.

Los espectros de DRIFTS de las muestras monometálicas soportadas en TiO_2 y tratadas térmicamente en H_2 se presentan en la Fig. 3.12; en la muestra en la que se depositó Cu se puede observar una banda muy intensa a una longitud de onda de 2117 cm^{-1} , la adsorción de CO sobre Cu ha sido reportado a un número de onda de 2090 cm^{-1} a una temperatura de 90 K .³¹ Mientras que en el de Au solo se observaron la banda característica del CO gaseoso.³²

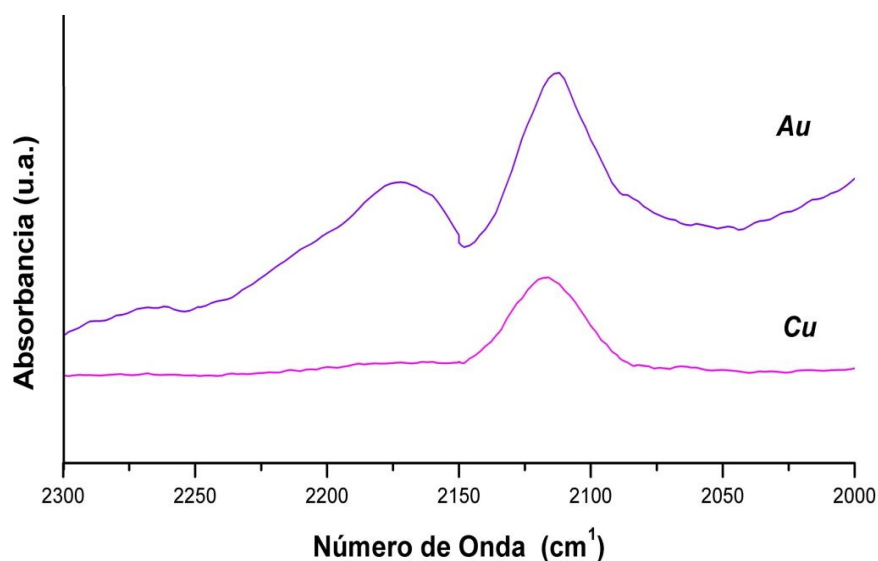


Figura 3.12 Espectro de DRIFTS de las muestras monometálicas.

En la Fig. 3.13 se muestra el espectro de las muestras bimetálicas Au-Cu, tratadas térmicamente en H_2 ; en el cual se observa una banda intensa en el catalizador Au-Cu_H a la longitud de 2121 cm^{-1} lo cual podría indicar que el CO se está adsorbiendo, en los otros dos catalizadores no se observaron bandas características.

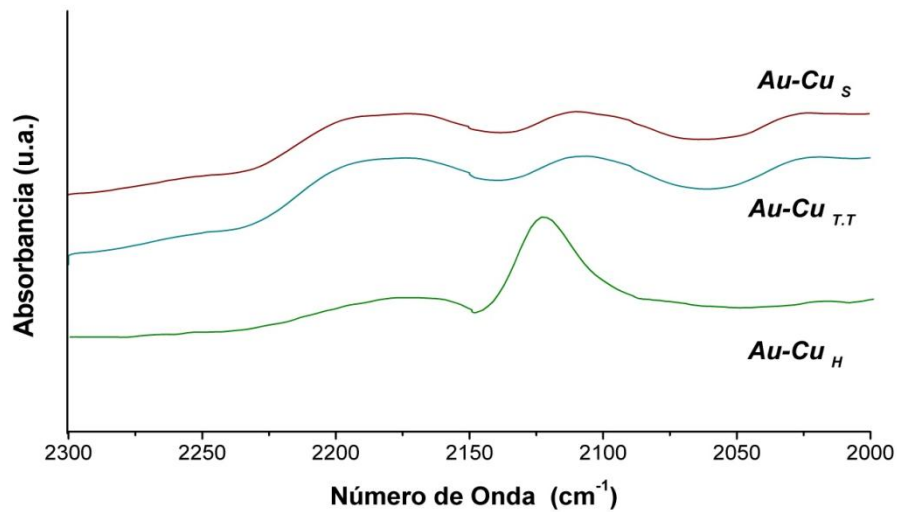


Figura 3.13 Espectro de DRIFTS de las muestras Au-Cu.

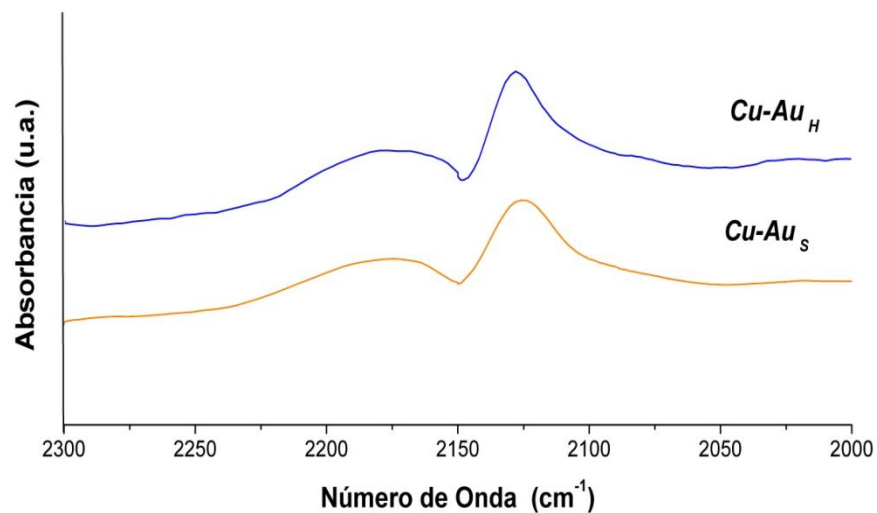


Figura 3.14 Espectro de DRIFTS de las muestras Cu-Au.

Como se observa en la Fig. 3.14, se muestran los espectros de los catalizadores Cu-Au tratados térmicamente en H_2 a $400^\circ C$, en donde las muestras $Cu-Au_s$ y $Au-Cu_H$ presentan una banda a los 2126 cm^{-1} y 2128 cm^{-1} respectivamente, lo cual podría indicar que el CO se está adsorbiendo. Mientras que en la muestra $Cu-Au_{T.T.}$, no se presentó banda de adsorción.

En la Fig.3.15 se muestran los espectros de los catalizadores por el método de coprecipitación tratadas térmicamente en H_2 a $400^\circ C$, en las muestras se observan dos picos, en el primero con una banda de 2125 cm^{-1} y 2127 cm^{-1} que podría ser la adsorción de CO sobre las nanopartículas metálicas y en el segundo pico con una longitud de 2041 cm^{-1} en ambas muestras. Este pico pudiera relacionarse con la adsorción de CO sobre el Cu.

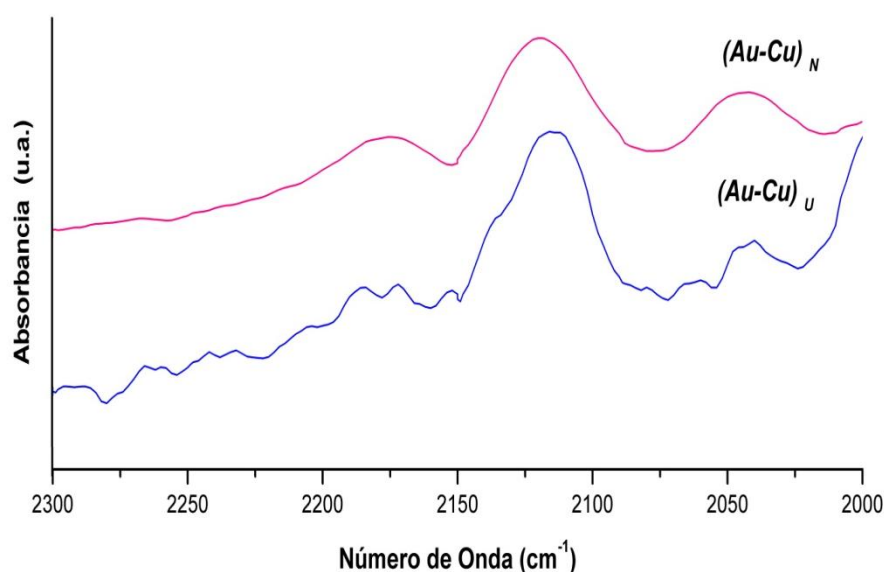


Figura 3.15 Espectro de DRIFTS de las muestras bimetalicas por el método de Coprecipitación.

Los resultados de los espectros de las muestras bimetalicas $Cu-Au_S$ donde se redujo el cobre, tratadas térmicamente en H_2 a $400^\circ C$ (Fig. 3.16), se observan dos picos en las tres muestras, en el primero con unas longitudes para $Au-Cu_{S1:07}$ (2114 cm^{-1}), $Au-Cu_S\ 1:05$ (2127 cm^{-1}) y $Au-Cu_{S1:03}$ (2125 cm^{-1}), que nos podrían indicar la adsorción del CO y en los segundos picos podría ser indicio del CO cuando se absorbe sobre sitios de baja coordinación (defectos) de la nanopartículas metálicas.^{8,32,33}

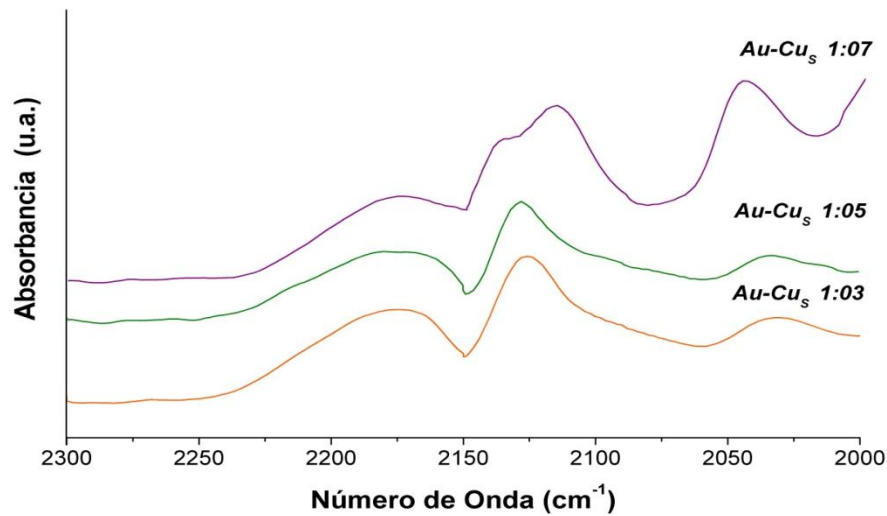


Figura 3.16 Espectro de DRIFTS de las muestras Cu-Au_s donde se redujo la proporción de Cu.

3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Con el objeto de determinar el tamaño promedio de partículas se realizaron observaciones de TEM. Con la ayuda de estas imágenes se pudo hacer un conteo y así obtener el tamaño promedio de las partículas y la distribución de tamaño. Para esta caracterización todas las muestras fueron tratadas térmicamente en H₂ a 400°C por 4 horas. La siguiente ecuación se utilizó para obtener el diámetro promedio de las partículas:³⁷

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

Donde:

- d_i = diámetro de cada partícula,
- n_i = número de partículas con diámetro d_i .

Los diámetros promedios de las nanopartículas metálicas obtenidos por los conteos efectuados sobre las muestras TEM se presentan en la tabla 3.4. El

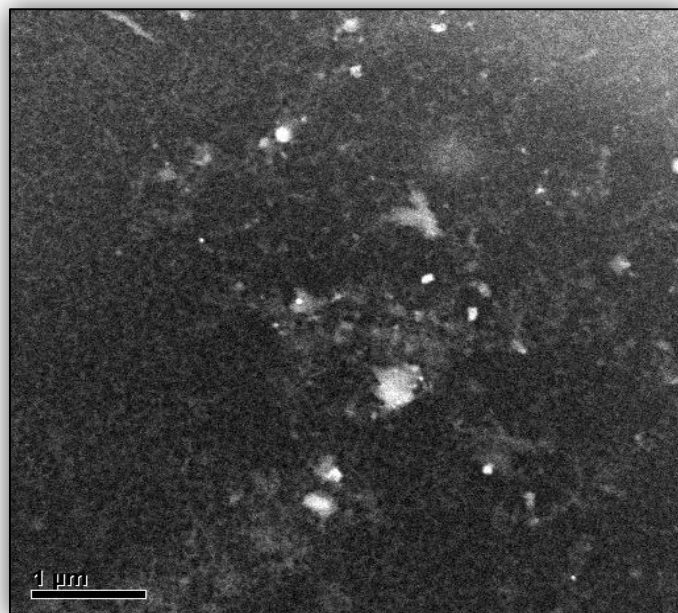
menor tamaño promedio se presentó en la muestra Au-Cu_{T.T.} con 1.8 nm, mientras en la muestra (Au-Cu_S) 1:0.5, se presentaron las de mayor tamaño (3.0 nm). En las muestras se presentaron diámetros promedios de las nanopartículas de los metales entre los 2 y 2.9 nm. Como puede observarse los cambios de tamaño promedio de las partículas tanto monometálicas como bimetalicas son muy similares.

Tabla 3.5 Tamaño de diámetro promedio de las nanopartículas.	
<i>Muestra</i>	<i>\bar{d} (nm)</i>
Au	2,8
Cu	**
Au-Cu_S	2.7
Au-Cu_H	2.9
Au-Cu_{T.T.}	1.8
Cu-Au_S	2.3
Cu-Au_H	2.5
Cu-Au_{T.T.}	2.0
(Au-Cu)_N	2,0
(Au-Cu)_U	2.2
Au-Cu_S 1:0.7	2.4
Au-Cu_S 1:0.5	3.0
Au-Cu_S 1:0.3	2.7

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

A continuación se muestran una serie de imágenes TEM e histogramas donde se muestra la distribución del tamaño de partículas en los catalizadores.

En la Figuras 3.17 y 3.18, se muestra el catalizador monometálico Cu/TiO₂, donde no se observaron las nanopartículas del metal, ni con contraste z, debido al bajo contraste que existe entre el Cu y soporte TiO₂



*Figura 3.17 Imagen de contraste Z del catalizador Cu/TiO₂.
No se observó contraste entre el Cu y el soporte.*

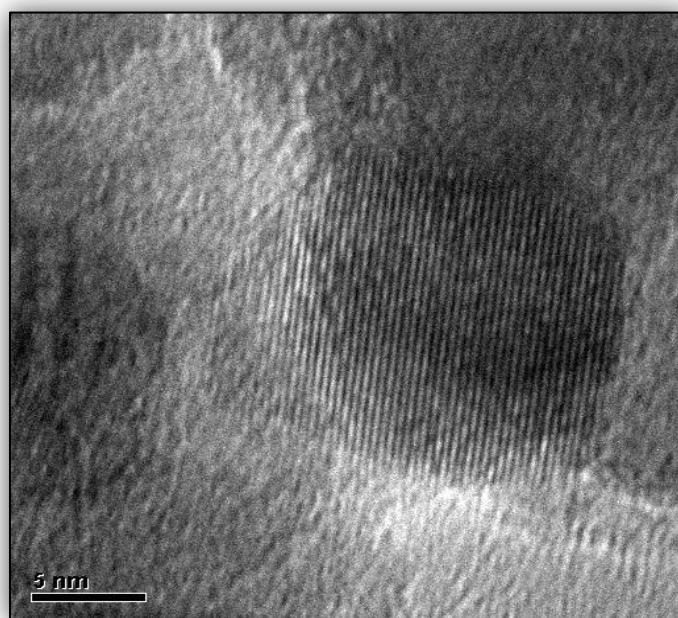


Figura 3.18 Imagen HRTEM del catalizador Cu/TiO₂.

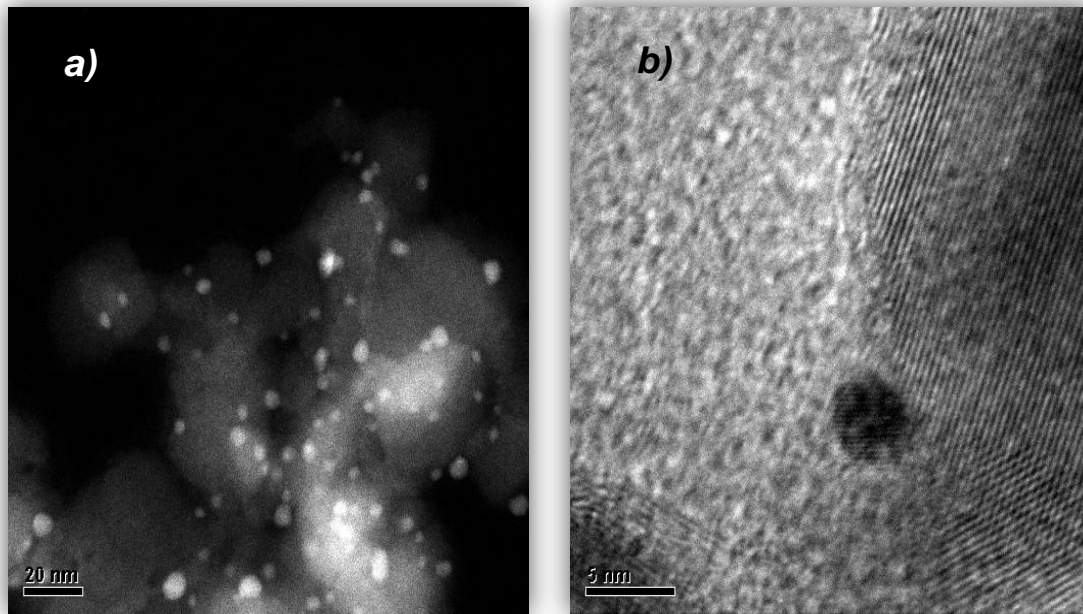


Figura 3.19 Catalizador Au/TiO₂ reducido en H₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.

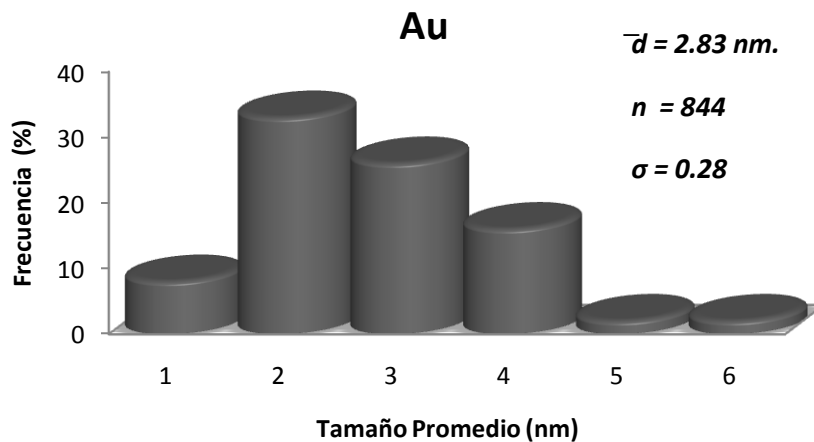


Figura 3.20 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au/TiO₂.

En la Figura 3.19a, se observa las partículas de Au bien distribuidas en la superficie del soporte. En tanto en la fig. 3.18b, se muestra la posición de los átomos en el soporte.

En la Fig. 3.20 se observa que el tamaño promedio de partículas esta centrado en 2 nm, pero hay una distribución de 1 hasta 6 nm. 2.83 nm es un resultado adecuado, ya que este es el tamaño que se requiere tengan las partículas para ser efectivas en la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

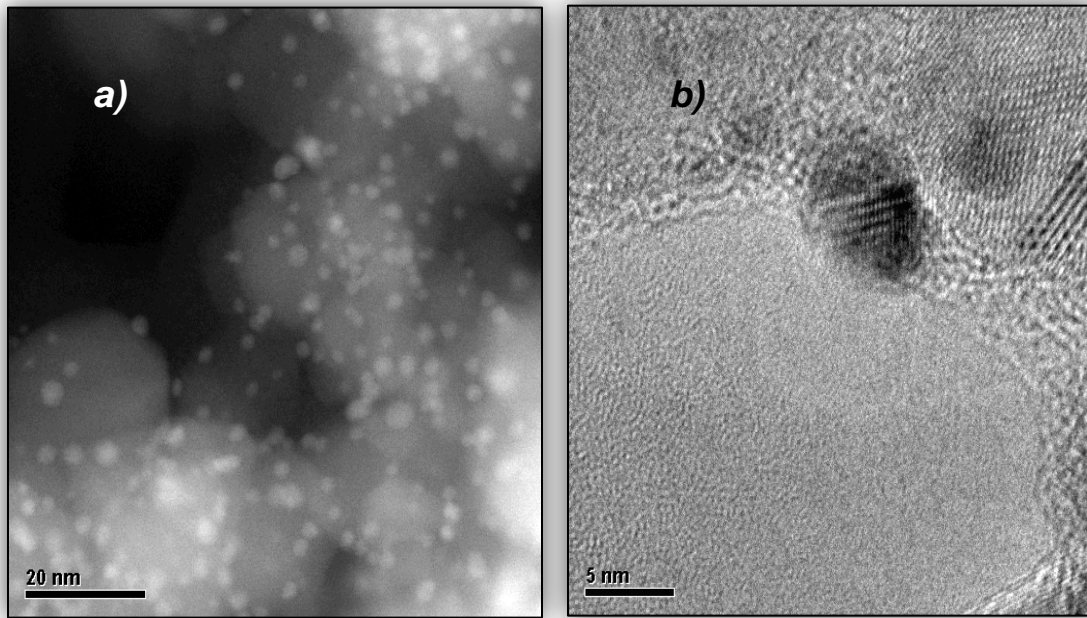


Figura 3.21 Catalizador Au-Cu₅ reducido en H₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.

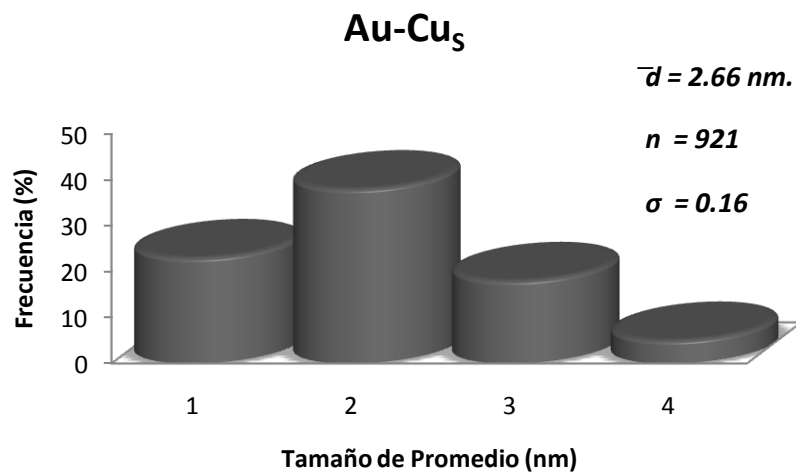


Figura 3.22 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Cu₅/TiO₂.

En la Fig. 3.21 se puede observar la distribución de las nanopartículas metálicas y su posición.

Los resultados del tamaño promedio de partículas de la muestra Au-Cu₅ se muestran en la Fig. 3.22 donde se observa una distribución de 1 a 4 nm. El tamaño promedio de esta partícula es de 2.66 nm.

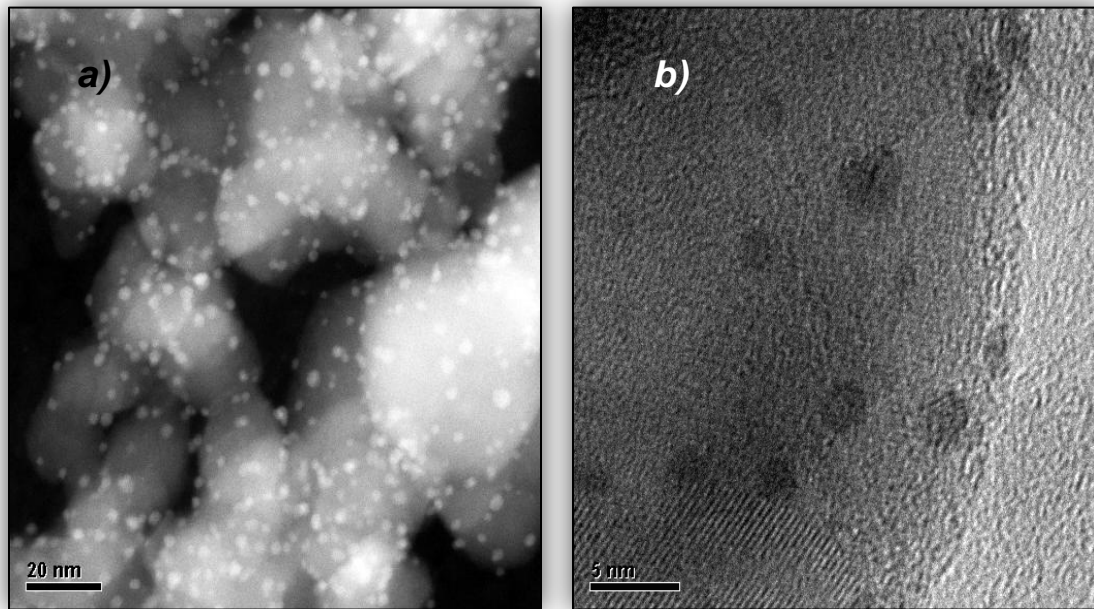


Figura 3.23 Catalizador Cu-Au_H reducido en H₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.

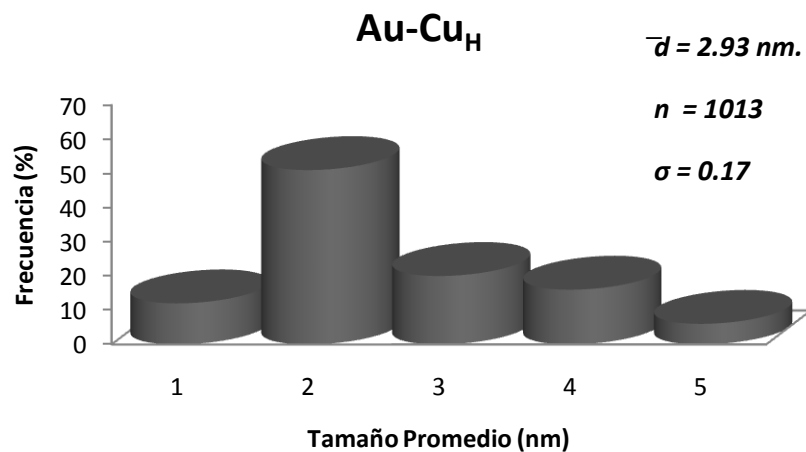


Figura 3.24 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Cu_H/TiO₂.

Los resultados de TEM se muestran en la Fig. 3.23 donde se puede ver la distribución de las partículas sobre el soporte y su posición.

En la muestra Au-Cu_H se presentó una distribución de 1 a 5 nm, con un resultado de tamaño promedio de 2.93 nm, como se observa en la Fig. 3.24.

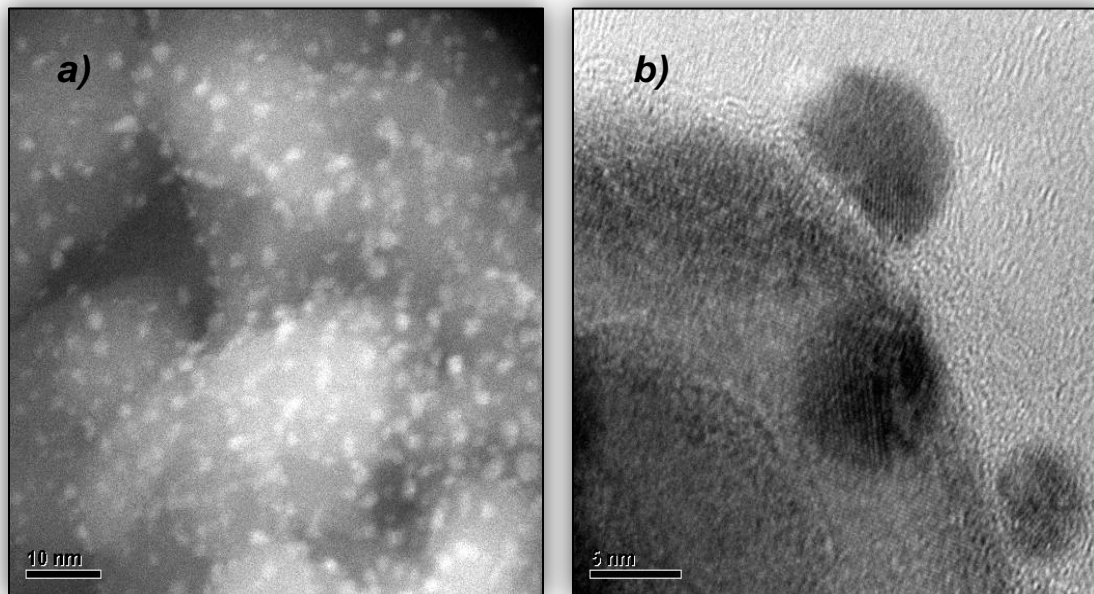


Figura 3.25 Catalizador Au-Cu_{T,T.}, reducido en H₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.

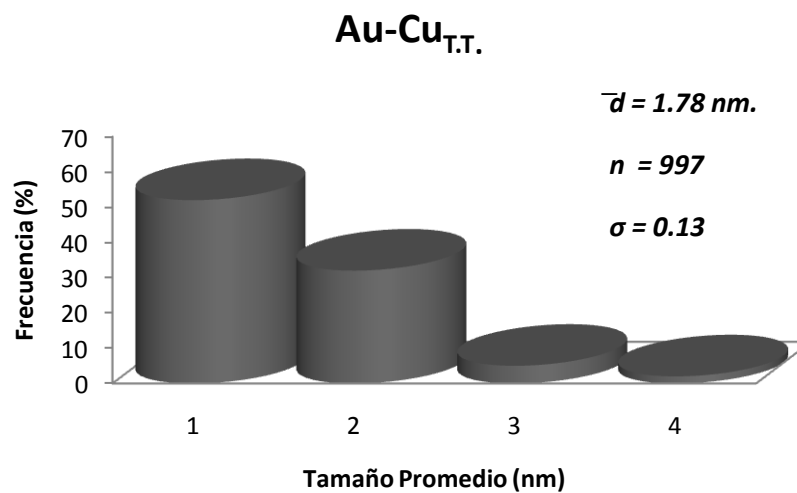


Figura 3.26 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Cu_{T,T.} /TiO₂.

La distribución de las partículas metálicas del catalizador Au-Cu_{T,T.} sobre el soporte se muestra en la Fig. 3.25.

En la Fig.3.26 se observa que el tamaño promedio de partículas esta centrado en 1 nm, pero hay una distribución de 1 hasta 4 nm. El resultado fue de 1.78 nm siendo este el tamaño promedio menor de los 13 catalizadores estudiados.

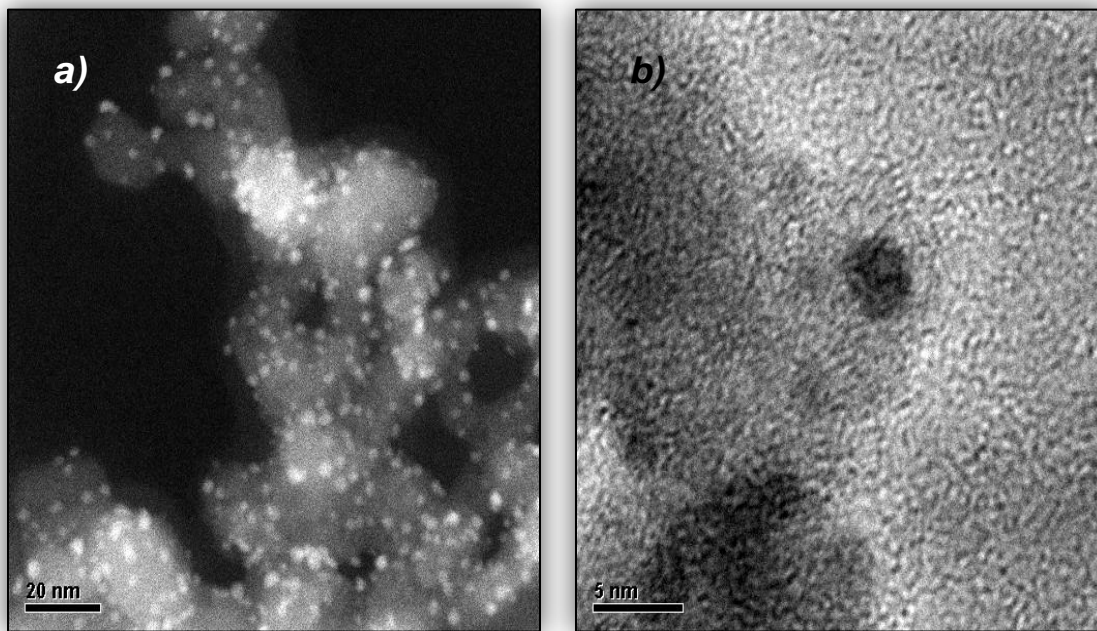


Figura 3.27 Catalizador Cu-Au₅ reducido en H₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.

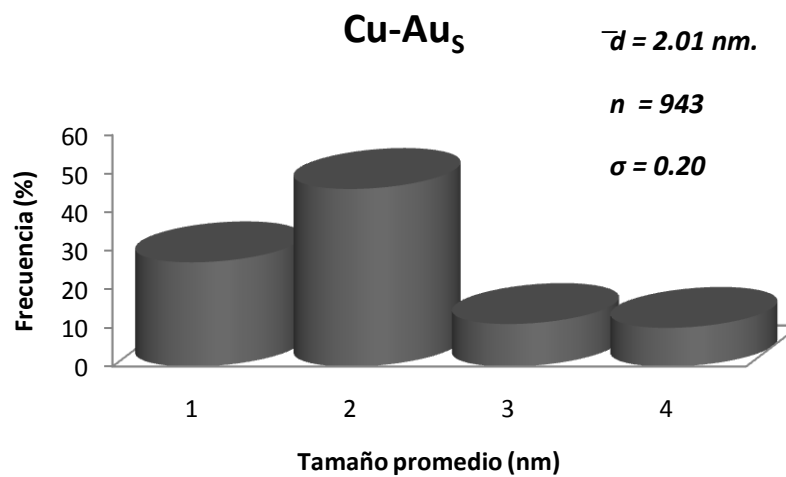


Figura 3.28 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Cu-Au₅/TiO₂.

Los resultados del tamaño promedio de partículas de la muestra Cu-Au₅ se muestran en la Fig. 3.28, donde se observa una distribución de 1 a 4 nm. El tamaño promedio de esta partícula es de 2.01 nm.

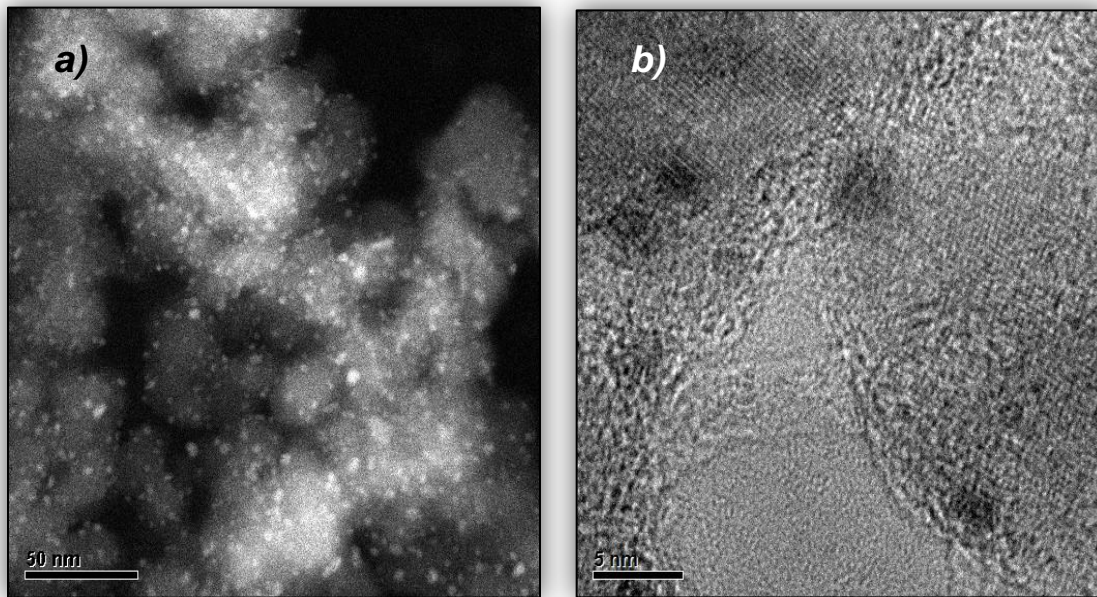


Figura 3.29 Catalizador Cu-Au_H reducido en H₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.

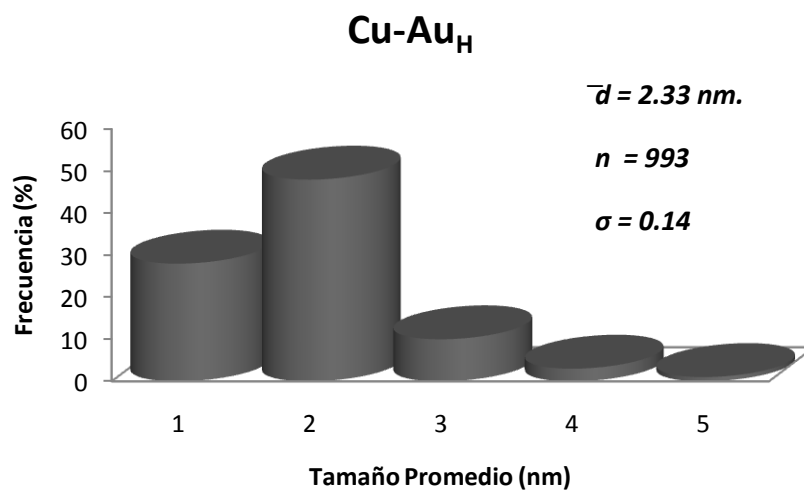


Figura 3.30 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Cu_H/TiO₂.

Los resultados de TEM se muestran en la Fig. 3.29 donde se puede ver la distribución de las partículas sobre el soporte y su posición.

En la muestra Cu-Au_H se presentó una distribución de 1 a 5 nm, con un resultado de tamaño promedio de 2.33 nm, como se observa en la Fig. 3.30.

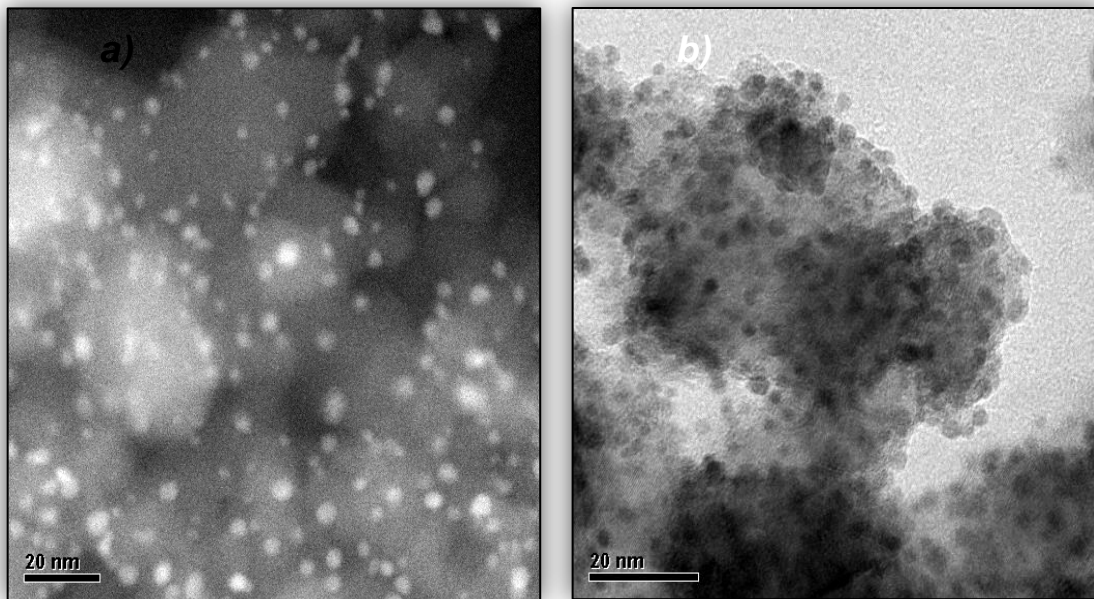


Figura 3.31 Catalizador Cu-Au_{T.T.} reducido en H₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.

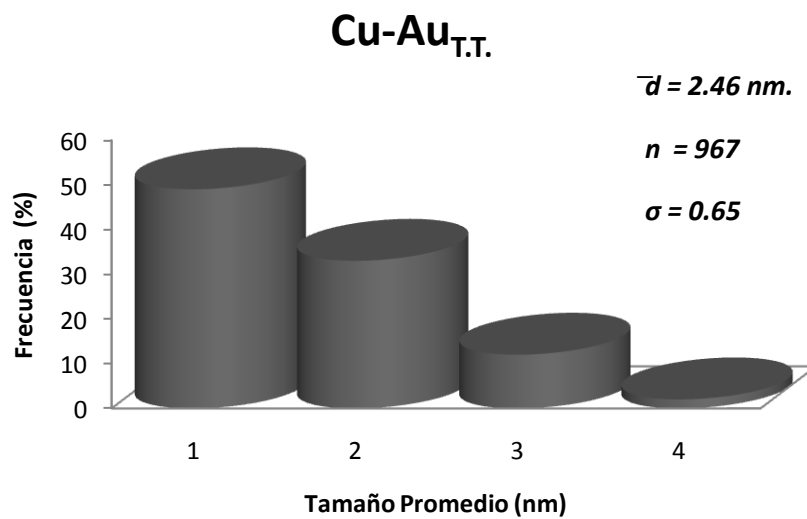


Figura 3.32 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Cu-Au_{T.T.} /TiO₂.

En la Fig. 3.31 se puede observar la distribución de las nanopartículas metálicas y su posición.

Los resultados del tamaño promedio de partículas de la muestra Au-Cu_{T.T.} se muestran en la Fig. 3.32 donde se observa una distribución de 1 a 4 nm. El tamaño promedio de esta partícula es de 2.46 nm.

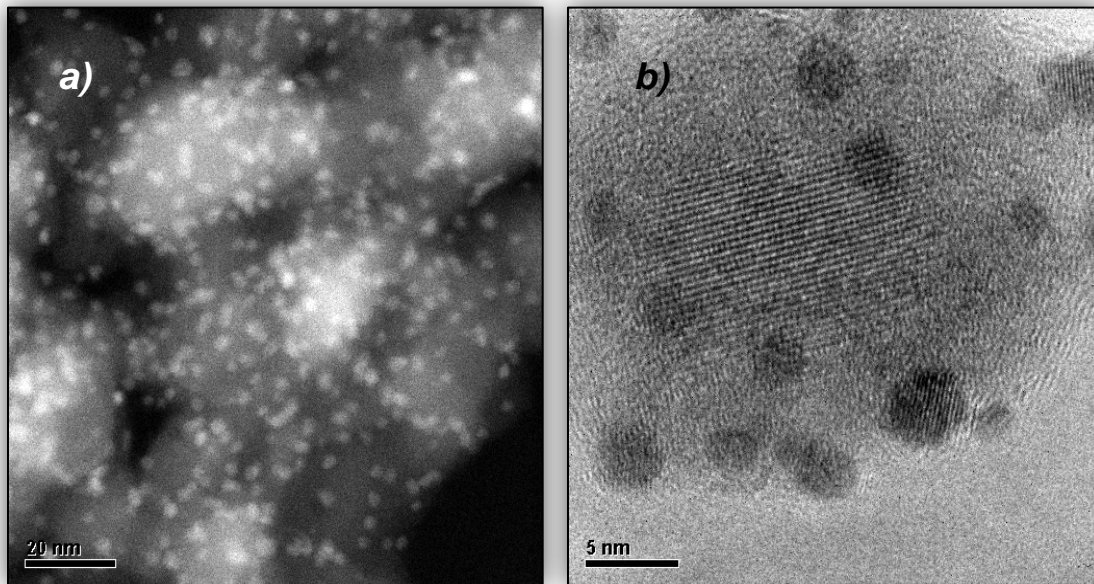


Figura 3.33 Catalizador $(Au-Cu)_N$ reducido en H_2 a $400\text{ }^\circ C$. a) Contraste Z y b) HRTEM.

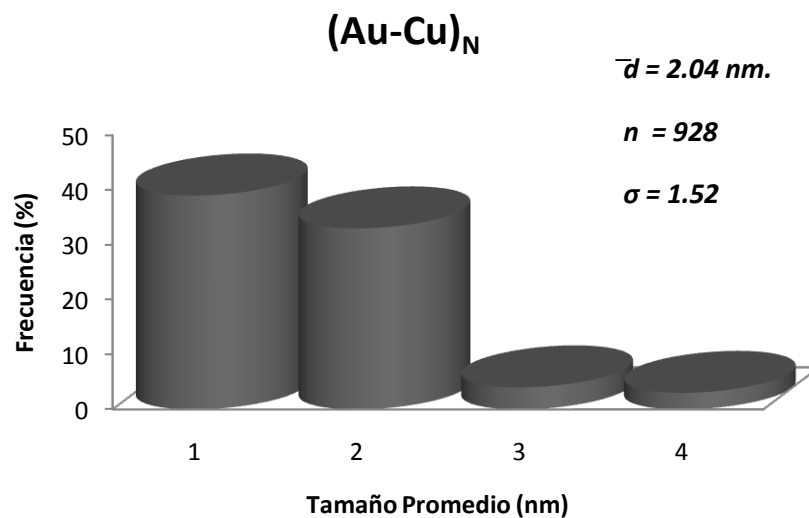


Figura 3.34 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra $(Au-Cu)_N/TiO_2$.

Los resultados del tamaño promedio de partículas de la muestra $(Au-Cu)_N$ se muestran en la Fig. 3.34, donde se observa una distribución de 1 a 4 nm. El tamaño promedio de esta partícula es de 2.04 nm.

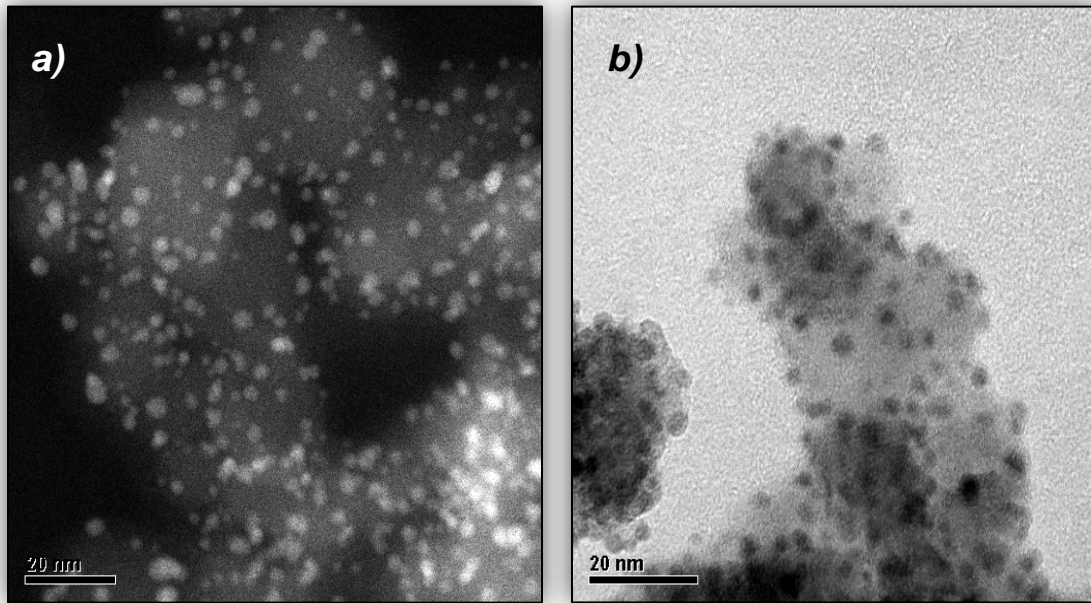


Figura 3.35 Catalizador $(Au-Cu)_U$, reducido en H_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$. a) Contraste Z y b) HRTEM.

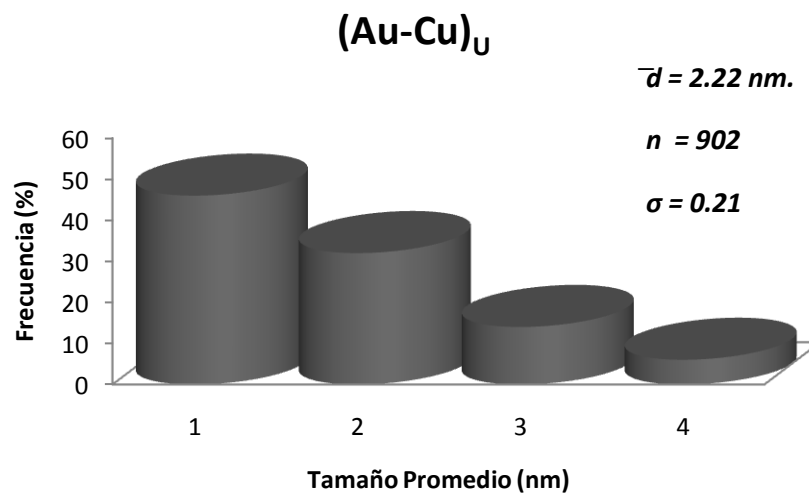


Figura 3.36 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra $(Au-Cu)_U / TiO_2$.

En la Fig. 3.35, se puede observar la distribución de las nanopartículas metálicas y su posición.

Los resultados del tamaño promedio de partículas de la muestra $(Au-Cu)_U$ se muestran en la Fig. 3.36 donde se observa una distribución de 1 a 4 nm. El tamaño promedio de esta partícula es de 2.22 nm.

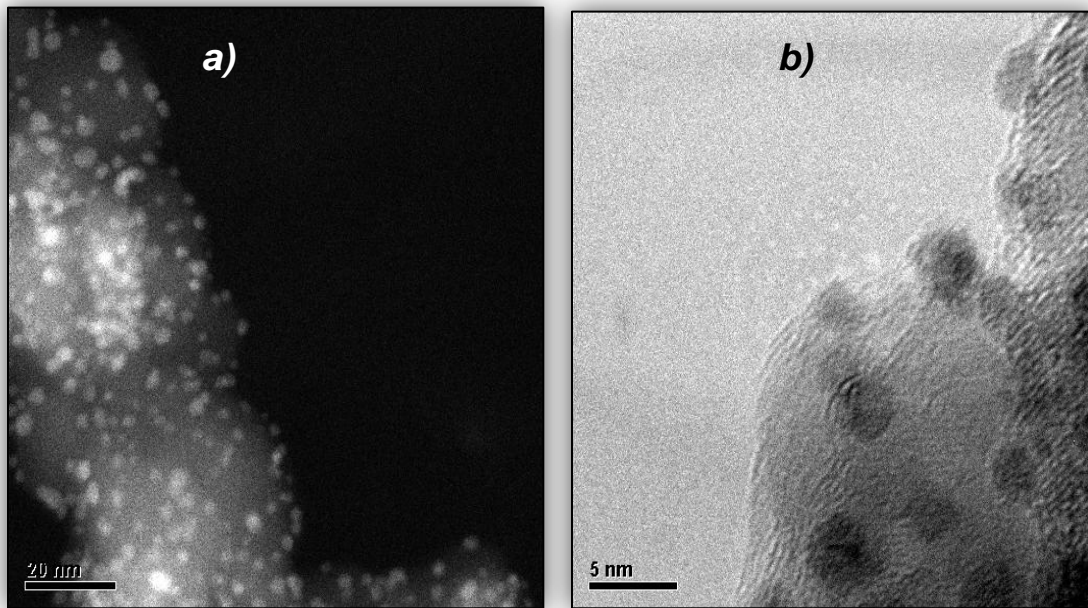


Figura 3.37 Catalizador Au-Cu₅ 1:07, reducido en H₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.

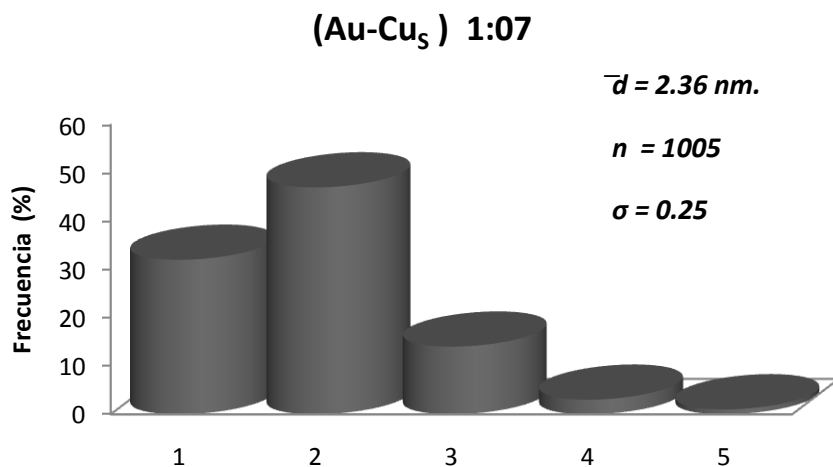


Figura 3.38 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Cu₅/TiO₂ 1:0.7.

Los resultados de TEM se muestran en la Fig. 3.37 donde se puede ver la distribución de las partículas sobre el soporte y su posición.

En la muestra (Au-Cu₅) 1:0.7 se presentó una distribución de 1 a 5 nm, con un resultado de tamaño promedio de 2.36 nm, como se observa en la Fig. 3.38.

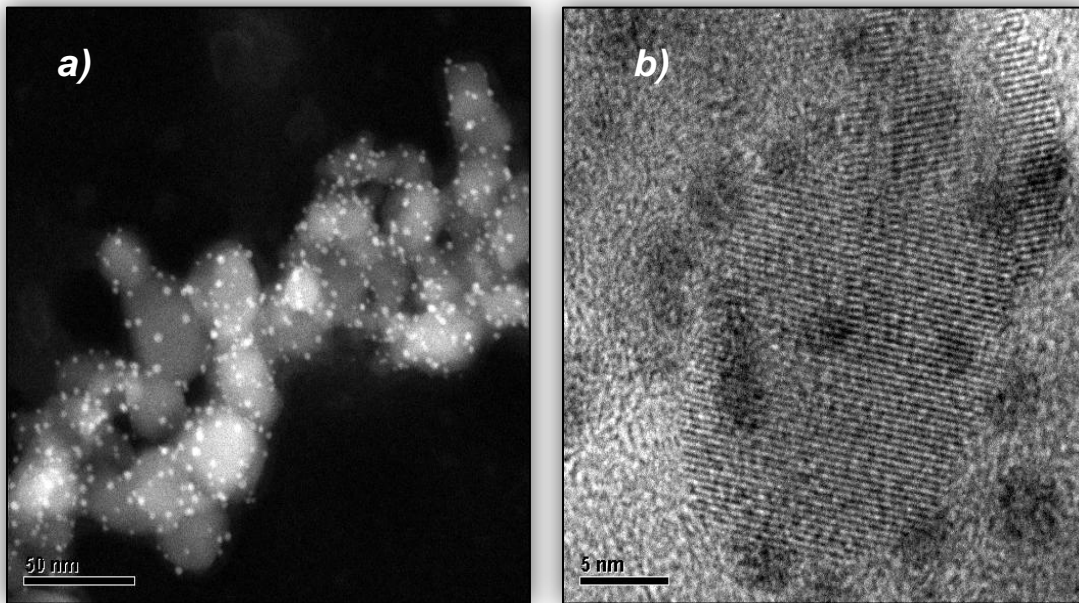


Figura 3.39 Catalizador Au-Cu₅ 1:0.5, reducido en H₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.

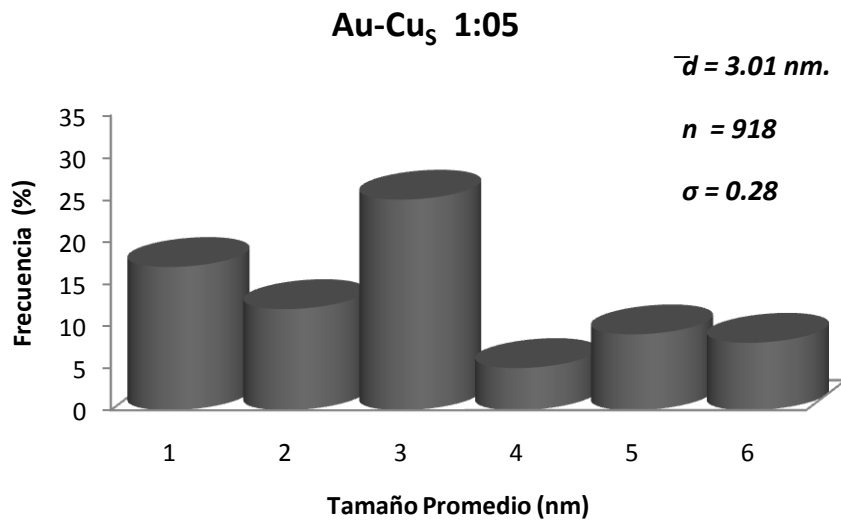


Figura 3.40 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Au-Cu₅/TiO₂ 1:05.

En la Fig.3.40 se observa que el tamaño promedio de partículas esta centrado en 1 nm, pero hay una distribución de 1 hasta 6 nm. El resultado fue de 3 nm, siendo este el tamaño promedio mayor de los 13 catalizadores estudiados.

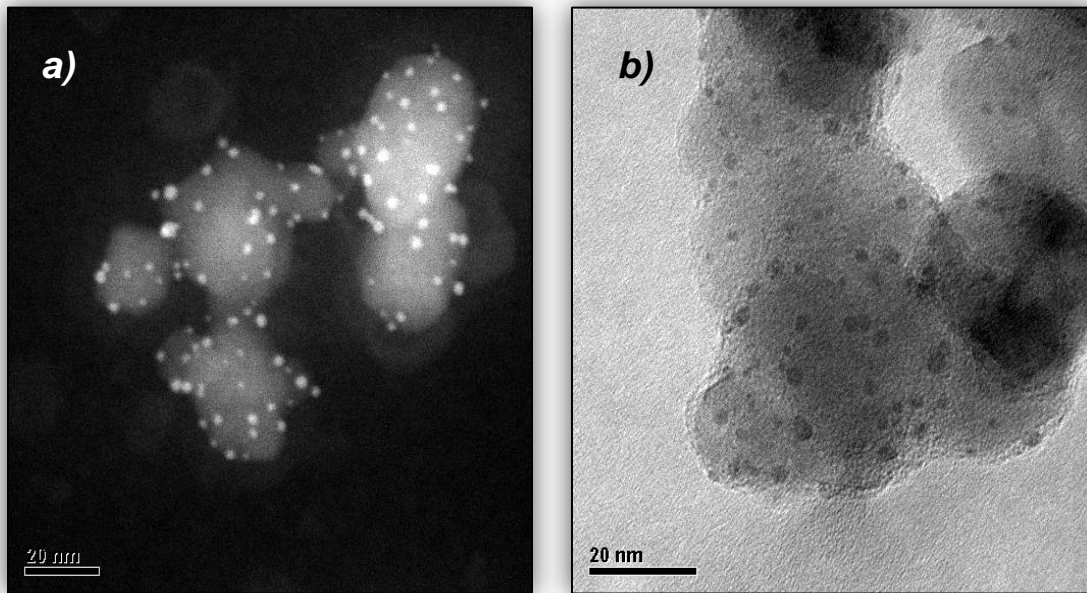


Figura 3.41 Catalizador Cu-Au_S 1:0.3, reducido en H₂ a 400 °C. a) Contraste Z y b) HRTEM.

Cu-Au_S 1:03

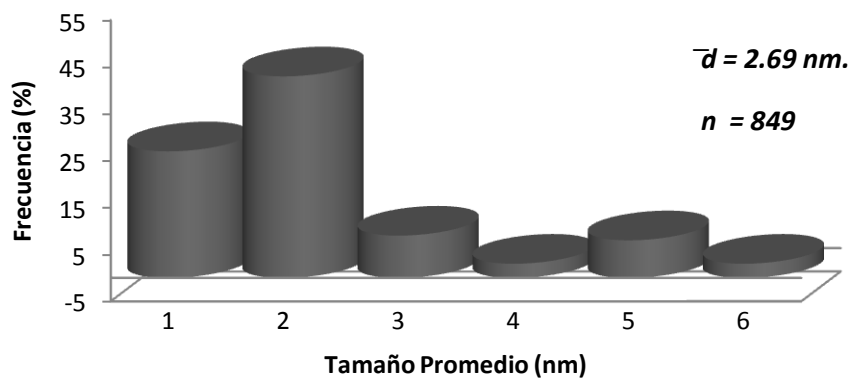


Figura 3.42 Histograma de distribución de tamaño de partícula de la muestra Cu-Au_S/TiO₂ 1:03.

Los resultados del tamaño promedio de partículas de la muestra Au-Cu_S se muestran en la Fig. 3.42 donde se observa una distribución de 1 a 6 nm. El tamaño promedio de esta partícula es de 2.69 nm.

Como se pudo observar los tamaños promedios de las partículas fueron >3.01 nm, ya que este es el tamaño que se requiere tengan las partículas para ser efectivas en la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

3.7 Pruebas de Actividad Catalítica.

Los resultados de las pruebas de actividad realizada a los catalizadores se presentan en gráficas donde se observará el porcentaje de conversión del CO alimentado en función de la temperatura de la reacción.

Para el cálculo de la conversión:

$$X_A = \left(\frac{1 - \left[\frac{C_{Ai}}{C_{A0}} \right]}{1 + \left[\frac{\varepsilon_A * C_{Ai}}{C_{A0}} \right]} \right) * 100$$

Donde:

- C_{A0} = concentración inicial de CO tomadas a temperatura ambiente para cada muestra.
- C_{Ai} = concentración de CO a la temperatura de reacción.
- $\varepsilon_A = -0.33$ (se utilizó esta aproximación porque existe cambio de volumen durante la reacción $I_n + CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + I_n$)

Todos los catalizadores fueron tratados térmicamente con hidrógeno ya que se tenía como antecedente que este gas reductor da los mejores resultados.²⁴

En la figura 3.43 se observa el desempeño de los catalizadores monometálico, en ella se puede observar que la actividad es diferente, ya que la muestra de Au a temperaturas bajas es mucho más activo, alcanzó una máxima de conversión del 99.67% a 90 °C. Mientras que el catalizador de Cu de 0 a 75 °C no presenta ninguna actividad catalítica, al aumentar la temperatura el catalizador comienza a ser activo, obteniéndose una conversión del 99.90% a 232°C.

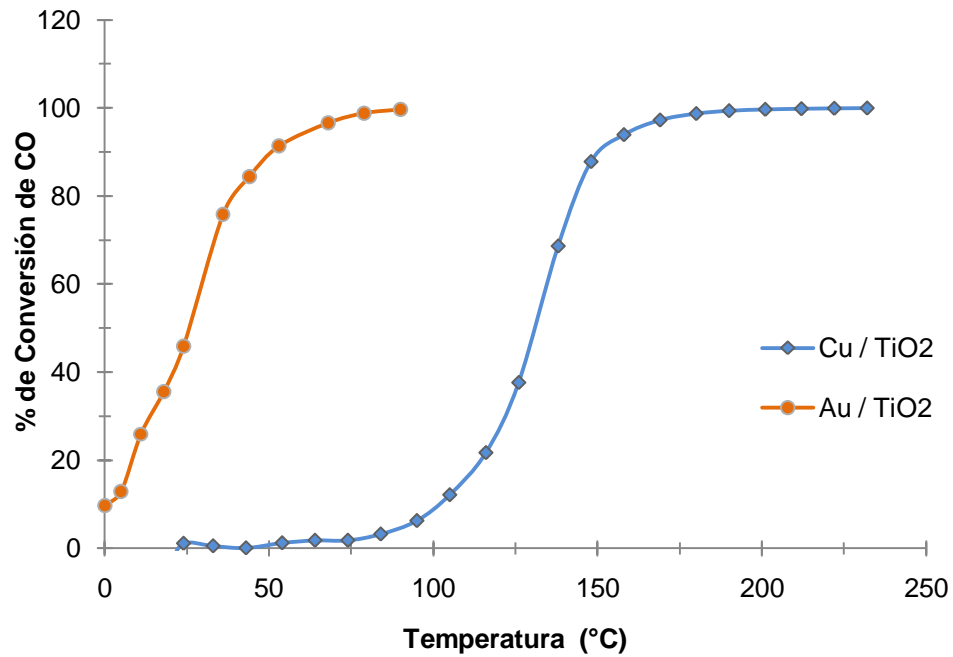


Figura 3.43 Actividad catalítica de los catalizadores monometálicos.

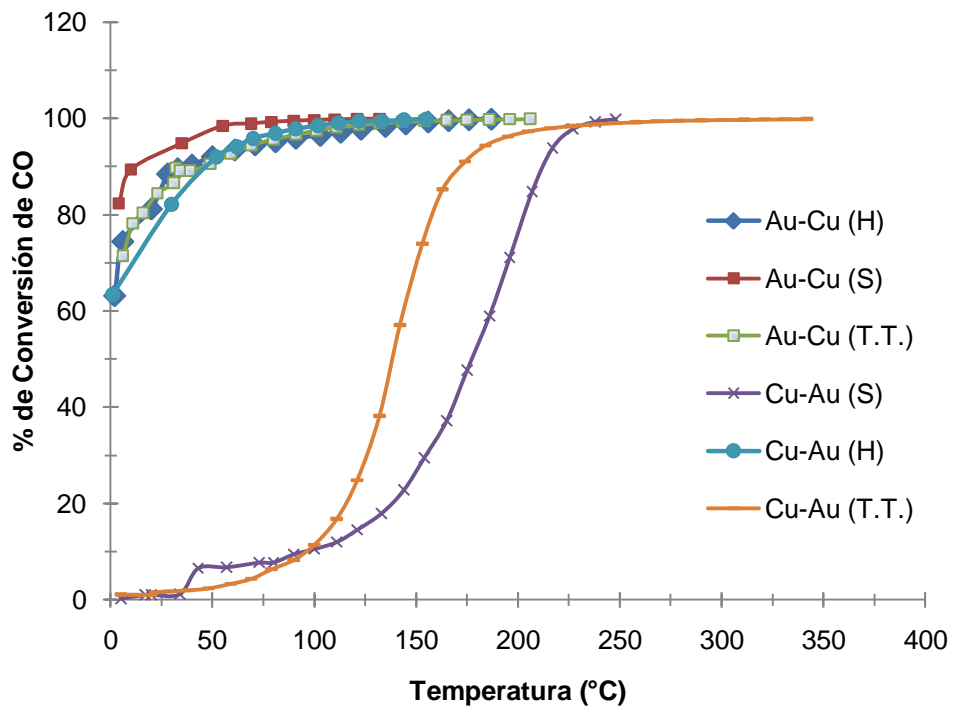


Figura 3.44 Actividad catalítica de los catalizadores bimetalícos preparados por el método de Depósito-Secuencial con urea.

Los resultados de las muestras bimetalicas por el método de depósito-secuencial con urea se muestran en Fig. 3.44. Se puede observar que los catalizadores Cu-Au_S y Cu-Au_{T.T.}, presentaron una mínima actividad a temperaturas bajas esto puede ser debido a que en estos catalizadores el Cu pudo haberse ido preferencialmente a la superficie de las partículas.. En cambio en el resto de las muestras se obtuvo muy buena actividad ya que a los 0°C se alcanzaron conversiones entre el 60 y 85%. Con los resultados de estas muestras se pudo obtener el catalizador más activo (Au-Cu_S) con una relación de 1:1 mol. Tomando el catalizador más activo se realizaron tres mas, reduciendo la relación del Cu de 1 a 0.7, 0.5 y 0.3 moles.

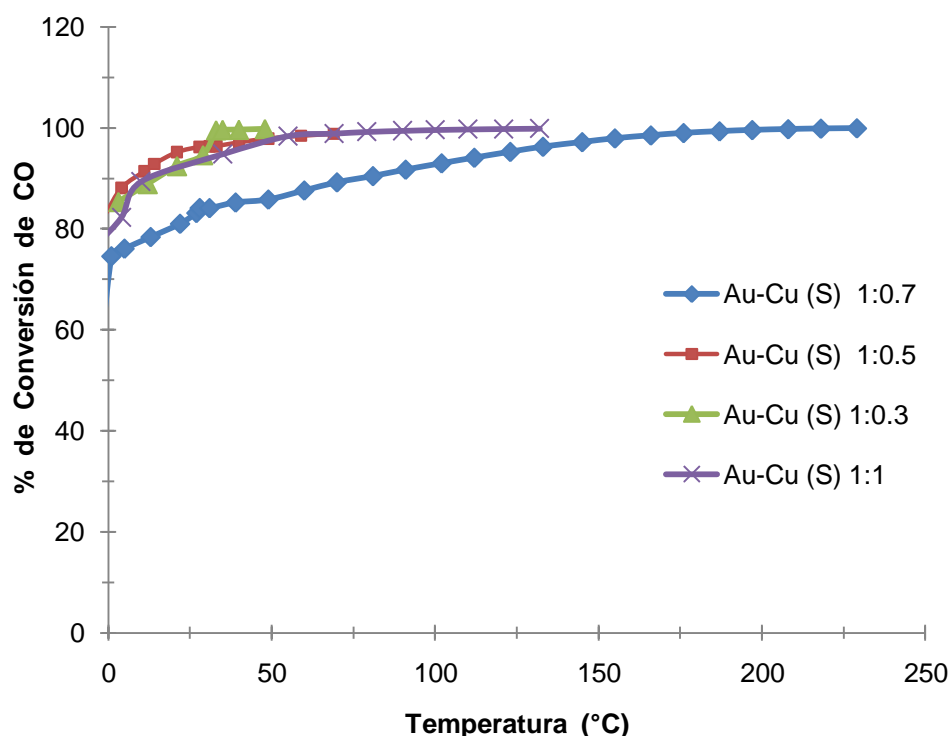


Figura 3.45 Actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos por el método de Depósito-Precipitación en fase seca donde se redujo la relación del Cu.

En la Fig. 3.45 se muestran los resultados de los catalizadores donde se modificó la relación Au:Cu, como se pudo observa la muestra con una relación de 1:0.7 resultó ser menos activa que la de 1:1, podría ser que hubo envenenamiento (reduce la actividad) en las nanopartículas metálicas. Mientras que en los

catalizadores con 1:1, 1:0.5 y 1:0.3, resultaron ser iguales en su actividad. Por lo que la relación Au:Cu no parece tener un efecto significativo sobre la actividad catalítica.

Los resultados de las muestras por el método de coprecipitación se presentan en la Fig. 3.46. Como se puede observar el catalizador $(\text{Au-Cu})_U$ presentó una mejor actividad que el de $(\text{Au-Cu})_N$ durante el rango de temperatura estudiada; de acuerdo con sus espectros DRIFTS (Fig. 3.14), la muestra $(\text{Au-Cu})_U$ presentó una banda de adsorción de CO mayor que la de coprecipitación con NaOH, lo cual indica que adsorbió con mayor fuerza el CO.

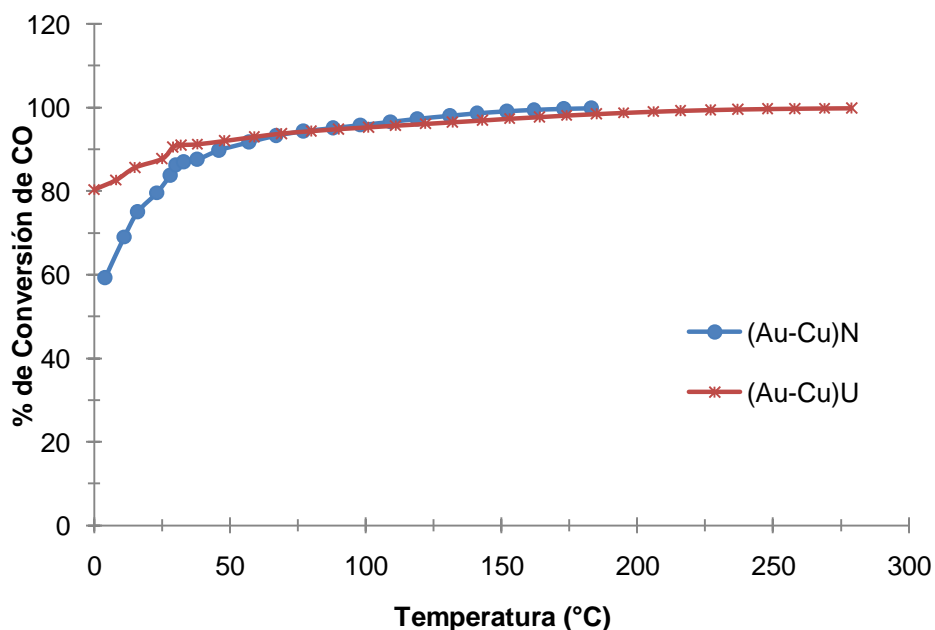


Figura 3.46 Actividad catalítica de los catalizadores bimetalícos por el método de Coprecipitación.

3.8 Pruebas de Estabilidad.

A partir de los resultados obtenidos en las Figuras 3.42, 3.43, 3.44 y 3.45, se obtuvieron los catalizadores más activos y por esta razón fueron sometidos a pruebas de estabilidad corta, que duró 50 horas. Las muestras se activaron *in-situ* a 400°C con H₂ y después se mantuvieron a una temperatura de 6 °C durante el tiempo que duró la prueba. La cantidad de muestra empleada fue de 40 mg. Los resultados se muestran en la Figura 3.47.

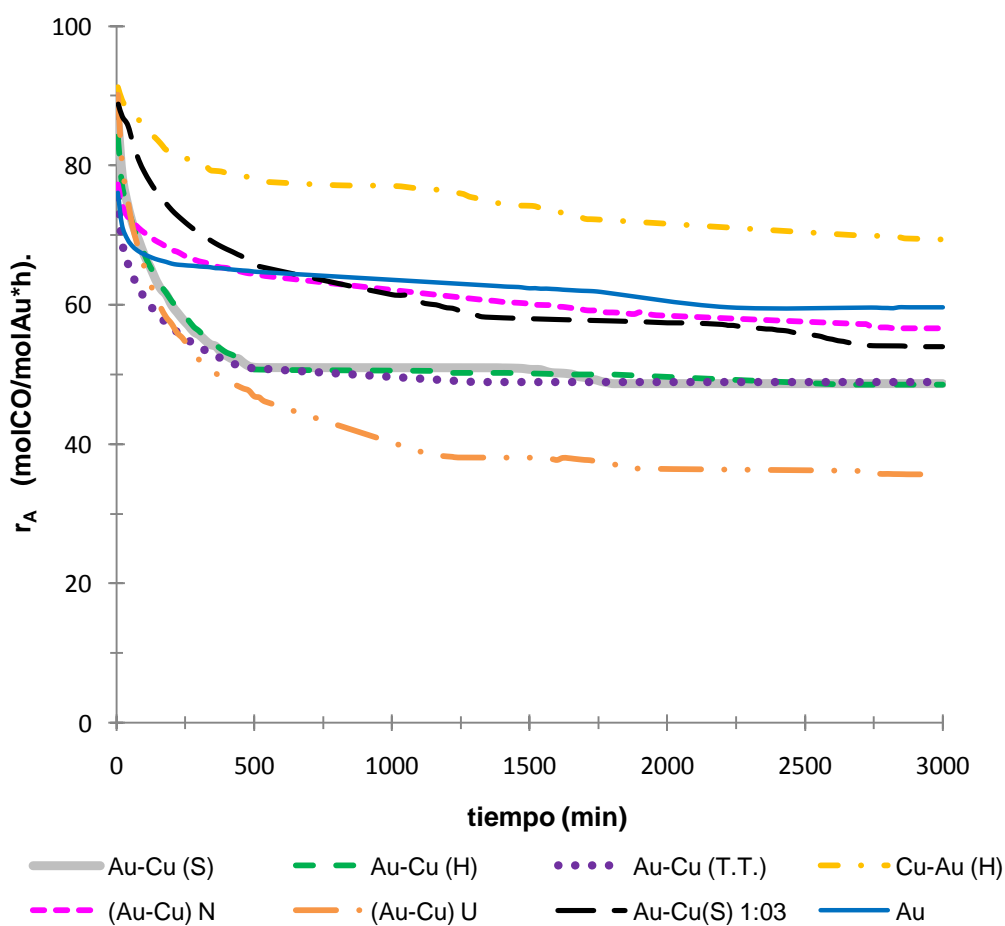


Figura 3.47 Estabilidad en los catalizadores por los métodos DPU, Depósito-Secuencial y Coprecipitación; tratados térmicamente a 400°C en H₂.

Se utilizó la siguiente ecuación (**VER ANEXO B**):

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{r_A}$$

Donde:

- W = carga en moles para cada muestra de catalizador.
- F_{A_0} = flujo de CO.
- X_A = conversión de CO.
- r_A = velocidad de reacción.

Se puede observar en la Fig. 3.47, que en los catalizadores Au-Cu por el método de depósito-precipitación presentaron una disminución de actividad semejante ya que al inicio reportaron una actividad inicial de alrededor de 80 molCO/molAu*h y al final 48 molCO/molAu*h. En los catalizadores $(Au-Cu)_N$ (de 77 a 56 molCO/molAu*h), el monometálico con Au (de 76 a 59 molCO/molAu*h), y Cu-Au_H (de 91 a 69 molCO/molAu*h), se notó que se desactivaron en menor grado que los catalizadores Au-Cu_S 1:03 (de 90 a 35 molCO/molAu*h), y $(Au-Cu)_U$ (de 88 a 54 molCO/molAu*h). Con estos resultados se observó que el catalizador de Cu-Au_H fue ligeramente más estable que la muestra de Au/TiO₂.

Todo esto demuestra que existen combinaciones Au-Cu que pueden mejorar ligeramente la estabilidad en función del tiempo de reacción en comparación con los catalizadores monometálicos de Au.

4. CONCLUSIONES.

4.1 Conclusión General.

Se puede concluir que la adición de los metales Au y Cu en TiO₂ lograron un efecto sinérgico debido a la probable formación de aleaciones; lo cual aumentó la actividad de estos catalizadores bimetálicos respecto al catalizador de referencia Au/TiO₂.

4.2 Conclusiones.

- El método de depósito–precipitación con urea es adecuado para la preparación de catalizadores monometálicos de Au y Cu, ya que las pruebas de EDS demostraron que se logró el depósito completo teórico del 3% p/p del metal en el soporte. Cuando el oro y el cobre son depositados por el método deposito-secuencial, el Au se deposita en su totalidad mientras que el Cu se depositó a un 80 %. Otro método adecuado para el depósito de Au y Cu es la coprecipitación (urea y NaOH) ya que también por este método, se logró el depósito completo de la cantidad de metal teórico en el soporte.
- En todas las combinaciones bimetálicas se logró obtener altas dispersiones de los metales en la superficie del soporte TiO₂ como se puede observar en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión.
- El tamaño de partículas metálicas obtenidas para los catalizadores estuvo en el rango de 2-3 nm, lo cual permite comparar la actividad de los catalizadores bimetálicos con la del catalizador monometálico de Au. Para el caso de catalizador Cu/TiO₂, el tamaño no pudo ser determinado, ya que las imágenes obtenidas no presentaron contraste entre el Cu y el soporte.

- En las pruebas catalíticas realizadas a estos materiales, se observa que el catalizador monometálico de Cu muestra una baja actividad a temperatura ambiente. En general en los catalizadores en los que se depositó primero el Cu y luego el Au o los coprecipitados fueron más activos que en los que se depositó primero el oro y después el cobre (secado y tratado térmico) esto seguramente porque el Cu se quedó a la superficie de las partículas y eso generó catalizadores poco activos. Finalmente se comparó la actividad catalítica en la reacción de la oxidación del CO, la estabilidad de la formulación Au-Cu (en fase húmeda) fue ligeramente más estable que la Au/TiO₂.

ANEXO A.

Cálculo de la masa para los catalizadores bimetálicos.

Para el cálculo de la masa para los catalizadores bimetálicos, se utilizó la siguiente ecuación:

$$x = \frac{m_{Total}}{m_{Total} + m_{TiO_2}} \dots \dots \dots ec. (6)$$

Donde:

x = es el porcentaje de los metales (6%p/p).

m_{TiO_2} = 1.5 g del soporte.

Sustituyendo los datos y despejando m_{total} , queda:

$$0.06 = \frac{m_{Total}}{m_{Total} + 1.5}$$

$$m_{Total} = 0.06(m_{Total} + 1.5)$$

Obteniendo m_{total} , se hace el siguiente análisis:

$$m_{total} = m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} + m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O} \dots \dots \dots (7)$$

$$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = mol_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} * P.M._{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$$

$$m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O} = mol_{Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O} * P.M._{Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O}$$

Teniendo en cuenta la relación Au:Cu (1:1):

$$mol_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = mol_{Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O}$$

$$\frac{m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{P.M. HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = \frac{m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O}}{P.M. Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O} \dots \dots \dots (8)$$

Despejando la ec. (8):

$$m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O} = \left(\frac{m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{P.M. HAuCl_4 \cdot 3H_2O} \right) P.M. Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$$

Sustituyendo en la ec. (7):

$$m_{total} = m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} + \left[\left(\frac{m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{P.M. HAuCl_4 \cdot 3H_2O} \right) P.M. Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O \right] \dots \dots \dots (9)$$

Para obtener $m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$, se despeja la ec. (9):

$$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = m_{total} - \left[\left(\frac{m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{P.M. HAuCl_4 \cdot 3H_2O} \right) P.M. Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O \right] \dots \dots \dots (10)$$

Para obtener $m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O}$ se despeja la ec. (7):

$$m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O} = m_{total} - m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} \dots \dots \dots (11)$$

ANEXO B.

Cálculo de la Velocidad de reacción.

Partiendo del balance de energía de un reactor continuo y diferencial, donde A corresponde al CO:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{r_A}$$

Despejando la velocidad de reacción, se tiene:

$$r_A = \frac{F_{A_0}}{W_{Au}} [=] \frac{\text{mol CO}}{\text{mol Au} * \text{h}}$$

Para calcular el valor de F_{A_0} :

1 % v/v del CO con 100 mL de mezcla de reacción.

$$PM_{CO} = 28 \text{ g/mol}$$

Densidad del CO a condiciones estándar 60°F y presión atmosférica.³⁸

$$\rho = 0.001178 \text{ g/mol}$$

$$F_{A_0} = \frac{1 \text{ mL CO}}{\text{min}} * \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} * \frac{0.001178 \text{ g CO}}{\text{mL CO}} * \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} = 0.0025 \text{ mol CO/h}$$

Para conocer la carga en moles de Au para cada muestra de catalizador $W_{Au} (\text{moles})$, por ejemplo para el catalizador 3 % Au/TiO₂ reducido a 400°C con carga de Au de 3.3 g por cada 100 g de catalizador (ya que el % p/p es por cada 100 gr de catalizador) se tiene que:

$$4.4 \text{ g de Au} \rightarrow 100 \text{ g de catalizador}$$

$$W_{Au} (\text{moles}) \leftarrow 0.04 \text{ g de muestra para reacción.}$$

$$W_{Au} (\text{moles}) = 0.04 \text{ g} * \frac{3.3 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.00132 \text{ g de Au}$$

$$0.00132 \text{ g de Au} * \frac{1 \text{ mol Au}}{196.96 \text{ g Au}} = 6.70 * 10^{-6} \text{ mol de Au}$$

Bibliografía.

- ¹ Petrucci, R. H. y col. *Química General*. Octava edición. Madrid, España 2003.
- ² Dagani, R. *Nanociencia*, vol 80, num.11, (2002) 104-106.
- ³ Gouzhong C. *Nanostructures and Nanomaterials, Sintesis, Properties and Applications*. Imperial College Press (2004).
- ⁴ Luis Liz-Marzan, *Nanometals and formation of color*, *Materials Today*, (2004) 26-31.
- ⁵ H. Singh Nalwa, *nanostructured Materials and Nanotechnology*, Academic Press (2002).
- ⁶ Rodríguez R. Iván, *Synthesis of Nanoparticles*. 2005.
- ⁷ Zanella R. Sandoval, A., Santiago, P., Basiuk, A. Vladimir, Saniger, L. M., *J. Phys.Chem. B* 110 (2006), 8559.
- ⁸ Sandoval, Alberto, *Síntesis de nanopartículas de oro sobre diferentes soportes óxidos*, Tesis de Licenciatura, Fes-Cuautitlán UNAM, 2006.
- ⁹ Haruta, M., *CATTECH* 6, 3 (2002), 102-109.
- ¹⁰ Bond GC, Sermon PA. *Gold Bull.*1973; 6:102.
- ¹¹ Cha DY, Paravano G. J. *Catal*, 1970; 180:200.
- ¹² Ozin GA, McIntosh D. *Inorg Chem.* 1976; 15:20869.
- ¹³ Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbón monoxide at a temperatura far below 0 °C. *Chem. Lett.* 1987;2: 405-408.
- ¹⁴ Wieckowski A., Vayenas C.G. *Catalisys and electrocatalysis at nanoparticle Surfaces*, editorial Marcel Dekker, USA 2003.
- ¹⁵ Zanella R., Giorgio, S., Henry, C. R., Louis, C., *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634.
- ¹⁶ Zanella R., S. Giorgio, C.-H. Shin, C.r. Henry, and C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004)357-367.
- ¹⁷ G.C. Bond, C. Luis, and D.T. Thompson, *Catalyis by Gold*. Catalytic Science Series Vol 6, Imperial Collage Press, 2007.
- ¹⁸ M. Haruta, and M. Daté, *appl.Catal A* 222 (2000) 427-437.
- ¹⁹ Ertl Knözinger N, Weitkamp J. *Preparation of Solid Catalysts*. Germany: Wiley-VCH (1999).
- ²⁰ Geus JW. *Production and termal preteatment of supported catalysts*. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1983)1-33.
- ²¹ Tsubota S, Haruta M, Kobayashi T, Ueda A, Nakahara Y. *Prepsration of highly dispersed gold on titanium and Magnesium oxide*. *Stud Surf. Sci. Catal.* (1991)695-704.

- ²²Tsubota S, Cunningham DAH, Bando Y, Haruta M, Prep of nanometer gold strongly interceded with TiO₂ and the structure sensitivity in low-T oxid of CO. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1995)227-235.
- ²³ <http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/castroe04/05.html>
Hay se encontró el artículo:"Catalizadores de cobre."
Pérez, P. J. J. *Am Chem. Soc. Chile.* 2004.
- ²⁴Niemantsverdriet J. W. *Spectroscopy in catalysis; an introduction*, Editorial Wiley-VCH (2000).
- ²⁵S. Pande, S.K. Ghosh, S. Praharaj, S. Panigrahi, S. Basu, S Jana, A. Pal, T. Tsukuda, and T. Pal, *J. Phys Chem. C*111 (2007).
- ²⁶W. Li, and, Cheg, J. *Alls. Comp.* 448 (2008) 287-292.
- ²⁷Jun-Hong Lui, Ai-Qui Wang, Yu-shan Chi, Hong-Ping Lin, and Chung-yuan Mou, *J Phys Chem, B.* page est:3.6.
- ²⁸Haruta M., *Catal. Today* (1997) 36,153.
- ²⁹F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilievaa. and I. V., *Catal. Today* 75 (2002) 169-175.
- ³⁰F. Mariño, B. Schonbrod, M. Moreno, M. Jobbágy, G. Baronetti, and M. Laborde, *catal. Today* 133 (2008) 735-742.
- ³¹T. Tabakova, F. Bocuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, and D. Andreeva, *Appl. Catal. A* 298 (2006) 127-143.
- ³²H. klimev, K. Fajerwergw, K. Chakarova, L. Delannoy, C. Louis, and K hadjiivanov, *J Mater Sci* 42 (2007)3299-3306.
- ³³F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, and T. Tabakova, *J, Catal.* 188 (1999) 176-185.
- ³⁴Zanella R., and C. Louis, *Catal, Today* 107-108 (2005) 33-37.
- ³⁵P.K. Khanna, S. Gaikward, P.V. Adhyapak, N. Singh, and R. Marimuthu, *Materials Lett.*61 (2007) 4711-4714.
- ³⁶Zanella, R., Delannoy, L., Louis, C., *Appl. Catal. A: General* 291 (2005) 62.
- ³⁷Zanella R., and C. Louis, *Catal, Today* 107-108 (2005) 768-777.
- ³⁸Ramírez R., Humberto, Preparación de nanopartículas de Ir y Au soportadas sobre TiO₂; caracterización y propiedades catalíticas en la oxidación de CO. Tesis de Licenciatura. Fes-Cuautitlán UNAM, 2007.