

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**Optimización del método de preparación de
nanopartículas bimetálicas Au-Ag/TiO₂ para la
reacción de oxidación de CO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

LINA ANGÉLICA CALZADA NAVARRO

TUTOR: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

México, D.F.

- 2012 -

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por la beca que me otorgó durante la estancia en el posgrado.

A los proyectos PAPIIT IN 108310 y CONACYT C.B. 130407 por el apoyo financiero que hizo posible la realización de este trabajo.

A la Red de Nanociencias y Nanotecnología del CONACYT, por el apoyo financiero otorgado.

A los técnicos académicos, pertenecientes a diversas instituciones de la UNAM, gracias por el tiempo y dedicación.

- M. en C. Adriana Tejeda Cruz, por los análisis de DRX, realizados en el IIM.
- Roberto Hernández Reyes, del Laboratorio Central de Microscopía en el Instituto de Física, por los análisis de TEM.
- Iván Puente Lee, del Laboratorio de Microscopía (USAI-FQ), por el análisis mediante EDS.
- I. Q. Viridiana Maturano Rojas, del CCADET, por el apoyo proporcionado durante mi estancia de investigación.

DEDICATORIAS

Doy gracias a Dios por darme la fuerza y la sabiduría para terminar este proyecto, el cual inicié con emoción hace algunos años.

Dedico este trabajo a todas las personas que estuvieron a mi lado brindando me su apoyo, aún en los momentos más difíciles.

A mi mamá y a mi papá por estar a mi lado siempre, hasta el final.

A Kary, Lili, Lole, Erick y Nana, por sus constantes ánimos.

A mis amigos del IIM, Malú, Omar, Aldo, Víctor, Carlos y Jaime.

A mis amigos del CCADET, Alberto, Omar, Viri, Karina y Toño.

A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por su disposición de enseñarme siempre.

A Gaby Cuellar, quien me apoyó de manera incondicional.

A Cesar, por todo lo que representas en mi vida.

Gracias a todos ustedes!!!

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Catálisis.....	3
1.2 Catálisis heterogénea	4
1.3 La actividad catalítica de los metales.....	5
1.4 Catálisis con oro	6
1.4.1 Efecto del soporte	7
1.4.2 Método de preparación	9
1.4.3 Desactivación.....	10
1.5 Catalizadores de Plata	11
1.6 Catalizadores bimetálicos	13
1.6.1 Sistemas bimetálicos Au-Ag.....	15
1.6.2 Métodos de preparación de catalizadores bimetálicos	21
2. OBJETIVOS	
2.1 Objetivo general	24
2.2 Objetivos particulares	24
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
3.1 Preparación de catalizadores monometálicos	26
3.1.1 Catalizador de Au/TiO ₂	26
3.1.2 Catalizadores Ag/TiO ₂	27
3.2 Preparación de catalizadores bimetálicos Au-Ag/TiO ₂	28
3.2.1 Método coprecipitación	29
3.2.2 Método depósito-precipitación secuencial (DP secuencial)	30

3.3	Técnicas de Caracterización.....	32
3.3.1	Tratamiento térmico.....	32
3.3.2	Análisis elemental, Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) ...	32
3.3.3	Difracción de rayos X.....	34
3.3.4	Espectroscopía UV-visible.....	35
3.3.5	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	37
3.3.6	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	38
3.3.6.1	Imágenes de Contraste Z.....	39
3.3.7	Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)	40
3.4	Pruebas de actividad catalítica	42
3.5	Pruebas de desactivación	44

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1	Análisis Elemental	45
4.1.1	Catalizadores monometálicos de oro y plata (Au ₈₀ , Ag _{TA} y Ag ₈₀)	45
4.1.2	Catalizadores sintetizados por DP secuencial (Ag/Au y Au/Ag) ...	47
4.1.3	Coprecipitación DPU y DPNaOH	49
4.2	Pruebas de Actividad Catalítica	50
4.2.1	Catalizadores monometálicos Au ₈₀ Ag ₈₀ y Ag _{TA}	50
4.2.2	Catalizadores Au/Ag DP secuencial.....	51
4.2.3	Catalizadores Ag/Au DP secuencial.....	52
4.2.4	Catalizadores Au-Ag cop.....	55
4.3	Pruebas de desactivación	57
4.4	Difracción de rayos X	59
4.5	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	62
4.6	Espectroscopía UV-Vis	68
4.7	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	75
4.7.1	Catalizadores monometálicos	75

4.7.2	Catalizadores bimetálicos Ag/Au	77
4.7.3	Catalizadores bimetálicos Au/Ag.....	80
4.7.4	Catalizadores preparados via coprecipitación	81
4.7.5	Consumo de hidrógeno	85
4.8	Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)	87
4.8.1	Adsorción de CO a temperatura ambiente	87
4.8.2	Desorción de CO en función de la temperatura	93
5.	CONCLUSIONES	97
6.	BIBLIOGRAFÍA	99

RESUMEN

Los catalizadores de oro soportados han sido ampliamente estudiados para la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas si se encuentra disperso como pequeñas partículas en un óxido metálico. Es por ello que la actividad catalítica depende fuertemente del tamaño de partícula, del método de preparación, las condiciones de pretratamiento y el soporte. Para soportes activos, como el Fe_2O_3 y TiO_2 , la activación del oxígeno ocurre en la superficie del soporte y la reacción de oxidación de CO ocurre en la periferia entre el soporte y las nanopartículas de oro por lo que se requieren nanopartículas muy pequeñas para incrementar el contacto en la periferia. En el caso de soportes inertes, el tamaño debe ser estrictamente controlado en el rango de 2-3 nm, de manera que el O_2 y el CO puedan ser adsorbidos y activados en la superficie del oro. Sin embargo, en condiciones de reacción, la actividad catalítica disminuye progresivamente debido a la contaminación de los sitios de adsorción por carbonatos y a la sinterización de las nanopartículas.

Una alternativa para evitar el proceso de desactivación es mediante la preparación de catalizadores bimetalicos, los cuales pueden presentarse en forma de aleaciones o estructuras *core-shell*, modificando su tamaño y estructura con base en su composición, generando nuevas propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas. Diversos estudios han encontrado que los catalizadores bimetalicos oro-plata exhiben efectos sinérgicos en la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas. Se propone que el oro adsorbe al CO mientras que la plata adsorbe al O_2 y que dicha reacción ocurre en los sitios vecinos entre el oro y la plata. Existen tres factores que afectan las propiedades catalíticas de las aleaciones oro-plata: la composición química (relación Au/Ag), el soporte y las condiciones de pretratamiento del catalizador.

El objetivo de este trabajo fue realizar un estudio sistemático de los parámetros involucrados en el método de preparación de catalizadores bimetalicos Au-Ag soportados sobre óxido de titanio para optimizar su estabilidad en la reacción de oxidación de CO.

Los catalizadores bimetalicos se sintetizaron empleando el método de co-precipitación, el método depósito-precipitación con urea y con NaOH, tanto para depositar la plata como el oro. Los parámetros que se modificaron fueron el orden de depósito de los metales (depósito secuencial) así como las temperaturas de secado. Se realizaron dos series de catalizadores empleando la relación molar Au:Ag de 1:1 y de 1:0.5, fijando el contenido de Au en 4% en peso. El soporte empleado fue TiO₂ P25. También se prepararon catalizadores monometálicos de oro (4% en peso) y plata (2.38% en peso) como referencia.

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un sistema de reacción en fase gas (in-situ research, RIG-150) provisto de un reactor de cuarzo donde el tratamiento térmico de los materiales se realizó *in-situ*. El sistema de reacción está acoplado a la salida con un cromatógrafo de gases (agilent technologies 6890N), lo que permitió identificar los compuestos y el % de conversión de CO alimentado.

Los materiales se caracterizaron mediante espectroscopía UV-visible, difracción de rayos X (DRX), reducción termoprogramada (TPR) y espectroscopía IR de reflectancia difusa (DRIFT). Empleamos microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HRTEM), así como contraste Z, para determinar la distribución de tamaños de las nanopartículas. Se realizó el análisis elemental (EDS) de las muestras para determinar la cantidad de metal depositado.

Los catalizadores probados en la reacción de oxidación de CO mostraron diferentes actividades catalíticas en función de las variaciones en el método de preparación empleado, siendo mejor la relación molar Au:Ag de 1:0.5 con el método depósito-precipitación secuencial y depositando primero el oro, esto en comparación con los catalizadores monometálicos de referencia.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Catálisis

A inicios del siglo XIX, los científicos observaron que la velocidad de las reacciones químicas podía ser modificada mediante la adición de otra sustancia a la reacción en proceso, y que además, dicha sustancia no se consumía durante la reacción. J. J. Berzelius atribuyó el nombre de “poder catalítico” a este fenómeno, explicando que estas sustancias eran capaces de despertar afinidades que estaban inactivas a esa temperatura, simplemente por estar presentes. Aunque el concepto de poder catalítico propuesto por Berzelius ya no es utilizado, se ha retenido el término catálisis [1].

Un catalizador es una sustancia capaz de modificar la velocidad de reacción y/o hacerla más selectiva hacia los productos deseados, el cual puede recuperarse al final sin sufrir modificación. Actúa suministrando un mecanismo diferente que es energéticamente más favorable, por medio del cual los reactivos pueden transformarse en productos. Este mecanismo alternativo disminuye la energía de activación de la reacción, en comparación con el mecanismo en ausencia del catalizador, modificando así la cinética de la reacción [1,2]

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones, es posible separar el fenómeno catalítico de la siguiente manera [3]:

- *Catálisis homogénea.* Todas las especies cinéticamente activas, incluyendo al catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. También se considera el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, junto con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias.

-
- *Catálisis heterogénea.* El catalizador es insoluble en los sistemas químicos, donde ocurre la transformación y forma una fase distinta, comúnmente sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron. Debido a que la reacción química ocurre en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente.
 - *Catálisis enzimática.* Recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática claramente no pertenece al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas. Cabe destacar que estas enzimas se encuentran en todas las criaturas vivas y sin su acción, la vida sería imposible.

1.2 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea es la más común ya que implican sistemas gas-líquido, gas-sólido o gas-líquido- sólido y ocurre en la interfase fluido-sólido, o muy cerca de ella, permitiendo la separación de los productos obtenidos del catalizador sólido de un modo más sencillo, y a su vez la recuperación y reactivación del catalizador es posible, haciendo el proceso económicamente más atractivo [4].

Una característica importante para que se produzca la reacción en este tipo de catálisis es que los reactivos de la fase gaseosa o líquida se adsorban en la superficie del catalizador siguiendo las siguientes etapas [2]:

1. Difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador.
2. Adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador.
3. Reacción en la superficie.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos desde la superficie.

Por tal motivo, la mayoría de los procesos emplean catalizadores sólidos que mejoren las propiedades catalíticas de la reacción (actividad, selectividad y estabilidad). Éstos suelen estar conformados por tres componentes [3]:

1. Fase activa. Su función es catalizar una determinada reacción química bajo las condiciones establecidas. Pueden ser metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos o carburos metálicos.
2. Soporte. Facilita la dispersión de la fase activa sobre éste, y al mismo tiempo le brinda estabilidad y buenas propiedades mecánicas, por lo que presenta una elevada área específica. Debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es realizada a altas temperaturas
3. Promotor. Es una sustancia que modifica las propiedades catalíticas del soporte o de la fase activa. Se dividen en texturales, que dan mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, que aumentan la actividad.

Los catalizadores heterogéneos usados son clasificados en tres tipos de compuestos: óxidos metálicos, sulfuros metálicos, y metales. Los óxidos metálicos son usados principalmente para la oxidación selectiva de hidrocarburos y la reducción selectiva de NO_x con NH_3 . Los sulfuros metálicos son usados principalmente para la hidrodesulfuración del petróleo. Los metales son ampliamente utilizados en una variedad de reacciones, incluyendo la hidrogenación, la oxidación completa y parcial, y reducción de NO_x con hidrocarburos.

1.3 La actividad catalítica de los metales

El tipo de reacciones catalizadas por diferentes sólidos es determinado por la habilidad que presenta la superficie de convertir los reactantes en formas adsorbidas, lo cual conduce a la obtención del producto deseado. Así, por ejemplo, los metales de los Grupos 8-10 son particularmente adecuados para reacciones que requieran la disociación de moléculas de hidrógeno, como la hidrogenación y la hidrogenólisis. Los metales del Grupo

11 tienen la capacidad de adsorber al hidrógeno pero de una manera débil, lo cual nos lleva a aplicaciones en las que en la reacción no se necesiten átomos de hidrógeno [1].

Los metales básicos son inútiles para las oxidaciones ya que se convierten fácilmente en óxidos, sólo los metales nobles de esos grupos son empleados como catalizadores de oxidación, generalmente para oxidaciones no selectivas o de oxidación profunda. Muchos de los catalizadores de óxidos metálicos de transición presentan una muy buena oxidación selectiva en alcanos, alquenos y moléculas aromáticas. [1]

Actualmente, los metales catalíticos están limitados a 12 elementos de los Grupos 8- 11 de la tabla periódica. Los metales más usados son Fe, Co, Ni y Cu (metales 3d), Rh, Pd y Ag (metales 4d), y el Pt (metal 5d). Los metales menos empleados son el rutenio e iridio dado que sus aplicaciones son muy limitadas. El osmio y el oro no eran considerados como catalizadores, el primero por ser tóxico al encontrarse en forma de óxido y el segundo presentaba poca o nula actividad catalítica [5].

1.4 Catálisis con oro

El oro se vuelve catalíticamente activo en muchas reacciones químicas cuando es finamente dividido y soportado sobre óxidos metálicos. Las propiedades catalíticas más notables del oro soportado fueron observadas por Haruta y cols. en 1987 y otros grupos [5, 7-12], en la oxidación del CO a temperatura subambiente, cuando el oro se encontraba en un tamaño menor a 5 nm. Desde entonces, el catalizador más estudiado ha sido el oro soportado en TiO₂. Dichas investigaciones [5, 7-12] han encontrado que tanto el tamaño de partícula así como el tipo de soporte empleado presentan una fuerte influencia en la actividad catalítica de estos catalizadores al ser aplicados en la reacción de oxidación del CO.

La elección del soporte es un parámetro importante al utilizar los catalizadores de oro en la oxidación del CO. Si las nanopartículas de oro son depositadas en soportes inertes, tales como SiO₂, Al₂O₃ y MgO, presentarán una disminución en la actividad

catalítica, a menos que el oro se encuentre altamente disperso, permitiendo que la adsorción y disociación del oxígeno ocurra en la superficie del oro, haciendo posible la reacción. Sin embargo, la desactivación de estos catalizadores ocurre rápidamente debido al crecimiento de las nanopartículas de oro.

Por otro lado, se encuentran los soportes reducibles, como Fe_2O_3 , TiO_2 , Co_2O_3 , CeO_2 y ZrO_2 , los cuales presentan diferentes estados de oxidación y pueden ser reducidos al momento de efectuarse la reacción, aumentando la actividad catalítica ya que pueden proveer oxígeno activo [10, 13].

El tamaño de las partículas de oro también es un parámetro muy importante para la obtención de catalizadores activos para muchas reacciones (5-8), ya que la mayoría de éstas son catalizadas sólo cuando el tamaño de partícula es menor a los 5 nm [14-16], especialmente para la oxidación del monóxido de carbono. Diversos estudios han encontrado que cuando el tamaño de partícula es de 3 nm, la fracción de átomos expuestos en la superficie es mayor al 50% [17], lo cual provoca un cambio en la estructura eléctrica de las nanopartículas de oro, como la aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación en la superficie, como lo son esquinas, bordes e imperfecciones. De este modo, la actividad catalítica se ve favorecida debido a la adsorción y disociación del oxígeno sobre los sitios de baja coordinación, mencionados anteriormente [10, 12].

1.4.1 Efecto del soporte

Existen diversos estudios que muestran que tanto el oro como el TiO_2 son inactivos en la oxidación de CO si se emplean de manera aislada [18-20]. Diversos trabajos de Haruta y cols. [21-23], han encontrado que la actividad de los catalizadores de oro en esta reacción puede variar ampliamente con la elección del soporte, empleando frecuentemente al TiO_2 , el cual es considerado como un soporte muy activo [22, 24-26].

Se ha mostrado que la actividad catalítica del oro soportado en Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 , a temperatura ambiente, es muy similar, lo cual indica que las contribuciones de los

soportes de óxidos metálicos son similares y que el Au es depositado como nanopartículas con una fuerte interacción metal-soporte [24, 26]. Sin embargo, el oro depositado sobre soportes ácidos, como sílica-alúmina y carbón activado, exhiben una actividad catalítica mucho menor en la oxidación de CO que los catalizadores Au/TiO₂ [24].

La actividad del oro soportado en TiO₂ depende fuertemente del tamaño de las nanopartículas de oro, con una máxima actividad usualmente observada para un tamaño de partícula de 3 nm [5, 9, 16, 27, 28]. Por ejemplo, con los soportes TiO₂, Fe₂O₃ y Co₃O₄, el tamaño de partículas de oro en el rango de 2-10 nm de diámetro presentan una alta actividad, pero sólo los clusters menores a 1 nm [29] muestran una alta actividad catalítica con soportes Be(OH)₂ y Mg(OH)₂. Además, un marcado incremento en la actividad de los catalizadores Au/TiO₂ fue obtenida con la disminución del tamaño de partícula de 4 nm [28]. Más tarde el grupo de Haruta observó que la velocidad de la reacción de oxidación de CO se incrementaba fuertemente con la disminución en el diámetro de las partículas de Au [28]. Sin embargo se ha comprobado que únicamente la presencia de pequeñas partículas no es suficiente para obtener altas actividades en la oxidación de CO, por lo que el soporte juega un papel importante [30-33]. Por ejemplo Schubert y cols. [10] han argumentado que las partículas de Au de 12-30 nm sobre soportes de óxidos metálicos “activos” (Fe₂O₃, TiO₂, NiO_x, CoO_x), permiten un buen suministro de oxígeno reactivo, y éstos pueden mostrar actividades mayores que las pequeñas partículas de Au depositadas en soportes “inertes” (Al₂O₃, MgO, SiO₂).

Muchas de las diferencias en catalizadores de oro soportados en diferentes óxidos también podrían derivar de la variación en las propiedades de los óxidos. Por ejemplo, el efecto del punto isoeléctrico en el depósito del oro o el papel de la reducibilidad del óxido, lo que afectaría la transferencia de oxígeno entre el soporte y las partículas de oro. Entonces, dado que el oro no adsorbe bien al oxígeno [34], la elección del soporte, como proveedor de oxígeno activo, es primordial para la oxidación de CO.

1.4.2 Método de preparación

La actividad catalítica del Au/TiO₂ para la oxidación de CO se ve influenciada fuertemente por el método de preparación, ya que de éste depende el tamaño de las nanopartículas de oro depositadas. Actualmente, los métodos de preparación se pueden dividir en dos clases [1]: cuando el soporte y el precursor del metal son formados al mismo tiempo, llamado coprecipitación, y cuando el precursor del oro es aplicado al soporte preformado. En esta última clase existen diferentes métodos de síntesis, entre ellos tenemos: impregnación, adsorción iónica, deposición química de vapor y depósito- precipitación.

Haruta [5] reporta que al preparar catalizadores de oro depositados en TiO₂ por el método tradicional de impregnación, usando HAuCl₄ como precursor, se obtienen partículas de oro de un tamaño mayor a 30 nm, porque la interacción entre el soporte y el HAuCl₄ es débil y los cloruros remanentes sobre la superficie del soporte promueven la aglomeración de las partículas de oro.

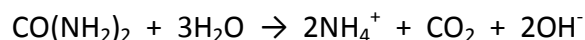
Por otro lado, el carácter anfotérico del TiO₂ permite modular la carga de la superficie del óxido ajustando el pH de la solución, permitiendo utilizar procedimientos de adsorción aniónica [35] con el complejo [AuCl₄⁻] y adsorción catiónica con el complejo [Au(en)₂]³⁺, en adición de otros métodos, como DP con NaOH y urea.

En el método depósito-precipitación (DP), el precursor del metal es añadido a una suspensión acuosa donde se encuentra el soporte, posteriormente el precursor es precipitado en forma de hidróxido a causa de un incremento en el pH. El precipitado puede ser anclado a la superficie del soporte, y si se realiza cuidadosamente, toda la fase activa puede interactuar con el soporte [1].

Una preparación usual de este método, llamado DP con NaOH, desarrollado por Haruta y cols. [36], consiste en añadir el soporte a una solución acuosa de ácido cloroáurico donde el pH de la suspensión es elevado a un valor fijo, 7 u 8, por la adición de hidróxido de sodio, posteriormente es calentado a 70-80°C con agitación por una hora. Este procedimiento ofrece mejores resultados que el método de impregnación, en

términos de actividad catalítica, dado que el tamaño de partícula se encuentra en un rango de 2 a 3 nm, sin embargo, la máxima carga de oro es mucho menor ($\leq 3\%$ p/p) que la cantidad presente en solución (13% p/p) cuando el pH está en un rango de 7 a 10, pero es más alta ($\approx 8\%$ p/p) cuando se encuentra cerca del punto isoeléctrico del TiO_2 ($\text{PIE}_{\text{TiO}_2} \sim 6$) [11]. Un incremento en la carga del oro podría decrementar el pH de la solución debajo del PIE, incrementando fuertemente el tamaño de partícula [11, 36].

Para el método DP se han estudiado numerosas variables, como pH, temperatura de preparación y uso de otras bases. Por ejemplo, Zanella y cols. [37] desarrollaron un método de depósito-precipitación, utilizando como agente precipitante a la urea (DPU). La urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) actúa como 'base de retardo' puesto que se descompone en medio ácido a una temperatura superior a 60°C de acuerdo a la siguiente reacción [37]:



De este modo se permite una liberación gradual de iones OH^- y por tanto un incremento homogéneo del pH de la solución. En este estudio se obtuvieron pequeñas partículas de oro (<5 nm) y la carga de oro depositada es cercana al 8% p/p, que corresponde casi el 100% de la carga teórica, mientras que en el DPN sólo se deposita el 35% del oro en solución.

1.4.3 Desactivación

Aunque los catalizadores de oro soportado ofrecen resultados prometedores en aplicaciones tecnológicas, como la oxidación de CO, aún no se han podido comercializar debido a la rápida desactivación de éstos, la cual puede ser causada por la aglomeración de las nanopartículas de oro o por el bloqueo de los sitios activos mediante la formación de carbonatos [38-43].

La desactivación originada por la sinterización de las nanopartículas de oro [44] puede ocurrir por cualquiera de los dos siguientes caminos: a) La migración y coalescencia de las partículas íntegras, y b) la migración de monómeros (átomos metálicos individuales

o complejos metálicos). En el primer caso, conocido como migración de partícula, implica la movilidad completa de las partículas que se encuentran sobre la superficie, las cuales son fusionadas con las partículas vecinas. En el segundo caso ocurre la disociación del metal simple o complejo en pequeñas partículas que son difundidas e incorporadas a partículas más grandes, también se conoce como crecimiento Ostwald (Ostwald ripening).

Goodman y cols. [44] realizaron un estudio comparando la sinterización de las nanopartículas de oro soportado en TiO_2 , en presencia de CO , O_2 y la mezcla de ambos gases. Dicho estudio revela un aumento en la velocidad de sinterización de las nanopartículas cuando la mezcla de gases CO/O_2 es empleada, y este proceso ocurre por el crecimiento de Ostwald.

Por otro lado, la desactivación causada por la formación de carbonatos en los sitios activos del catalizador es menos grave que la anterior ya que es reversible, de modo que después de calentar el catalizador, es posible restaurar la actividad de éste respecto a la formación de carbonatos [38-41].

1.5 Catalizadores de Plata

Actualmente, los catalizadores de plata son empleados en la industria para la epoxidación de etileno y oxi-deshidrogenación de metanol a formaldehído [45-46]. Por otro lado, en el campo de la investigación científica se han realizado diversos estudios que muestran que la plata soportada sobre alúmina es altamente activa para transformar NO_x empleando alcoholes o hidrocarburos como agentes reductores [47-49].

Particularmente, se ha empleado al TiO_2 como soporte de la plata para su aplicación en diversas reacciones como la reducción de NO y tioles, la descomposición de N_2O [46] y la descomposición del acrilonitrilo para formar N_2 , así como la oxidación de CO , empleando como métodos de síntesis la fotodeposición, el depósito precipitación y la impregnación, obteniendo un tamaño de partícula de Ag de 11 y de 24-26 nm [46, 50-52]. Praserthdam y cols. [58] sintetizaron catalizadores de Ag/TiO_2 modificando el soporte

mediante la adición de Si. Los catalizadores Ag/TiO₂-Si fueron evaluados en la oxidación de CO. Encontraron que la relación Si-Ti = 0.05-1 daba como resultado una mejora en la actividad catalítica en la oxidación de CO debido a que al introducirlo en la red del TiO₂ se incrementaban los sitios activos provocando un aumento en el área específica, lo que inhibía la aglomeración de los cristales de TiO₂. Los estudios sugieren que la presencia de Ti-O-Si promueve la formación de especies activas de oxígeno e incrementa la movilidad de la red de oxígeno, de modo que la actividad catalítica se ve incrementada.

Por otro lado, se ha estudiado el desempeño catalítico en la reacción de oxidación de CO para la plata empleando diversos sustratos como soporte. Se ha encontrado que el método de preparación es un factor crítico en la composición, el tamaño y la naturaleza de las nanopartículas de plata, afectando de manera directa su actividad catalítica [53]. Qu y cols [53] sintetizaron catalizadores de Ag/SBA-15 mediante el ajuste del pH in-situ, empleando diversos valores de pH, los cuales fueron probados en la oxidación de CO. En dicho trabajo se encontró que el valor de pH en la síntesis de la solución influye en la estructura del soporte, el contenido de metal y en la naturaleza de las especies de metal. Observaron que al incrementar el valor del pH, la actividad catalítica disminuía, siendo el pH de 5 el que mostró una mayor actividad (98% de conversión de CO) a 70°C. Sin embargo la formación de clusters de Ag₂O dentro de los canales del soporte son consecuencia del incremento del pH, lo que conduce a una disminución en la actividad catalítica para la oxidación de CO [53]. Por otro lado, Luo y cols. [54] encontraron resultados similares al emplear Mn(NO₃)₂ como precursor del soporte de la plata. Ellos sintetizaron catalizadores Ag-Mn mediante coprecipitación por adición de NaOH. Los resultados mostraron que los catalizadores contenían las especies Ag y/o Ag₂O finamente dispersadas en Mn₂O₃. Al probar los materiales obtenidos en la oxidación de CO se observó un aumento en la actividad catalítica con el incremento de Ag hasta un 5%. La muestra con 5% de plata presentó una alta y estable actividad con aproximadamente un 90% de conversión de CO a 73°C. Esta interacción sinérgica entre el óxido de plata y el óxido de manganeso mejoró las propiedades redox del catalizador, inhibiendo su cristalización, produciendo un material activo a bajas temperaturas en la oxidación de CO.

También, la silica mesoporosa (MCM-41) se modificó mediante el dopaje con plata para estudiar el efecto del método de preparación. Los materiales fueron probados en la reacción de oxidación de CO [55]. En dicho trabajo, los materiales fueron preparados por los métodos de síntesis hidrotérmica directa (DHT), plantillas de intercambio iónico e impregnación. Los análisis revelan una fuerte influencia del pretratamiento y las condiciones de reacción de los catalizadores modificados en la reacción de estudio, donde la actividad de éstos se incrementa después de la reducción a 500°C en hidrógeno. Los perfiles de conversión de CO muestran que éstos se incrementan conforme aumenta la temperatura de reacción, obteniendo el 100% de conversión de CO a los 200°C. Sin embargo, a altas temperaturas (250-350 °C) el proceso de oxidación es retardado, incrementándose nuevamente a altas temperaturas (700-800°C). Esta disminución en la actividad catalítica es explicada mediante una fuerte interacción oxígeno-plata [55].

1.6 Catalizadores bimetálicos

Las partículas bimetálicas soportadas son usadas en el área industrial para reacciones catalizadas. Frecuentemente las propiedades físicas y químicas de las partículas bimetálicas son diferentes de los metales individuales que están compuestos. En particular, varias propiedades físicas, como el punto de fusión, propiedades magnéticas y estructura electrónica varían significativamente en función de la composición y tamaño de partícula.

En el campo de la catálisis heterogénea se han empleado catalizadores que contienen dos o más metales, permitiendo la formación de partículas bimetálicas (en el caso de tener dos componentes), que pueden ser formadas cuando existe solubilidad entre ambos componentes. Termodinámicamente, la composición en la superficie de una aleación difiere fuertemente del bulto. Este es un fenómeno inducido principalmente por la diferencia de energías entre los enlaces heterometálicos (A-B) y homometálicos (A-A). Generalmente, las propiedades físicas y químicas de las partículas bimetálicas difieren de los metales cuando se encuentran en estado puro, tal que la probabilidad de encontrar un

conjunto activo de un determinado tamaño es una función de la relación en la que los dos metales están presentes. Además, el componente menos reducible, el cual interactúa fuertemente con el soporte, puede estabilizar al segundo metal (el más noble) en un estado altamente disperso. De manera contraria, la adición de un metal noble a un componente difícilmente reducible facilitaría la reducción de éste último [56].

El desempeño catalítico de los sistemas bimetálicos se ve favorecido en comparación de los monometálicos, mostrando la existencia de sinergismo entre los metales aleados [57-64]. Se proponen diversos factores que controlan la actividad catalítica en estos sistemas, como el tamaño de partícula donde los sitios activos superficiales disponibles pueden ser definidos por la naturaleza del metal A o B, de manera que la coraza del sistema bimetálico se ve enriquecida con uno de los componentes cubriendo los sitios activos del segundo, rompiendo los cúmulos. Por otro lado, los cambios en la energía de adsorción por la formación de una aleación de un metal con otro, es llamado efecto ligando (ligand effect). También se han observado sistemas altamente dispersos, que son sensibles al ambiente y dependen fuertemente del soporte seleccionado así como del método de preparación empleado [56, 65-66].

Se han realizado numerosos esfuerzos para sintetizar partículas bimetálicas uniformes, abarcando un rango de composiciones; sin embargo, la mayoría de esos estudios muestra que la preparación de partículas binarias con tamaño/forma uniforme y composición específica es difícil de controlar. La composición de partícula a partícula puede variar ampliamente, lo cual puede causar incertidumbre con respecto a si la partícula es una aleación, o del tipo núcleo-coraza, donde, de manera general, en sistemas altamente miscibles producen partículas en forma de aleación, mientras que las del segundo tipo son causadas por la separación o segregación en sistemas inmiscibles [67].

Los metales del grupo IB (oro, plata y cobre) tienen la misma estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) y una constante de red similar, así que ellos pueden formar aleaciones muy fácilmente, por lo que se han realizado estudios de sistemas bimetálicos

con estos metales, incluyendo al paladio y al platino, y se han aplicado a diversas reacciones de oxidación. Por ejemplo, Au-Cu/SiO₂ y Au-Pt/CeO₂ se ha empleado en la oxidación preferencial de CO (PROX) [68-69], Au-Ag/TiO₂ en la oxidación de etileno [70], Au-Ag/TiO₂, Au-Ag/SiO₂, Au-Ag/MCM y Au-Pd/TiO₂, Pt-M/Fe₂O₃ (M= Au, Cu, Ag) en la oxidación de CO [57-64].

1.6.1 Sistemas bimetálicos Au-Ag

Se ha realizado numerosas investigaciones que giran en torno a la alta actividad catalítica que presentan los catalizadores de oro soportados en la oxidación del CO a baja temperatura ($\leq T.A.$), en los que se ha encontrado que las propiedades catalíticas del oro dependen en mayor medida del tamaño de partícula (2-3nm); además de que la desactivación de este sistema se debe principalmente a la sinterización de las nanopartículas, a causa de su bajo punto de fusión ($\sim 300^{\circ}C$), provocando una dramática pérdida en la actividad catalítica.

Una manera de evitar el proceso de desactivación es mediante la preparación de catalizadores bimetálicos, ya que las propiedades físicas y químicas de las partículas bimetálicas difieren de los metales cuando se encuentran en estado puro, y éstas varían significativamente en función de la composición y del tamaño de partícula [65-66].

Para la reacción de oxidación de CO buscamos un metal que pueda formar una aleación con el oro y que posea una mayor afinidad electrónica, ya que se ha encontrado que la transferencia electrónica del metal al O₂ es un factor clave para la adsorción y disociación de esta molécula en dicha reacción [71-74].

En la reacción de oxidación de CO, al emplear soportes reducibles, como el TiO₂, se ha encontrado que la adsorción y disociación del oxígeno ocurre en la superficie del soporte, mientras que el CO es quimisorbido en la superficie del oro, de manera que la reacción ocurre en la periferia entre el soporte y las nanopartículas de oro [10, 13]. De este modo, se busca la activación del oxígeno para que se efectúe dicha reacción.

Nakatsuji y cols. [75] realizaron un estudio donde compararon la quimisorción y activación de la molécula de O₂ sobre las superficies del Cu, Ag y Au. Dicho trabajo presenta los potenciales químicos de los metales en estudio para las superficies (110), (111) y (100), mostrando que el cobre y la plata presentan funciones de trabajo similares, sin embargo, la superficie del cobre tiene una mayor habilidad de transferencia electrónica que la plata. Por otro lado, la capacidad de transferencia electrónica del oro es menor a la de los otros dos metales, dado que presenta el potencial químico más alto. Por otro lado, otro estudio [76] muestra que la fuerza de adsorción del CO en esos metales disminuye en el orden Cu>Au>Ag. Por lo tanto, el modificar los catalizadores de oro, empleando como segundo metal a la plata, puede ser una alternativa al emplearse en la oxidación de CO. De este modo, al encontrarse ambos metales unidos en forma de aleación, donde la superficie del oro adsorbería al CO, mientras que la de la plata activaría al O₂, se podría llevar a cabo la reacción en estudio.

Se han realizado diversas investigaciones relacionadas con la obtención de nanopartículas bimetálicas Au-Ag empleando diversos métodos de síntesis, donde el sistema resultante se encuentra en forma de aleación. En ese sistema, las nanopartículas de ambos metales están distribuidas de forma homogénea, o en forma de núcleo-coraza donde un metal constituye al núcleo y el segundo metal rodea en forma de coraza al primero. Se han estudiado los cambios en las propiedades ópticas de los sistemas bimetálicos Au-Ag mediante espectroscopia UV-vis, encontrando que la posición máxima del pico de absorción de la superficie plasmónica de las aleaciones Au-Ag depende de la relación molar Au/Ag, y este plasmón se encuentra localizado siempre entre las bandas de absorción de los metales en estado puro (Au y Ag) [77-81].

Iizuka y cols. [82] realizaron una investigación para observar el efecto que presentan las impurezas de Ag sobre nanopartículas de oro no soportado, en la oxidación del CO. En dicho trabajo se encontró que la actividad catalítica exhibe una fuerte correlación con la concentración de Ag en la superficie, provocando un aumento en la

oxidación de CO. De este modo sugieren que la interface entre Ag oxidada y la superficie del Au operan como sitios activos para la oxidación de CO.

A pesar de que el oro y la plata son miscibles en todas las proporciones, a causa de sus constantes de red muy cercanas (0.408 para Au y 0.409 para Ag) [83-85], se han desarrollado muy pocos métodos para preparar catalizadores Au-Ag soportados para la oxidación de CO. Wang y cols. [58-59] han sintetizado nanopartículas bimetalicas Au-Ag soportadas en aluminosilicato mesoporoso (MCM-41) con aplicación en la oxidación de CO. El procedimiento consiste en adicionar las nanopartículas Au-Ag (previamente formadas) a un tratamiento hidrotérmico, para la construcción de la estructura mesoporosa. En esta investigación se ha variado la composición molar de los catalizadores, de manera que conforme se incrementa la cantidad de Ag, aumenta el tamaño de partícula, y éste, a su vez no representa un factor crítico en la oxidación de CO, además de que presenta un fuerte efecto sinérgico en la actividad catalítica. El estudio EXAFS [59, 63] provee evidencia de la formación de una aleación entre ambos metales, donde la temperatura del tratamiento de reducción tiene un efecto significativo en la actividad catalítica en la oxidación de CO a temperatura ambiente. También se revela que las nanopartículas bimetalicas se encuentran en estado metálico.

Posteriormente, Wang y cols. [61-62] desarrollaron otro método de dos pasos para la preparación de partículas bimetalicas Au-Ag/MCM-41, el cual involucra la adsorción iónica sucesiva del oro y después la plata. En este método se funcionalizó al soporte MCM-41 mediante la acidificación de éste por dos días, seguido de la adición de silano APTS [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OMe})_3$] para realizar modificaciones en la superficie de éste. Después de ello, las nanopartículas Au-Ag fueron confinadas al soporte, depositando primero el Au y después la plata, empleando como agente reductor al NaBH_4 el cual se adicionó después de depositar cada metal. El tamaño de partícula obtenido en este método (4-6 nm) es menor que el procedimiento de un solo paso (20 nm) [58-59], lo que permite tener una mayor actividad en la oxidación de CO a baja temperatura con alta estabilidad. El análisis EXAFS [62] indica que los átomos de plata tienden a migrar a la superficie de la aleación

Au-Ag, incluso cuando el contenido de Ag es bajo. Esta distribución permite tener un catalizador que es muy activo, tanto en los sitios vecinos del CO como del O₂.

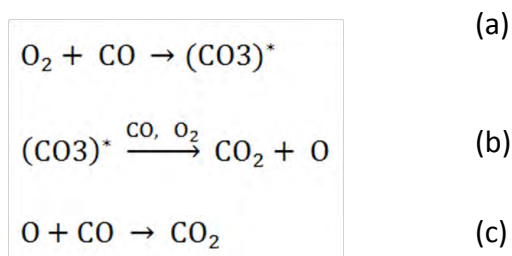
También se ha desarrollado un método que emplea agentes bio-reductores para la preparación de nanopartículas bimetálicas soportadas. Zepeda y cols. [60], describen un método de síntesis donde soportan nanopartículas Au-Ag en SiO₂-Al₂O₃, mediante la co-impregnación de los precursores del oro y la plata sobre el soporte, seguido por un tratamiento de bio-reducción, obteniendo tamaños de partícula de alrededor de 5 nm y con una distribución de partícula homogénea. Los agentes bio-reductores empleados contribuyen al control del tamaño de partícula y a la estabilidad de las nanoestructuras formadas.

Por otro lado, Zanella y cols. [57] sintetizaron catalizadores Au-Ag soportados en TiO₂ por el método de depósito-precipitación secuencial, depositando primero la plata y después el oro, obteniendo partículas metálicas pequeñas (~4 nm). Los catalizadores bimetálicos Au-Ag fueron preparados con diferentes relaciones molares y fueron activados con H₂ a 550°C exhibiendo una mayor actividad catalítica en la oxidación de CO a temperatura ambiente. De acuerdo a los análisis XANES y TPR, la reducibilidad de los catalizadores bimetálicos se lleva a cabo a temperaturas menores que el catalizador monometálico de oro, probablemente a causa de la interacción que ocurre en las especies del Au y Ag. Los espectros UV-vis muestran un ligero estrechamiento en la banda conforme se incrementa la temperatura de activación, indicando la formación de partículas más homogéneas. También se observa un desplazamiento en la posición máxima de los plasmones hacia el azul, que pueden estar relacionados con enriquecimiento de Ag sobre la superficie de las nanopartículas bimetálicas, modificando su estructura, lo cual se ve reflejado en una mayor estabilidad en la reacción de estudio en comparación con el catalizador monometálico de oro, debido al efecto sinérgico existente entre las partículas de Au y Ag.

Mecanismo de reacción

Se han realizado diversas publicaciones relacionadas con los sistemas bimetálicos Au-Ag para la oxidación de CO, surgiendo como interrogante si la plata que se encuentra sobre la superficie de las nanopartículas bimetálicas es la responsable de la obtención de actividades catalíticas grandes [86] dado que diversas investigaciones muestran que la reactividad de la plata hacia el oxígeno es mayor que hacia el CO [71-75, 87].

De acuerdo a las investigaciones realizadas por Iizuka y cols. [88], donde estudiaron la cinética y mecanismo de oxidación del CO en la interfase donde se encuentran en contacto el Au y la Ag, encontraron una fuerte conexión entre la actividad catalítica y la concentración de Ag en la superficie, indicando que la oxidación ocurre en la superficie de la Ag y/o en la interface entre Ag y Au. El estudio muestra que la energía de activación de Ag/Au es menor que para Ag pura, y la actividad catalítica resulta mayor en Ag/Au, especialmente a bajas temperaturas. Ellos encontraron que la cantidad de CO₂ producido es 46% mayor al CO consumido durante la reacción, de manera que proponen un intermediario (CO₃)* que reacciona con CO para producir dos moléculas de CO₂, de acuerdo al siguiente esquema:



En (a) se adsorben conjuntamente CO y O₂ para la formación del intermediario (CO₃)*, en (b) ocurre la descomposición de (CO₃)* que posteriormente interactúa con CO y/o O₂ para producir una molécula de CO₂ y dejar un átomo de oxígeno sobre un sitio activo, y finalmente en (c) el átomo de oxígeno es rescatado por el CO produciendo CO₂. Se sugiere que el intermediario (CO₃)* es formado sobre en el perímetro de contacto interfacial entre la superficie de Ag y el Au, como se muestra en la Fig 1.1:

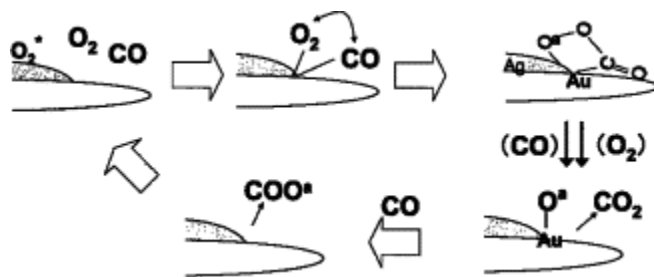


Fig. 1.1 Mecanismo de reacción propuesto por Iizuka y cols. [88].

Por otro lado, Wang y cols. [58-59], previamente reportaron que la reducción en Au-Ag/MCM-41 a 550°C permite obtener una alta actividad catalítica en la oxidación de CO a alta temperatura. Ellos proveen evidencia de un efecto sinérgico entre el oro y la plata en los catalizadores Au-Ag en diferentes soportes inertes [58-59, 61-63]. Proponen que la Ag juega un rol importante en la activación del oxígeno, como Kondaries y Verykios [89] que encontraron que la adsorción molecular del oxígeno sobre la Ag se ve favorecida por la presencia del Au. Los resultados EPR de Wang y cols. [58-59] confirman la presencia de la especie O_2^- en la superficie del catalizador cuya intensidad varía con la relación molar Au/Ag, al mismo tiempo, los análisis XPS corroboran que los catalizadores Au-Ag muestran una mayor predisposición a perder electrones que los propios catalizadores monometálicos. De este modo proponen que la adsorción y activación del oxígeno se realiza sobre la plata mientras que la adsorción de CO ocurre sobre el oro. La presencia del oro ayuda a la adsorción molecular del oxígeno y a la formación de las especies O_2^- sobre la superficie de la plata, de manera que los átomos de Au y Ag deben estar en sitios vecinos para que las dos especies adsorbidas (O_2^- y CO) puedan reaccionar, como se muestra en la Figura 1.2. Los cálculos DFT mostraron que en la oxidación de CO, la transferencia electrónica del orbital antienlace de la molécula O_2 debilita el enlace O-O, mejorando la activación del oxígeno. Con un vecino adsorbido de CO, la transferencia del oxígeno podría ocurrir de manera más fácil, explicando el efecto sinérgico existente entre el oro y la plata.

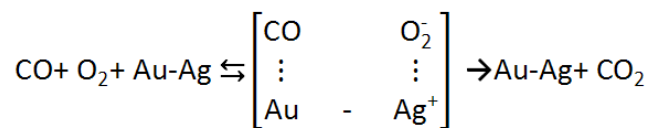
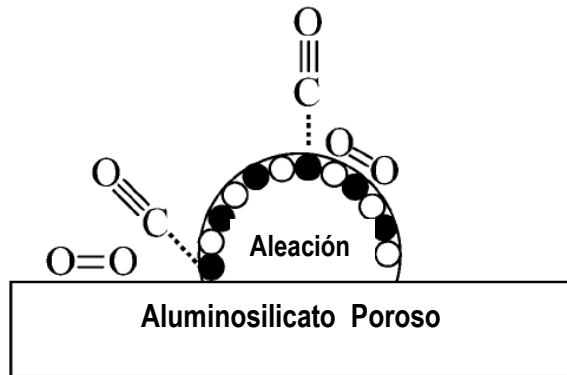


Fig. 1.2 Mecanismo propuesto por Wang y cols. [58-59].

1.6.2 Métodos de preparación de catalizadores bimetálicos

La preparación de catalizadores bimetálicos soportados con actividades catalíticas adecuadas y alta estabilidad es algo complejo. El problema principal es asegurarse de que los dos componentes residirán en la misma partícula en el catalizador terminado y conocer la proporción en la que se encuentran. Los métodos clásicos empleados actualmente para la preparación de catalizadores de oro soportado son difíciles de proporcionar partículas que sean pequeñas y bimetálicas simultáneamente, cuando los precursores en solución interactúan débilmente entre sí. Durante el subsecuente tratamiento térmico realizado para obtener partículas metálicas, los metales deben tener la suficiente movilidad para migrar sobre el soporte, para interactuar entre sí y formar partículas bimetálicas. Sin embargo, la separación de fases de los metales puede ser un problema común, especialmente cuando la relación de los metales cae en el intervalo de inmiscibilidad, o si la composición deseada resulta termodinámicamente inestable.

Los métodos de preparación de catalizadores bimetálicos que contienen oro se dividen principalmente en tres clases [1]:

- a) Cuando los precursores de los metales no presentan interacción entre sí al encontrarse en solución.
- b) Los que incluyen secuencias de reacciones en superficie para crear interacciones entre los metales (métodos redox).
- c) Los que emplean precursores bimetálicos.

A continuación se exponen los métodos que no presentan interacción entre los precursores de los metales en solución, debido a que la síntesis de los materiales del presente trabajo se encuentra en este grupo:

- *Co-impregnación*. Se impregna el soporte con una solución que contiene a los precursores de los dos metales. Si se emplean sales que contengan cloruros como precursores, existe el riesgo de una sinterización no controlada durante el subsecuente tratamiento térmico.
- *Co-adsorción iónica*. Las especies iónicas de los precursores metálicos son adsorbidos en la superficie del soporte mediante interacciones electrostáticas conforme a la variación del punto isoeléctrico del soporte (PZC). Si el precursor es catiónico, el PZC debe ser mayor al pH de la solución; y por el contrario, si la especie es aniónica será por debajo del PZC.
- *Co-depósito-precipitación*. Los precursores de ambos metales se adicionan a una solución que contiene al soporte donde posteriormente se incrementa el pH de esta solución, con algún agente basificante (NaOH o urea por ejemplo), hasta un valor donde se asegure la formación del precipitado de ambas especies. También se le llama co-precipitación.
- *Depósito-precipitación secuencial*. Primero se deposita un metal sobre la superficie del óxido metálico y posteriormente se deposita el segundo metal, empleando los métodos de depósito-precipitación tradicionales (DPNaOH y DPU).

En este último método se pueden realizar diversas variaciones al procedimiento habitual, ya sea cambiando el orden de depósito de los metales, o cambiando la forma de secado cuando se deposita el primer metal, de manera que el segundo metal se deposite sobre el material seco, después de hacer un tratamiento térmico o sobre el material húmedo.

Todas estas variaciones en los parámetros de síntesis y del tratamiento de activación de las partículas pueden tener efectos importantes sobre el arreglo atómico del oro y la plata en las nanopartículas, lo que produce cambios significativos sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Realizar un estudio sistemático de los parámetros involucrados en el método de preparación de catalizadores bimetalicos Au-Ag soportados sobre óxido de titanio para optimizar su actividad hacia la reacción de oxidación de CO.

2.2 Objetivos particulares

- Sintetizar catalizadores monometálicos de Au y Ag empleando como soporte el TiO_2 por el método depósito precipitación con urea o NaOH, para ser empleados como catalizadores de referencia.
- Sintetizar catalizadores bimetalicos basados en nanopartículas Au-Ag soportados sobre TiO_2 con relación molar Au:Ag de 1:1 y 1:0.5 mediante el método de depósito precipitación secuencial (DP secuencial), utilizando urea y NaOH como agentes basificantes, realizando variaciones en la secuencia de los metales depositados (Au/Ag y Ag/Au), así como en las temperaturas de secado (temperatura ambiente, 80°C).
- Emplear el método de coprecipitación con urea o NaOH para sintetizar catalizadores bimetalicos basados en nanopartículas Au-Ag soportados sobre TiO_2 con relación molar Au:Ag de 1:1 y 1:0.5.
- Estudiar los cambios en el tamaño y en la estructura de los catalizadores sintetizados, producidos en función de la variación de los parámetros utilizados en los métodos de síntesis, a través de técnicas de caracterización como espectroscopia de energía dispersiva (EDS), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR),

microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) con el fin de relacionar las características de catalizadores con la actividad catalítica y pruebas de estabilidad.

- Evaluar las propiedades catalíticas, estabilidad y durabilidad de los catalizadores sintetizados en función de la variación de los parámetros de síntesis hacia la reacción de oxidación de CO.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de catalizadores monometálicos

3.1.1 Catalizador de Au/TiO₂

Para depositar las nanopartículas de oro se empleó el método de depósito-precipitación con urea (DPU), desarrollado por Zanella y cols. [37]. El soporte empleado fue TiO₂ (Degussa P25, 45 m²/g) el cual fue secado previamente a 100°C por al menos 24 h. El precursor de oro fue HAuCl₄•3H₂O (Aldrich).

Se preparó una solución del precursor de oro, con una concentración de 4.2×10^{-3} M [37, 90-91]. La cantidad de oro se determinó a partir del porcentaje en peso deseado en el catalizador, siendo éste de 4% p/p. Para determinar la cantidad de precursor metálico se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{M^{n+}}}{m_{M^{n+}} + m_{TiO_2}} \quad (1)$$

Despejando de (1):

$$m_{M^{n+}} = \frac{x \cdot m_{TiO_2}}{1-x} \quad (2)$$

$$m_{prec} = m_{M^{n+}} \left(\frac{P.M. \cdot prec}{P.M. \cdot M^{n+}} \right) \quad (3)$$

Donde:

X = Fracción en peso del metal.

$m_{M^{n+}}$ = masa de iones del metal [g].

m_{TiO_2} = masa del soporte TiO₂ [g].

m_{prec} = masa del precursor del metal [g].

$P.M._{prec}$ = Peso molecular del precursor del metal [g/mol].

$P.M._M^{n+}$ = Peso molecular del ión del metal [g/mol].

Posteriormente se adicionó la cantidad de urea requerida para mantener una relación molar de 1:100 Au^{3+} :urea, ya que con esta relación se logra el depósito completo del oro y se obtiene el menor tamaño de partícula [6, 37, 91], lo que nos lleva a una concentración de urea de 0.42 M. Esta solución, que contiene al precursor de oro y la urea, se colocó en un reactor de doble pared tipo batch, el cual se encontraba en agitación vigorosa y a una temperatura de 80°C. El reactor fue cubierto previamente, ya que se sabe que el precursor de oro es fotosensible. Inmediatamente después, se agregó el soporte, obteniendo una suspensión lechosa. Esta suspensión se dejó en agitación por 16 horas a una temperatura constante de 80°C.

A continuación, la suspensión fue separada mediante centrifugación por 5 minutos a una velocidad de 10 500 rpm. El sólido obtenido fue sometido a un proceso de 4 lavados, los cuales consistieron en re-suspender al sólido obtenido, en 100 mL de agua destilada por cada gramo de soporte, se dejó en agitación por 10 minutos a una temperatura aproximada de 50°C y posteriormente se centrifugó nuevamente para separar al sólido (5 min a 10 500 rpm).

El sólido del último lavado se secó a vacío a una temperatura de 100°C durante 2 horas. Posteriormente la muestra fue almacenada en un desecador a vacío y en ausencia de luz, para evitar la reducción del metal. La referencia de oro monometálico se etiquetó con la clave **Au₈₀**.

3.1.2 Catalizadores Ag/TiO₂

Para el depósito de plata sobre el TiO₂ se utilizó el método de depósito-precipitación con NaOH (DPN), puesto que en el método DPU, la urea forma un compuesto muy soluble con la plata, haciendo imposible la presencia de un precipitado.

El precursor de plata utilizado fue AgNO_3 . La cantidad de plata depositada sobre el TiO_2 fue determinada a partir de la relación molar 1:1 de Au:Ag, lo que corresponde a 2.38% p/p. Siguiendo la ec. (3) se obtuvo la cantidad necesaria del precursor, que a su vez, fue disuelta en un volumen de agua equivalente a tener una concentración de 4.2×10^{-3} M. Esta solución se colocó en un reactor tipo Batch, que se encontraba en agitación y a una temperatura de 80°C . Se le agregó el soporte y se incrementó el pH hasta 8.5 mediante la adición de gotas de una solución 0.5 M de NaOH. El reactor, que se encontraba previamente cubierto, se dejó en agitación por 2 horas.

Después de 2 horas, el sólido fue separado de la suspensión por medio de una centrifugación de 5 minutos a 10 500 rpm. Al sólido se le hicieron una serie de 4 lavados, que consistieron en ponerlo de nuevo en suspensión con agua destilada (100 mL de agua por cada gramo de soporte) por 10 minutos a una temperatura de 50°C seguido por una centrifugación (5 min a 10 rpm) para separar el sólido.

El sólido obtenido al realizar el último lavado fue secado a vacío por dos horas a una temperatura de 100°C . Después se almacenó en un desecador a vacío en ausencia de luz, etiquetándose con la clave **Ag₈₀**.

Se realizó el mismo procedimiento para obtener una segunda muestra de referencia de Ag/ TiO_2 , variando los parámetros de secado, efectuándose a temperatura ambiente por 12 horas en vacío. Esta muestra, de igual manera, fue almacenada en un desecador a vacío, protegiéndose de la luz, y se etiquetó con la clave **Ag_{TA}**.

3.2 Preparación de catalizadores bimetálicos Au-Ag/ TiO_2

Los catalizadores bimetálicos Au-Ag fueron sintetizados por el método coprecipitación, donde los precursores de ambos metales se depositaron simultáneamente, y el método depósito-precipitación secuencial, depositando primero un metal por el método DP y subsecuentemente el segundo metal.

Se prepararon dos series de catalizadores, variando la relación molar Au-Ag, siendo 2 moles de Au por 1 mol de Ag (1:0.5) y 1 mol de Au por 1 mol de Ag (1:1). Para ello, se fijó el contenido de Au en 4% p/p (0.6% at.) y a partir de este dato se calculó el porcentaje en peso de Ag, obteniendo 1.19% p/p y 2.39% p/p, para la relación molar Au-Ag de 1:0.5 y 1:1, respectivamente.

Los precursores de oro y plata fueron los mismos que los empleados para sintetizar los catalizadores monometálicos de referencia, siendo el $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para oro y AgNO_3 para plata. No hubo cambio en el soporte empleado, siendo el TiO_2 Degussa el soporte para todos los catalizadores bimetálicos.

Se realizaron cambios en el orden de depósito de los metales en el método depósito-precipitación secuencial, depositando primero el Au y después la Ag, y primero la Ag y posteriormente el Au. También se modificaron las condiciones de secado de los materiales, que se explican de manera más detallada en cada sección del procedimiento experimental.

3.2.1 Método coprecipitación

Los metales Au y Ag se depositaron simultáneamente por el método co-precipitación, empleando como agentes precipitantes a la urea y al NaOH. El procedimiento se realizó del mismo modo que en la preparación de los catalizadores monometálicos, empleando las relaciones molares Au-Ag de 1:0.5 y 1:1.

La cantidad de agua requerida para ambos métodos, DPU y DPNaOH, se calculó de tal manera que permitiera tener una concentración de 4.2×10^{-3} M, de modo que para la relación molar Au-Ag de 1:1 no hubo inconveniente alguno dado que la cantidad de moles entre el oro y la plata era el mismo. Para la relación 1:0.5 se obtuvieron dos volúmenes de agua diferentes, por lo que se empleó el promedio de ambos, obteniendo nuevas concentraciones: $[\text{Ag}^+] = 2.7 \times 10^{-3}$ M, y $[\text{Au}^{3+}] = 5.5 \times 10^{-3}$ M.

En el método DPU, la cantidad de urea se obtuvo a partir de las moles de Au calculadas, para ambas relaciones molares, 1:0.5 y 1:1.

Al término del tiempo de las reacciones, se efectuaron 4 lavados, seguido de secado en vacío a una temperatura de 80°C por 2 horas. Los catalizadores fueron etiquetados con las claves en la Tabla 3.2.1.

Tabla 3.2.1 Nomenclatura de los catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂ sintetizados mediante coprecipitación.

Clave	Relación Au-Ag	T. de secado (°C)	Met. de preparación
1:1 Au-Ag₈₀ cop_{DPU}	1:1	80	Coprecipitación vía DPU
1:0.5 Au-Ag₈₀ cop_{DPU}	1:0.5		
1:1 Au-Ag₈₀ cop_{DPN}	1:1	80	Coprecipitación vía DPNaOH
1:0.5 Au-Ag₈₀ cop_{DPN}	1:0.5		

3.2.2 Método depósito-precipitación secuencial (DP secuencial)

En este método, inicialmente se depositó el primer metal sobre el soporte. El material resultante pudo secarse o no, de manera que el segundo metal se precipitó sobre la fase seca o húmeda de éste. Las temperaturas finales de secado, realizadas en vacío, fueron a 80°C y a temperatura ambiente (TA).

Al igual que en el método de coprecipitación, se realizaron dos series de catalizadores con diferente relación molar Au-Ag de 1:1 y 1:0.5. Se empleó el método DPU para depositar el oro y el DPNaOH para depositar la plata, descritos en la sección de catalizadores monometálicos, manteniendo una concentración de 4.2×10^{-3} M. Al finalizar el depósito de cada metal se efectuó el proceso de lavado y finalmente los catalizadores fueron secados a diferentes temperaturas. Los catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂ fueron guardados en vacío y en ausencia de luz, identificándose con la nomenclatura descrita en la Tabla 3.2.2:

Tabla 3.2.2 Nomenclatura de los catalizadores bimetálicos Au-Ag/TiO₂ sintetizados mediante depósito-precipitación secuencial.

Clave	Relación Au-Ag	1er metal depositado	Fase del 1er metal depositado	2do metal depositado	T. de secado final (°C)
1:1 Au₈₀/Ag₈₀	1:1	Ag	Seco (80°C)	Au	80
1:1 Au₈₀/Ag_{TA}			Seco (TA) ¹		80
1:1 Au₈₀/Ag_h			Húmedo		80
1:0.5 Au₈₀/Ag₈₀	1:0.5	Ag	Seco (80°C)	Au	80
1:0.5 Au₈₀/Ag_{TA}			Seco (TA) ¹		80
1:0.5 Au₈₀/Ag_h			Húmedo		80
1:1 Ag₈₀/Au₈₀	1:1	Au	Seco (80°C)	Ag	80
1:1 Ag_{TA}/Au₈₀					TA ¹
1:1 Ag₈₀/Au_h			Húmedo		80
1:1 Ag_{TA}/Au_h					TA ¹
1:0.5 Ag₈₀/Au₈₀	1:0.5	Au	Seco (80°C)	Ag	80
1:0.5 Ag_{TA}/Au₈₀					TA ¹
1:0.5 Ag₈₀/Au_h			Húmedo		80
1:0.5 Ag_{TA}/Au_h					TA ¹

1 TA = Temperatura ambiente

3.3 Técnicas de Caracterización

3.3.1 Tratamiento térmico

Los catalizadores fueron tratados térmicamente con el objeto de obtener partículas metálicas, y poder así ser caracterizadas mediante las técnicas que se mencionan a continuación, a excepción del TPR, que emplea muestras frescas (sin tratamiento térmico). Para ello, se empleó un flujo de $1\text{ mL/g}_{\text{catalizador}}$ con gas hidrógeno. El catalizador fue calentado hasta 550°C con una rampa de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar la temperatura deseada, permaneciendo constante por 2 horas. Posteriormente, la muestra se dejó enfriar en una atmósfera de H_2 hasta temperatura ambiente. Finalmente los catalizadores tratados térmicamente fueron almacenados en un desecador a vacío en ausencia de luz.

La temperatura de tratamiento térmico fue seleccionada de acuerdo a trabajos previos donde se muestra que 550°C es la temperatura óptima para obtener los catalizadores más activos [57-59, 95].

3.3.2 Análisis elemental, Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Existen varias técnicas para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en una muestra; una de ellas es mediante el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM), cuyo funcionamiento se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, la imagen obtenida es el resultado de las interacciones entre los electrones incidentes en la muestra. Estas interacciones originan la emisión de electrones del tipo secundarios, retrodispersados y de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra.

Las interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra se pueden clasificar en elásticas, inelásticas y emisión de radiación de frenado. Las colisiones elásticas modifican la trayectoria de los electrones incidentes, mientras que las colisiones inelásticas provocan una pérdida de energía. Los electrones secundarios se consideran como aquellos que emergen de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50

eV, producto de las colisiones elásticas, mientras que los electrones retrodispersados surgen a partir de las múltiples colisiones elásticas e inelásticas que sufren en su trayectoria con una energía mayor a 50 eV. La cantidad de electrones retrodispersados depende de la composición química del material excitado, aumentando con el número atómico, de manera que los elementos pesados emiten una mayor cantidad de electrones retrodispersados que los ligeros, en consecuencia, los detectores captan mucha más intensidad y, por lo tanto, transmiten a la pantalla una imagen con mayor contraste donde hay elementos más pesados.

Los microscopios electrónicos de barrido pueden incorporar un detector de rayos X del tipo de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) que permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra y, por lo tanto, saber qué elementos químicos existen en ella. De este modo, al espectro continuo de rayos X, originado por la radiación de frenado, se le superpone una serie de picos que corresponden con las radiaciones características de cada uno de los elementos presentes en la muestra, permitiendo la identificación del elemento en cada pico generado.

Por otra parte, la intensidad de los rayos X producidos por cada elemento depende de la cantidad del mismo que haya en la muestra, de modo que el espectro en energía de los rayos X emitidos (intensidad vs. energía) contiene dos niveles de información: por una parte, al espectro continuo se le superpone el espectro característico, en el que la posición de cada pico indica la energía de una radiación X característica de un elemento; por otra parte, la intensidad de cada pico es directamente proporcional a la cantidad de este elemento en la muestra, permitiendo utilizar este método para determinar la composición química de un volumen de muestra. Este método también realiza el análisis de manera puntual.

El detector mide la cantidad de rayos X que recibe en cada pulso, y para determinar la cantidad de un elemento determinado, se compara la intensidad producida

por el elemento con la que generan un patrón de composición conocida, de acuerdo con la ecuación 4:

$$k = \frac{C_e}{C_r} = [ZAF]_e \frac{I_e}{I_r} \quad (4)$$

Donde k es un valor característico de cada elemento, I_e es la intensidad de la radiación X generada por el elemento de la muestra, I_r es la intensidad de la radiación X generada por el patrón de referencia, C_e es la concentración del elemento problema en la muestra, C_r es la concentración del mismo elemento en el patrón y ZAF es la denominada corrección por efecto de matriz.

La corrección Z está relacionada con el número atómico, de manera que a mayor Z , la dispersión es mayor y la pérdida de energía decrece. El factor A refleja la absorción de los rayos X característicos a diferentes profundidades de la muestra. La corrección F indica la fluorescencia, la cual es generada por la emisión de rayos X característicos causados por la absorción de fotones.

El equipo que se utilizó para realizar este análisis fue un SEM JEOL Modelo 5900-LV integrado con un sistema de microanálisis EDS marca Oxford Modelo ISIS, del Laboratorio de Microscopía Electrónica.

3.3.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que nos proporciona información del ordenamiento de los átomos en los compuestos cristalinos, mediante el fenómeno de difracción al hacer incidir un haz de rayos x sobre una muestra cristalina. Esto nos permite identificar en una muestra compuestos cristalinos, determinar los parámetros de red así como el tamaño de cristalito.

La difracción de las ondas electromagnéticas se produce porque los elementos de una rejilla, absorben la radiación y actúan a su vez como fuentes secundarias difractando la radiación en todas las direcciones. Al hacer incidir un haz de rayos X sobre un cristal, éste choca con los átomos haciendo que los electrones que se encuentran en su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente, generando nuevas ondas electromagnéticas.

Cuando todas las ondas electromagnéticas dispersadas están en concordancia de fase se genera la construcción de un nuevo haz difractado, pero si existe una diferencia de fase entre las ondas dispersadas, éstas se anularán. La interferencia constructiva se presentará siempre que las distintas ondas dispersadas se encuentren en un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Además, la diferencia de camino óptico entre los haces difractados por átomos en planos adyacentes es $2d \sin\theta$, donde d es la distancia interplanar. Es decir, para que se observe difracción de rayos X en un ángulo de observación 2θ , se debe de satisfacer la Ley de Bragg, la cual es aplicable siempre que se conozca la longitud de onda λ de los rayos X:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

Previo al análisis de XRD, las muestras fueron tratadas térmicamente a 550°C en una corriente de hidrógeno. Los patrones de difracción fueron obtenidos con un instrumento BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE, empleando radiación $\text{CuK}\alpha$, en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

3.3.4 Espectroscopia UV-visible

La interacción de la luz con las partículas de los catalizadores ha sido y es usada como una gran herramienta en la caracterización de los catalizadores. La espectroscopia es el estudio de la radiación electromagnética con la materia. Particularmente, la espectroscopia UV-visible comprende longitudes de onda del espectro electromagnético ultravioleta y visible (190-800 nm). Esta técnica permite el estudio de las transiciones

electrónicas entre orbitales o bandas en el caso de átomos, iones y moléculas en estado sólido, líquido o gaseoso, proveyendo información relacionada con:

- a) El estudio de los precursores en solución.
- b) Los cambios químicos que experimentan los precursores causados por pretratamientos, como procesos de oxidación o reducción, etc.
- c) La modificación de la fase activa bajo la exposición con los reactantes, promotores o venenos.
- d) La naturaleza de las especies adsorbidas.

Los espectros de absorción UV-Vis de muchas nanopartículas metálicas son caracterizados por una banda ancha e intensa que se encuentra ausente en los espectros del bulto. Esta banda, conocida como la resonancia del plasmón de superficie, es adjudicada a una oscilación colectiva de los electrones de conducción en respuesta a la excitación óptica. La presencia de esta banda en la región visible del espectro es responsable del color en soluciones coloidales y nanopartículas de metales nobles.

El fenómeno de la resonancia del plasmón de superficie se origina al hacer interaccionar una nanopartícula metálica esférica con luz, donde el campo eléctrico oscilatorio causa la oscilación colectiva de los electrones de conducción. Cuando la nube electrónica es desplazada relativamente hacia el núcleo, se origina una fuerza que restaura la fuerza de atracción existente entre los electrones y el núcleo, generando la oscilación de la nube de electrones. Esta frecuencia de oscilación está determinada por los siguientes factores: densidad de los electrones, masa efectiva del electrón y forma y tamaño de la distribución de carga.

La posición exacta, forma e intensidad de la resonancia del plasmón de superficie de una nanopartícula está determinado por factores como la morfología de la partícula (tamaño y forma), ambiente dieléctrico (recubrimiento, medio que lo rodea, soporte), y estado de agregación en que se encuentra. Para el oro, esta banda se encuentra entre 550-560 nm [92], aunque en Au/MCM se encuentra a 525 nm y Ag/MCM a 394 [59].

Los catalizadores fueron analizados mediante espectroscopía UV-Visible en un equipo DT100 equipado con detector Ocean Optics USB 2000. El análisis se realizó a las muestras tratadas térmicamente en hidrógeno, en un rango de longitud de onda de 200-850 nm.

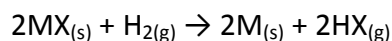
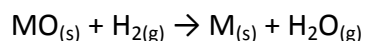
3.3.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La caracterización de sólidos por métodos térmicos relaciona alguna propiedad característica de una muestra a una temperatura determinada durante el incremento de ésta a una velocidad programada. La temperatura característica dependerá de: a) la naturaleza del sistema bajo estudio (la composición de la muestra y del ambiente circundante); y b) cualquier factor que afecte la cinética de la transformación, como los parámetros del experimento (velocidad de flujo del gas reactante, programa de temperatura, etc.) ó la muestra en particular (tamaño de partícula, porosidad, dispersión sobre el material inerte, impurezas, etc.).

La reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂) es la técnica más frecuentemente usada para estudiar la reducción de la fase metálica activa en un catalizador soportado. Esta técnica es empleada para determinar la temperatura a la cual inicia la reducción del precursor así como el grado de reducción en el catalizador.

En esta técnica el catalizador es sometido a un programa de calentamiento lineal mientras fluye a través de él un gas reductor (H₂-inerte). La reducción es medida continuamente por el monitoreo de la conductividad térmica del gas reductor a la salida del reactor mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

Debido a que los compuestos metálicos presentes en el soporte antes de la reducción son comúnmente sales metálicas u óxidos metálicos, el proceso de reducción de éstos puede representarse por las siguientes ecuaciones:



Donde MO = óxido metálico, MX = sal metálica y M = metal.

La reducción de óxidos soportados es generalmente lenta comparada con la de los precursores metálicos, debido a los efectos de la dispersión metálica, es decir al fenómeno de nucleación del tamaño de partícula, lo cual limita la movilidad del hidrógeno. La interacción de las especies metálicas con el soporte también afecta la velocidad de reducción.

Cuando empleamos un reactor estrictamente controlado, se pueden encontrar las condiciones óptimas de reducción, identificar las fases de descomposición del precursor soportado y su interacción con el soporte, así como la caracterización de sistemas bimetalicos con la finalidad de determinar la relación con el segundo metal y conocer el grado de aleación existente entre las especies, en dado caso de que ocurra.

Los experimentos de reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂) fueron realizados en una unidad RIG-150, equipado con un detector TCD. Para cada catalizador se emplearon 50 mg de muestra fresca (sin tratar térmicamente), que fueron colocados en un reactor de cuarzo, sobre un plato poroso. El flujo de gas 10% H₂/Ar fue de 100mL/min. Se estabilizó la señal TCD previo al experimento haciendo pasar 100 mL de Ar. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min en un rango de temperatura ambiente a 600°C. El agua producida por el proceso de reducción fue atrapada antes del TCD. Se utilizó como referencia para la calibración de la señal TCD una masa conocida de CuO, la cual fue sometida al experimento TPR-H₂ empleando las mismas condiciones que en los experimentos de los catalizadores.

3.3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las aplicaciones de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), por sus siglas en inglés) en las investigaciones catalíticas se centran en torno a la evaluación de la forma de las partículas y la distribución de tamaños en los catalizadores metálicos soportados. El modo de operar de este tipo de microscopio es similar al del microscopio óptico, ya que la manera de actuar de un campo electromagnético sobre un haz de electrones es análoga a

la acción de la lente de cristal sobre el haz de fotones. La imagen, sin embargo, se forma sobre una pantalla fluorescente.

Un microscopio electrónico de transmisión consta esencialmente de una columna, que integra el sistema de iluminación: cañón de electrones, lentes electromagnéticas (condensador, objetivo y proyectora), una pantalla de proyección y una cámara fotográfica unida a ella. La muestra es colocada entre la lente condensadora y la lente de objetivo. Emplea electrones acelerados entre 20 y 400 kV y presenta una amplificación hasta de 3 000 000 y una resolución máxima de 0.07 nm.

Cuando los electrones emitidos por el cañón interactúan con los átomos de la muestra, éstos pueden sufrir dos tipos de dispersión: elástica (que no involucra transferencia de energía al átomo), e inelástica (que si involucra esta transferencia). Ambos tipos de electrones dispersados, que poseen información relacionada con la muestra, son enfocados con la lente de objetivo, después la imagen es amplificada al pasar por la lente proyectora hasta una pantalla de material fluorescente que brilla al recibir el impacto de los electrones. Debajo de la pantalla se sitúa la cámara que toma imágenes de la muestra.

El interior del microscopio debe hallarse en vacío ya que el aire impide la movilidad de los electrones. Debido a que el haz de electrones atraviesa la muestra, ésta debe ser de un grosor delgado (<100 nm), y lo suficientemente fuerte para ser estables y no volatilizarse a causa del bombardeo en el vacío.

3.3.6.1 Imágenes de Contraste Z

La dispersión elástica de los electrones involucra ángulos de dispersión mayores que la inelástica. Esta dispersión es proporcional al número atómico Z. Con la selección de las condiciones adecuadas es posible crear un nuevo contraste, llamado contraste Z.

El efecto causado por el contraste Z es más eficiente cuando se emplea en imágenes de campo oscuro. Esta técnica permite la proyección de imagen de átomos pesados depositados en sustratos ligeros como puntos brillantes sobre un fondo negro.

Los catalizadores tratados térmicamente a 550°C con hidrógeno fueron analizados en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) JEM 2010 FasTem equipado con un detector anular de contraste Z que permite obtener imágenes de campo oscuro a alto ángulo (HAADF) y con un detector EDS.

3.3.7 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)

La espectroscopia infrarroja (IR) es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética con la materia. Las absorciones que se producen en la región espectral IR involucran energías mucho más pequeñas, si las comparamos con las energías de absorción relacionada con la estructura electrónica de la molécula (ultravioleta y visible). La radiación IR se divide en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano, nombrados así por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano ($\sim 400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) se emplea para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar vibraciones armónicas.

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que ocurra una transición vibracional de la molécula. Es decir, si la frecuencia de radiación incidente sobre la molécula se acopla al momento dipolar de ésta, la molécula comenzará a vibrar de una determinada manera a causa de la energía suministrada mediante luz infrarroja. Por lo

que una vibración infrarroja se activa únicamente si el momento dipolar molecular puede ser modulado por la vibración normal.

El espectro infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones de energía es correspondida con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula a un determinado número de onda. La frecuencia vibracional es constituida por la combinación de las masas atómicas y las energías de enlace, produciendo un espectro característico para cada molécula.

La aplicación más común de espectroscopia infrarroja en catálisis es identificar las especies adsorbidas y estudiar la manera en la cual esas especies son quimisorbidas en la superficie del catalizador. Frecuentemente se adsorben moléculas de CO y NO para proporcionar información relacionada con los sitios de adsorción presentes en el catalizador. De manera general para que se observe una banda en el espectro infrarrojo se necesita un cambio en el momento dipolar, ya sea en el sentido, dirección o intensidad. Las frecuencias infrarrojas son características para ciertos enlaces en las moléculas las cuales son empleadas para identificar las especies quimisorbidas en superficie.

La espectroscopia infrarroja es una técnica aplicable a catalizadores en el modo de reflectancia difusa (DRIFT, por sus siglas en inglés), ya que la radiación incidente en la superficie de la muestra puede ser reflejada o transmitida a través de las partículas. La energía reflejada por la superficie generalmente se pierde, mientras que la que pasa a través de la partícula puede ser reflejada por una siguiente partícula o transmitida. Este evento de transmitancia-reflectancia puede ocurrir muchas veces dentro de la muestra. Finalmente la luz difusa reflejada es recolectada por un espejo esférico que envía el haz hacia el detector.

Se realizaron análisis por espectroscopia IR mediante la técnica DRIFT a los catalizadores monometálicos Au₈₀ y Ag₈₀ y se seleccionaron tres catalizadores bimetálicos

Au-Ag/TiO₂ de acuerdo a su desempeño catalítico, eligiendo las dos que mostraron mayor actividad catalítica (1:0.5 Ag_{TA}/Au_h y 1:0.5 Ag₈₀/Au_h). También se analizó la muestra 1:0.5 Au₈₀/Ag₈₀ que presentó una actividad media. Se empleó un espectrofotómetro Nicolet Nexus 670FT-IR, equipado con una celda DRIFT con ventanas de ZnSe. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 4 cm⁻¹ y un número de 64 escaneos, barriendo la zona comprendida entre 400 y 4000 cm⁻¹. La muestra a analizar se colocó en el portamuestras de la celda DRIFT. Una vez cerrada la celda, se realizó un tratamiento térmico in-situ a 500°C con un flujo de 10% H₂/Ar. Se empleó una velocidad de calentamiento de 2°C/min hasta alcanzar la temperatura deseada, manteniéndose constante por una hora. Al término del tratamiento se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente en una atmósfera H₂/Ar. Al llegar a esta temperatura, se realizó una purga con gas N₂ por 20 minutos, tomando un espectro como referencia al término de este tiempo. Posteriormente se inició la adsorción de CO con una mezcla de 5% CO/N₂ (30 mL/min), tomando espectros cada 5 minutos (a temperatura ambiente) hasta no observar cambios en la banda característica de CO, lo cual ocurría alrededor de los 20 minutos. Finalmente la desorción se realizó efectuando incrementos en la temperatura de 50°C desde temperatura ambiente hasta 500°C ó hasta que la banda característica de CO desapareciera. En este punto se colectaron espectros en cada incremento de temperatura.

Nota: El tratamiento térmico se realizó hasta 500°C ya que no fue posible alcanzar la temperatura de 550°C.

3.4 Pruebas de actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO se realizaron en un sistema de micro-reacción (in-situ Research, RIG 150), acoplado a un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890N GC System) equipado con una columna HP PLOT Q, un metanizador y un detector de ionización de flama (FID).

Previo a la reacción de oxidación de CO, se realizó el tratamiento in-situ con el fin de evitar posibles cambios en los materiales al ser expuestos a diferentes condiciones del tratamiento térmico o reacción. Éste consistió en colocar 30 mg del catalizador al cual se le hizo pasar un flujo de $1\text{ mL/g}_{\text{catalizador}}$ con gas hidrógeno. El catalizador fue calentado hasta 550°C con una rampa de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar la temperatura deseada, permaneciendo constante por 2 horas. Posteriormente, la muestra se dejó enfriar en una atmósfera de H_2 hasta temperatura ambiente. La temperatura de tratamiento térmico fue seleccionada de acuerdo a trabajos previos que muestran a 550°C como la temperatura óptima para la reacción de oxidación de CO [57-59, 95].

Al término del tratamiento térmico se realizó una purga con N_2 por 15 minutos y se enfrió a una temperatura menor a 0°C ($\sim 5^{\circ}\text{C}$) con ayuda de una chaqueta de enfriamiento. Llegada la temperatura deseada se realizó la calibración de la mezcla de gases reactantes, pasando un flujo de $60\text{ mL}/\text{min}$ N_2 , $20\text{ mL}/\text{min}$ CO y $20\text{ mL}/\text{min}$ O_2 por el sistema de by-pass. La mezcla reactiva consistió en 1% CO y 1% O_2 , con balance de N_2 . La reacción se efectuó en un rango de temperatura de 0 a 550°C con una velocidad de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, las inyecciones hacia el cromatógrafo de gases se efectuaron cada 10 minutos. La reacción fue monitoreada a través del consumo de CO mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Conversión de CO} = \left(\frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \right) \times 100 \quad 6$$

Donde:

C_{A_0} = concentración inicial del CO (conteos por el by-pass)

C_A = Concentración de CO en función de la temperatura (conteos por reactor).

3.5 Pruebas de desactivación

Las pruebas de desactivación de los catalizadores para la reacción de oxidación de CO se realizaron en el sistema de reacción descrito en la sección anterior. Para ello, se efectuó el mismo procedimiento para el tratamiento térmico y para la calibración de los gases reactivos. El enfriamiento del catalizador se realizó de manera rápida, es decir, al término de las dos horas de tratamiento térmico se quitó la chaqueta de calentamiento, dejando el reactor expuesto a la temperatura ambiente. Posteriormente se inició la prueba de desactivación, manteniendo una temperatura constante de 30°C, la cual fue seleccionada a partir del catalizador que presentó la menor actividad catalítica (1:0.5 Au-Ag_{copDPN}), el cual mostró una moderada actividad catalítica a esta temperatura. La desactivación fue monitoreada por 24 horas y se empleó la ecuación 6 para calcular la conversión de CO.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis Elemental

El análisis elemental de los catalizadores sintetizados se realizó mediante espectroscopia de energía dispersiva, la cual nos proporcionó el porcentaje en peso de los metales, Au y/o Ag, contenidos en cada uno de los catalizadores. Los resultados se presentan en la Tabla 4.1.1.

4.1.1 Catalizadores monometálicos de oro y plata (Au_{80} , Ag_{TA} y Ag_{80})

Podemos observar que, en la mayoría de los catalizadores, tanto el monometálico como los bimetálicos, la carga del oro es ligeramente mayor a la teórica, dado que la técnica empleada realiza el análisis de la muestra de manera puntual, lo que presenta un error de $\pm 10\%$. Por lo tanto, todo el oro presente en la solución fue depositado sobre los catalizadores, indicando que el método DPU es efectivo para el depósito de este metal, a excepción de las muestras preparadas por coprecipitación vía NaOH, que presentan una menor carga de oro, lo que se explicará más adelante.

En los catalizadores monometálicos de plata se tiene una alta cantidad de este metal sobre la muestra en comparación con los catalizadores bimetálicos preparados por el método DP secuencial. El catalizador Ag_{80} presenta un depósito equivalente al 89% de la plata contenida en solución, mientras que el Ag_{TA} tiene un menor rendimiento (83%), el cual es similar a Ag_{80} , dado que no hubo modificación en el método de síntesis, únicamente en la forma de secado. Esto nos lleva a afirmar que el método DPNaOH es un método factible para la síntesis de los catalizadores monometálicos Ag/TiO₂.

Tabla 4.1.1 Resultados del análisis elemental, determinado por EDS, de los catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Ag/TiO₂, para las relaciones molares 1:1 y 1:0.5.

Nomenclatura	% p/p Ag		% p/p Au		Relación molar Au-Ag	
	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real
Catalizadores de referencia						
Au ₈₀	-	-	4	4.3	1 - 0	-
Ag ₈₀	2.39	2.1	-	-	0 - 1	-
Ag _{TA}	2.39	2.0	-	-	0 - 1	-
Relación molar Au-Ag de 1 – 1						
1:1 Au ₈₀ /Ag _h	2.39	1.6	4	4.2	1 - 1	1 – 0.69
1:1 Au ₈₀ /Ag ₈₀	2.39	1.6	4	4.1	1 - 1	1 – 0.71
1:1 Au ₈₀ /Ag _{TA}	2.39	1.8	4	4.2	1 - 1	1 – 0.78
1:1 Ag ₈₀ /Au _h	2.39	1.7	4	4.1	1 - 1	1 – 0.76
1:1 Ag _{TA} /Au _h	2.39	1.9	4	3.9	1 - 1	1 – 0.89
1:1 Ag ₈₀ /Au ₈₀	2.39	1.8	4	3.9	1 - 1	1 – 0.84
1:1 Ag _{TA} /Au ₈₀	2.39	2.0	4	4.1	1 - 1	1 – 0.89
1:1 Au-Ag ₈₀ cop _{DPU}	2.39	2.4	4	4.1	1 - 1	1 – 1.07
1:1 Au-Ag ₈₀ cop _{DPN}	2.39	1.8	4	2.6	1 - 1	1 – 1.26
Relación molar Au-Ag de 1 – 0.5						
1:0.5 Au ₈₀ /Ag _h	1.19	0.55	4	4.2	1 – 0.5	1 – 0.24
1:0.5 Au ₈₀ /Ag ₈₀	1.19	0.6	4	4.2	1 – 0.5	1 – 0.26
1:0.5 Au ₈₀ /Ag _{TA}	1.19	0.6	4	4.2	1 – 0.5	1 – 0.26
1:0.5 Ag ₈₀ /Au _h	1.19	0.9	4	4.1	1 – 0.5	1 – 0.40
1:0.5 Ag _{TA} /Au _h	1.19	0.9	4	4.2	1 – 0.5	1 – 0.39
1:0.5 Ag ₈₀ /Au ₈₀	1.19	1.0	4	3.9	1 – 0.5	1 – 0.47
1:0.5 Ag _{TA} /Au ₈₀	1.19	1.0	4	3.9	1 – 0.5	1 – 0.47
1:0.5 Au-Ag ₈₀ cop _{DPU}	1.19	1.0	4	4.0	1 – 0.5	1 – 0.46
1:0.5 Au-Ag ₈₀ cop _{DPN}	1.19	1.0	4	1.8	1 – 0.5	1 – 1.01

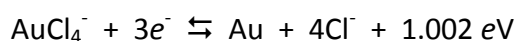
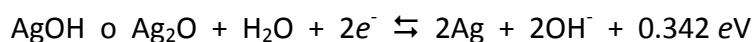
4.1.2 Catalizadores sintetizados por DP secuencial (Ag/Au y Au/Ag)

En los catalizadores sintetizados por DP secuencial se observan diferencias en la cantidad de Ag depositada de acuerdo a las variaciones realizadas en el procedimiento de síntesis de los materiales. En los catalizadores Ag/Au (plata depositada sobre el oro), para la relación molar Au-Ag de 1:0.5 la cantidad de Ag en solución va del 76 al 84%, mientras que en la relación 1:1 se obtuvieron valores semejantes, de 75 a 84%, a excepción de la muestra 1:1 Ag₈₀/Au_h con un rendimiento del 71%. En los catalizadores Au/Ag, para la relación molar Au-Ag de 1:0.5 el porcentaje de Ag es del 46 al 50%, mientras que en la relación 1:1 es del 67 al 75%. Los rendimientos de plata de los catalizadores Ag/Au están ligeramente por debajo de las cargas obtenidas en los catalizadores monometálicos (Ag₈₀ y Ag_{TA}), mientras que los catalizadores Au/Ag presentan una mayor tendencia a perder Ag durante el proceso de síntesis, lo cual podría ser causado por la formación de AgCl, dado que el precursor del oro es el HAuCl₄. Con esto podemos concluir que el orden de depósito de los metales afecta de manera directa la cantidad de metal depositado, obteniendo un mayor rendimiento de plata cuando el primer metal depositado es el oro y el segundo es la plata.

Los altos rendimientos de Ag observados en los catalizadores Ag/Au pueden ocurrir debido a lo siguiente: la especie de Au que se encuentra sobre el TiO₂ después del procedimiento de lavado o secado (a 80°C) es Au³⁺ [6, 12], sin embargo, podría ocurrir una transferencia electrónica del soporte TiO₂ a las partículas de oro, cargándolas negativamente, ya que cuando realizamos el depósito de la plata via DPNaOH, el pH de la solución se encuentra a ~8.5, lo que implica una carga negativa sobre el soporte (TiO₂⁻). De este modo, la interacción existente entre la especie de Ag en solución (Ag⁺) y las especies de Au cargadas negativamente podría ser fuerte, de modo que los cationes Ag⁺ que no interactuaron, formaron el precipitado AgOH en la solución, el cual fue eliminado a través de los lavados al disminuir el pH. Wang y cols. [62] sintetizaron nanopartículas bimetalicas Au-Ag/SiO₂ mediante adsorción iónica, depositando primero el oro y después la plata, por medio de un estudio DFT encontraron que la superficie del oro quedaba

cargada negativamente de un modo ligero (AuCl_4^-), permitiendo la adsorción de los cationes Ag^+ en la superficie del oro mediante interacciones electrostáticas.

Por otro lado, en los catalizadores Au/Ag, la plata depositada es menor que en las muestras Ag/Au, como se mencionó anteriormente. Un análisis XANES realizado por Zanella y cols. [57], quienes prepararon partículas bimetalicas Au-Ag/ TiO_2 vía DP, en el que el primer metal depositado fue la Ag y el segundo el Au, reveló que la plata se encuentra en un estado de oxidación Ag^0 después del secado a 80°C , posteriormente, tras depositar el oro mediante DPU, la especie resultante, después de realizar el secado a 80°C , era AgCl. Esto indica que las especies de plata depositadas inicialmente sobre el TiO_2 habían reaccionado, al menos parcialmente, con los iones cloruro, los cuales fueron introducidos durante el depósito del oro, debido a que el precursor utilizado fue el HAuCl_4 . La reacción entre Ag^+ y Cl^- , dando como producto AgCl ha sido reportado frecuentemente en otras investigaciones relacionadas con la síntesis de partículas Au-Ag soportadas [60-61]. Sin embargo, para que se lleve a cabo la formación de AgCl, se requiere que la plata metálica depositada sobre la titania sea re-oxidada antes de depositar el oro. Zanella y cols. [57] proponen que de acuerdo a los siguientes potenciales redox [93]:



el potencial redox del par Au^{3+}/Au es mayor que el par Ag^+/Ag ; como consecuencia, el precursor del oro es capaz de oxidar a la plata metálica.

De acuerdo a los datos obtenidos por el análisis elemental, el contenido de metal de los catalizadores, tanto el oro como la plata, no depende de la fase (húmeda o seca) sobre la cual se precipita el segundo metal (para los materiales sintetizados mediante DP secuencial), ya que se observan valores muy similares. A los catalizadores 1:1 $\text{Au}_{80}/\text{Ag}_{\text{TA} \text{ ó } 80}$ les corresponde de 1.6 a 1.8% p/p de Au, mientras que a los 1:0.5 la carga de oro va de

0.55 a 0.6% p/p. Los catalizadores 1:1 Ag/Au presentan de 1.7 a 2% p/p de Ag, y la relación de 1:0.5 tienen cargas de Ag 0.9 a 1% p/p.

4.1.3 Coprecipitación DPU y DPNaOH

Los resultados obtenidos para las muestras sintetizadas mediante coprecipitación por DPU muestran un rendimiento del 100% para ambos metales en el catalizador 1:1 Au-Ag cop_{DPU}, mientras que la relación molar Au-Ag de 1:0.5 fueron de 84% para la plata y 100% para el oro. Podemos observar que una pequeña parte de plata no fue depositada, lo cual es comprensible dado que a pH's bajos la superficie del TiO₂ está cargada positivamente, a causa de su punto isoeléctrico (PZC_{TiO₂}~6), lo que provoca la repulsión con la especie Ag⁺ en solución, mientras que las especies de oro (AuCl₄⁻ y/o [AuCl₃(OH)]⁻ [37]) interactuaron con el soporte limitando los sitios de adsorción del TiO₂ al incrementar el valor del pH, dado que el AgOH precipita a un pH>7.

Finalmente, en los catalizadores preparados por co-precipitación vía DPNaOH se muestra una cantidad de plata depositada equivalente al 75% de la plata en solución para la relación molar 1:1 y de 84% para la relación 1:0.5. Dichos rendimientos están ligeramente por debajo de los catalizadores monometálicos de plata. Por otro lado, el rendimiento del oro en estos catalizadores es de 65% para el catalizador 1:1 Au-Ag cop_{DPN} y de 45% para el de relación molar 1:0.5. Se ha comprobado que con el método DPNaOH se observa una carga de oro mucho menor con respecto a la carga teórica, ya que la cantidad de grupos OH⁻ es menor a un pH de 8 que al pH correspondiente al punto isoeléctrico del TiO₂, limitando el número de sitios de adsorción en la superficie del soporte, lo cual justificaría el bajo contenido de oro [6]. Otra explicación puede ser que ocurriera una interacción entre la superficie del TiO₂, cargado negativamente (pH~8.5), y los iones Ag⁺, dejando pocos sitios disponibles para la adsorción de los iones AuCl(OH)₃⁻ (especie del oro a ese pH [94]). También puede existir la presencia del precipitado AgCl (y

no Ag_2O) sobre el TiO_2 , producto de la interacción entre los iones Ag^+ y Cl^- , provenientes del precursor del HAuCl_4^- , depositándose en la superficie del TiO_2 . Este precipitado puede formarse al adicionar plata a una solución que contenga una alta concentración de Cl^- y una baja concentración de OH^- , ya que la solubilidad del AgCl es menor que la del Ag_2O (1.6:200). El Ag_2O se formará hasta que la concentración de iones OH^- exceda el valor del $K_{ps} = 10^{-7.71}$ del Ag_2O .

4.2 Pruebas de Actividad Catalítica

Los catalizadores monometálicos de Au y Ag y bimetálicos Au-Ag fueron sometidos a la reacción de oxidación de CO para conocer su desempeño en dicha reacción. El tratamiento térmico de activación se realizó a 550°C por dos horas con hidrógeno. El gas de tratamiento térmico y la temperatura de activación fueron seleccionados de acuerdo a trabajos previos [57-59] que presentan el perfil de temperatura óptima de catalizadores bimetálicos Au-Ag/ TiO_2 y Au-Ag/MCM tratados en hidrógeno, mostrando que la temperatura óptima corresponde a 550°C . Las gráficas de porcentaje conversión de CO en función de la temperatura de los catalizadores bimetálicos Au-Ag/ TiO_2 se muestran de la Fig. 4.2.1 a la 4.2.5, los cuales incluyen las muestras monometálicas de oro y plata para comparación.

4.2.1 Catalizadores monometálicos Au_{80} Ag_{80} y Ag_{TA}

Los perfiles de conversión de CO en función de la temperatura de los catalizadores monometálicos se presentan en la Fig. 4.2.1, donde se puede observar que el catalizador Au_{80} muestra una alta actividad catalítica a bajas temperaturas, donde la conversión de CO es de 81% a 0°C , la cual se mantiene casi constante hasta temperatura ambiente (25°C) y alcanzando el 100% de conversión a 200°C . Por su parte los catalizadores monometálicos de plata, Ag_{80} y Ag_{TA} , son inactivos a bajas temperaturas en la oxidación de CO, mostrando actividad en el intervalo de temperatura de $\sim 60^\circ\text{C}$ hasta 300°C donde alcanzan el 100% de conversión de CO.

4.2.2 Catalizadores Au/Ag DP secuencial

Las gráficas de conversión para estos catalizadores se encuentran en las Figs. 4.2.1 y 4.2.2 para la relación molar 1:1 y 1:0.5 respectivamente. De manera general se puede observar que los catalizadores 1:1 Au/Ag presentan mayor actividad catalítica a bajas temperaturas, mostrando una conversión de CO de 60-75 % a 0°C y 75-90% a 25°C, en comparación con los catalizadores 1:0.5 Au/Ag, cuya conversión es de 30 y 75% a 0°C y de 62 y 80% a 25°C, aunque todos alcanzan la conversión completa de CO alrededor de 200°C (temperaturas aproximadas).

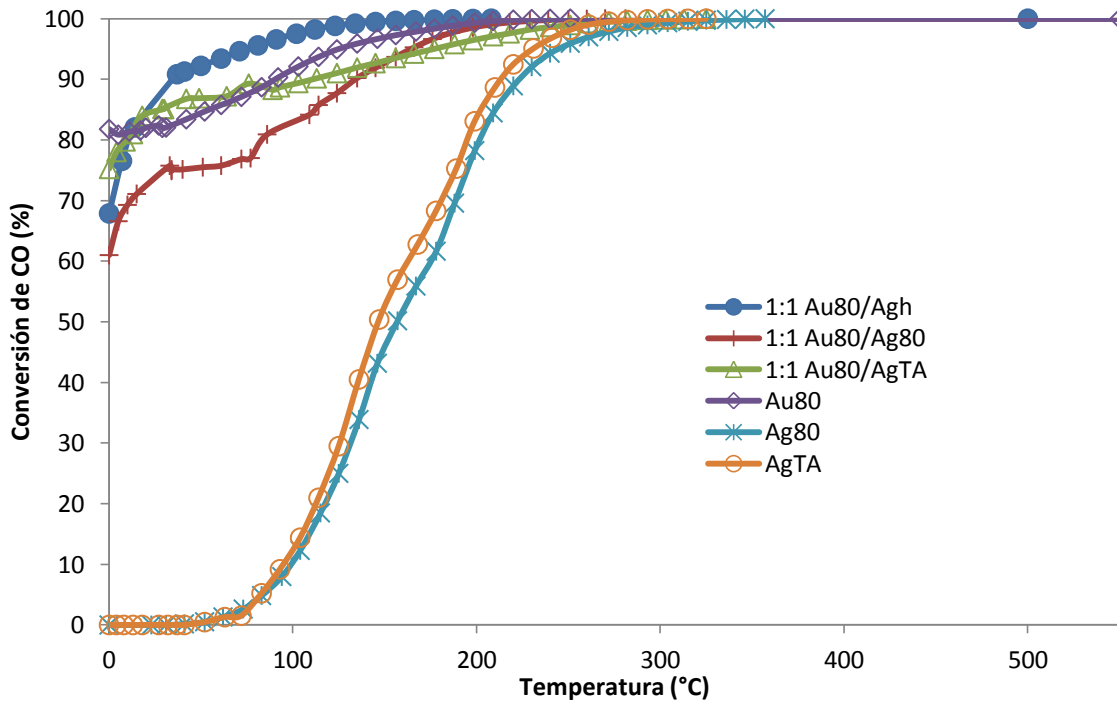


Fig. 4.2.1 Porcentaje de conversión de CO vs. Temperatura de los catalizadores monometálicos de Au y Ag y de los catalizadores bimetálicos Au/Ag con relación molar 1:1.

Los catalizadores Au/Ag exhiben una actividad catalítica muy cercana a la de Au₈₀ (82% de conversión de 0-25°C) o menor, a excepción de la muestra 1:1 Au₈₀/Ag_h, que presenta un ligero efecto sinérgico aumentando la actividad del catalizador. También se puede observar el efecto de la interacción entre las partículas Au-Ag en todos los catalizadores Au/Ag ya que presentan una mayor actividad que los catalizadores

monometálicos Ag_{80} y Ag_{TA} . Además, los catalizadores $1:0.5 Au_{80}/Ag_{80}$ y $1:0.5 Au_{80}/Ag_{TA}$ tienen el mismo comportamiento en el rango de $0-25^{\circ}C$, posiblemente como consecuencia de que tienen una relación molar real idéntica ($1:0.26$), de este modo podemos inferir que la forma de secado de la plata no afecta en la oxidación de CO en esta zona de temperaturas, aunque sus equivalentes con relación molar $1:1$ no presentan este patrón de comportamiento.

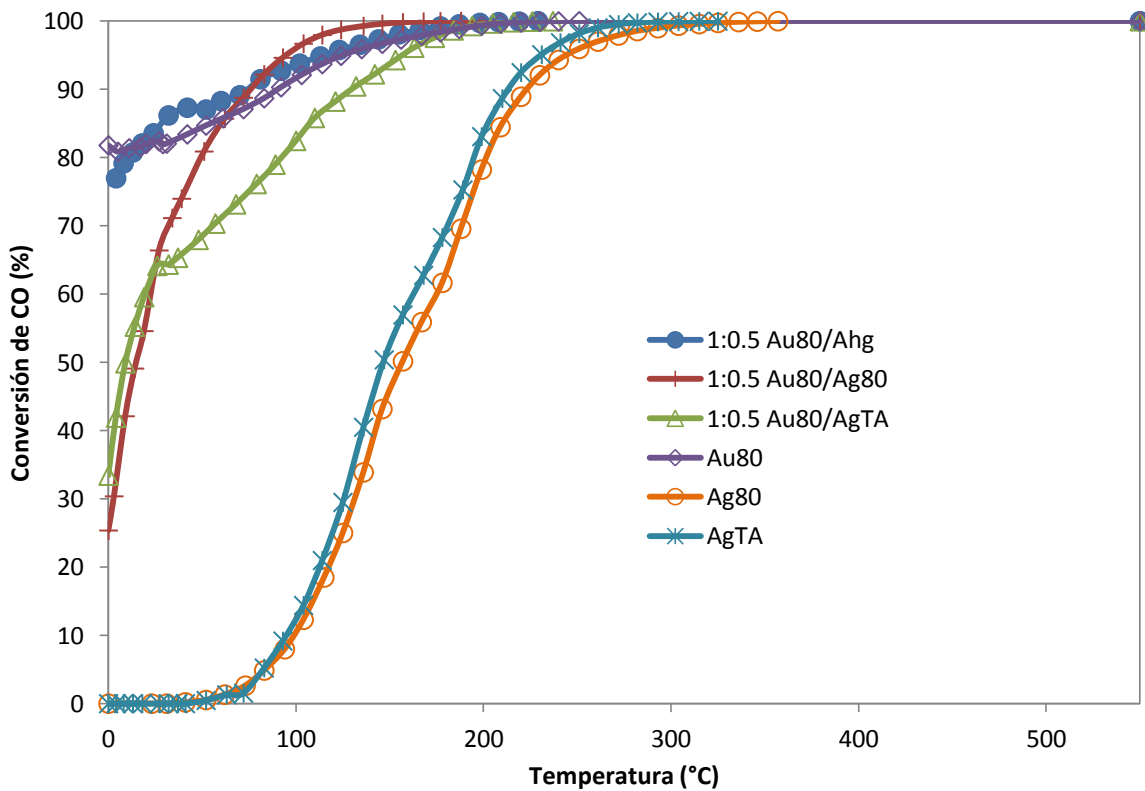


Fig. 4.2.2 Porcentaje de conversión de CO vs. Temperatura de los catalizadores monometálicos de Au y Ag y de los catalizadores bimetálicos Au/Ag con relación molar $1:0.5$.

4.2.3 Catalizadores Ag/Au DP secuencial

En las Figs. 4.2.3 y 4.2.4 se encuentran las curvas de conversión de CO en función de la temperatura de reacción de los catalizadores Ag/Au sintetizados por DP secuencial, con relación molar $1:1$ y $1:0.5$ respectivamente. Estas dos series de catalizadores ($1:1$ y $1:0.5$) presentan un comportamiento similar con respecto a la forma del perfil de conversión de

CO. En la muestra 1:0.5 $\text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_h$ (relación molar real de 1:0.39) se observa un fuerte efecto sinérgico en la oxidación de CO con una conversión de 98% en el rango de 0-80°C; mientras que los catalizadores 1:1 $\text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_h$, 1:0.5 $\text{Ag}_{80}/\text{Au}_h$ y 1:0.5 $\text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_{80}$ (relación molar real de 1:0.89, 1:0.4 y 1:0.47, respectivamente) presentan este efecto sinérgico de manera más moderada, con una conversión de CO entre 78-82% a 0°C y de 90-95% a 25°C, alcanzando la conversión completa alrededor de 200°C. El resto de los catalizadores presentan una actividad catalítica cercana a la muestra monometálica Au_{80} , a excepción de 1:0.5 $\text{Ag}_{80}/\text{Au}_{80}$ (1-0.47) cuyo desempeño catalítico se encuentra entre el de los catalizadores monometálicos de oro y plata.

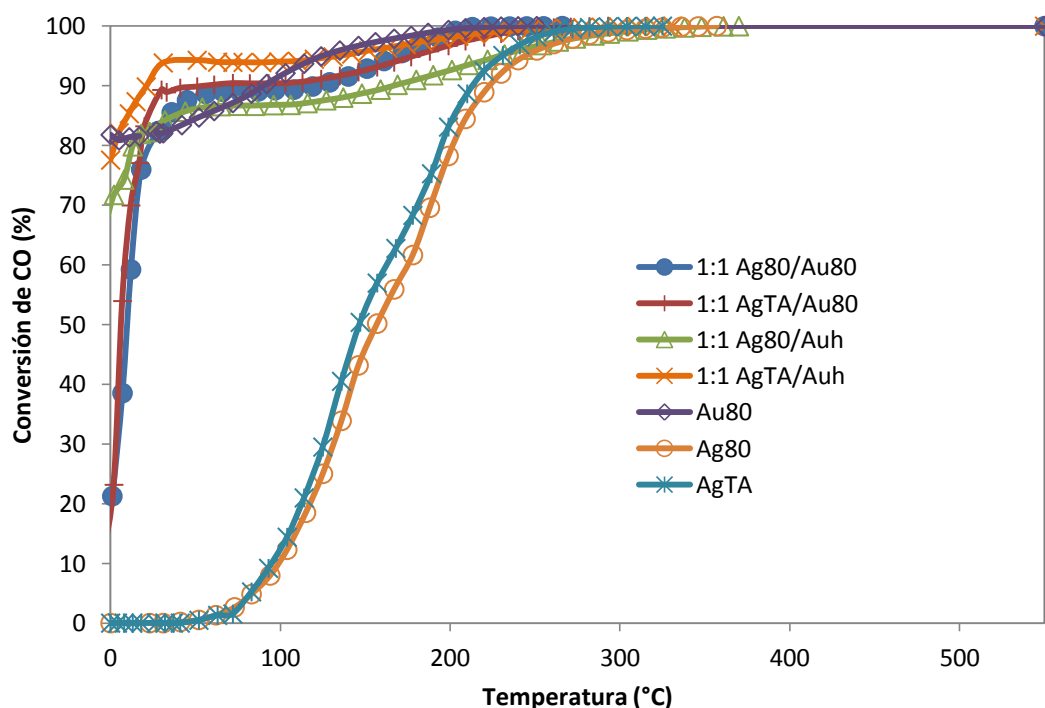


Fig. 4.2.3 Porcentaje de conversión de CO vs. Temperatura de los catalizadores monometálicos de Au y Ag y de los catalizadores bimetalógicos Ag/Au con relación molar 1:1.

Por otro lado, de acuerdo con la Fig. 4.2.3, los catalizadores 1:1 Ag/Au presentan un comportamiento muy similar, lo cual puede ser resultado de sus relaciones molares reales muy cercanas (de 1:0.76 a 1:0.89). Particularmente, la actividad catalítica de las muestras 1:1 $\text{Ag}_{80}/\text{Au}_{80}$ y 1:1 $\text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_{80}$ son idénticas (1:0.84 y 1:0.89), lo cual sugiere que, en este orden de depósito de metales y esta relación molar, la forma de secado de la plata

no influye en la actividad catalítica. Además, a 0°C, los catalizadores 1:1 Ag₈₀/Au₈₀ y 1:1 Ag_{TA}/Au₈₀ son menos activos que 1:1 Ag₈₀/Au_h y 1:1 Ag_{TA}/Au_h exhibiendo una conversión de CO cercana al 20%. El 100% de conversión se alcanza aproximadamente a 250°C.

En la Fig. 4.2.4, donde se aprecian las curvas de actividad catalítica de las muestras 1:0.5 Ag/Au (relación molar real de 1:0.39 a 1:0.47), se observa que la conversión completa de CO se alcanza a una menor temperatura (~200°C), y presentan, de manera general, una mayor actividad catalítica al hacer la comparación con los catalizadores equivalentes, con relación molar 1:1, lo cual está acorde con diversas publicaciones [57, 59] en los que se ha encontrado que la relación óptima Au-Ag para la oxidación de CO es cerca de 1:0.33 y 1:0.37 nm. Adicionalmente, las muestras 1:0.5 Ag_{TA}/Au₈₀ y 1:0.5 Ag₈₀/Au_h presentan un comportamiento casi idéntico, aunque sus relaciones molares son diferentes, de 1:0.47 y 1:0.40 respectivamente.

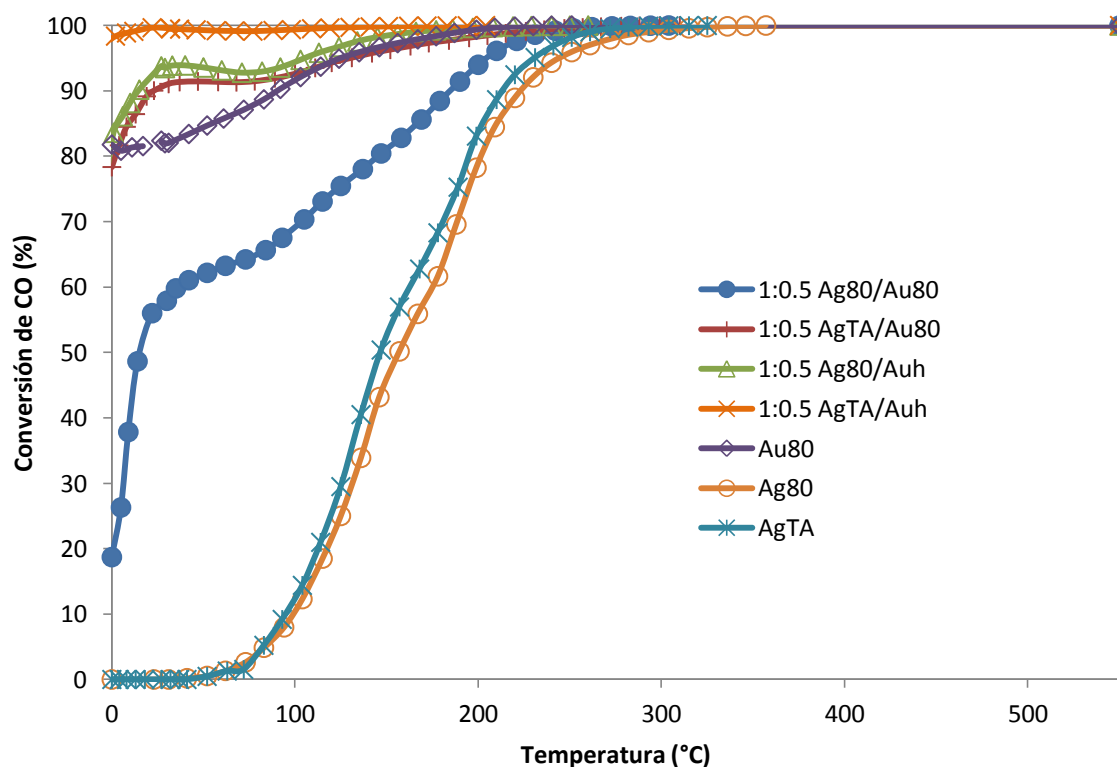


Fig. 4.2.4 Porcentaje de conversión de CO vs. Temperatura de los catalizadores monometálicos de Au y Ag y de los catalizadores bimetálicos Ag/Au con relación molar 1:0.5.

4.2.4 Catalizadores Au-Ag cop

La Fig. 4.2.5 muestra los perfiles de conversión en función de la temperatura de los catalizadores bimetálicos Au-Ag/TiO₂ sintetizados vía coprecipitación por DPU y DPN, para las relaciones molares Au-Ag de 1:1 y 1:0.5. Se incluyen las muestras monometálicas de oro y plata para comparación.

Los catalizadores 1:1 Au-Ag cop_{DPN}, 1:0.5 Au-Ag cop_{DPN} y 1:1 Au-Ag cop_{DPU} presentan una menor actividad catalítica que la muestra monometálica Au₈₀, con una conversión prácticamente nula a 0°C en los dos primeros catalizadores y de 20% en el segundo. A temperatura ambiente (25°C), el porcentaje de CO se incrementa a ~10% para los dos primeros mientras que la conversión del segundo es alrededor del 60%. Sin embargo, esta actividad es mayor que los catalizadores monometálicos de plata (Ag₈₀ y Ag_{TA}), mostrando el efecto que causa la adición de un segundo metal, formando el sistema bimetálico Au-Ag. Cabe mencionar que las relaciones molares reales para estos catalizadores bimetálicos Au-Ag son de 1:1.26, 1:1.01 y 1:1.07 correspondientemente.

Por otro lado, el catalizador 1:0.5 Au-Ag cop_{DPU} exhibe el mejor comportamiento catalítico, aunque a 0°C su actividad fue menor comparado con Au₈₀ (65% vs. 81%), posteriormente la actividad se incrementa hasta el 88% a 25°C mientras que en Au₈₀ es de 82%, y finalmente el 100% de conversión lo alcanza a 180°C aproximadamente. La relación molar real Au-Ag de este catalizador es 1:0.46, la cual es muy parecida a la de algunos de los catalizadores más activos Ag/Au (1:0.39 a 1:0.47) presentados en este trabajo.

Los catalizadores Au-Ag cop_{DPN}, para ambas relaciones molares, muestran un comportamiento muy similar en la zona de 0-50°C, y la forma del perfil de conversión se asemeja a la de los catalizadores Ag/Au. En contraste, los catalizadores Au-Ag cop_{DPU} presentan una forma semejante a los catalizadores Au/Ag.

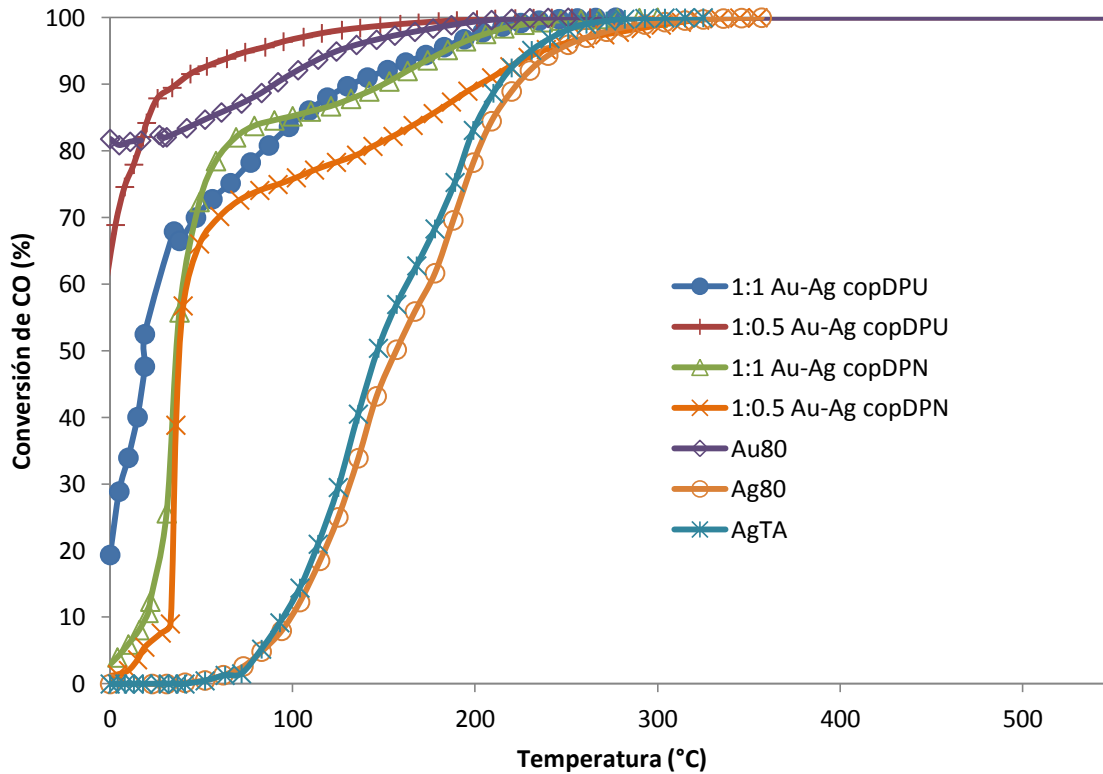


Fig. 4.2.5 Porcentaje de conversión de CO vs. Temperatura de los catalizadores monometálicos de Au y Ag y de los catalizadores bimetalógicos Au-Ag cop con relaciones molares 1:1 y 1:0.5

La adición de la plata a los catalizadores Au-Ag/TiO₂ resulta en algunos casos benéfica, ya que el método de preparación influye directamente en la cantidad de metal depositado, ya sea oro o plata, modificando la relación molar real entre ambos metales, lo cual se ve reflejado en los perfiles de conversión de CO. De manera general, los mejores resultados de actividad catalítica se encontraron en aquellos catalizadores que presentan una relación molar real Au-Ag entre 1:0.39 y 1:0.47 y aquellos donde se depositó primero el oro seguido de la plata (Ag/Au). También se comprobó que el método de secado no influye en los resultados de actividad catalítica, pero el depositar el segundo metal sobre la fase húmeda del primer metal presenta, de manera general, un mejor desempeño catalítico.

4.3 Pruebas de desactivación

Para determinar la estabilidad de los catalizadores bimetálicos Au-Ag/TiO₂, algunos de ellos fueron seleccionados para someterlos a pruebas de desactivación en la reacción de oxidación de CO, las cuales se realizaron a una temperatura cercana a la ambiente (30°C), con las mismas condiciones de flujo de gases que en las pruebas de actividad catalítica. Los catalizadores fueron tratados previamente bajo un flujo de hidrógeno a 550°C por 2 horas. En dicha prueba se analizó la conversión de CO en función del tiempo por 24 horas, mostrado en la Fig. 4.3.1. Los catalizadores seleccionados fueron aquellos que presentaron una mayor, media y baja actividad catalítica (Ag_{TA}/Au_h, 1:0.5 Au₈₀/Ag_h y 1:0.5 Au-Ag cop_{DPN} respectivamente).

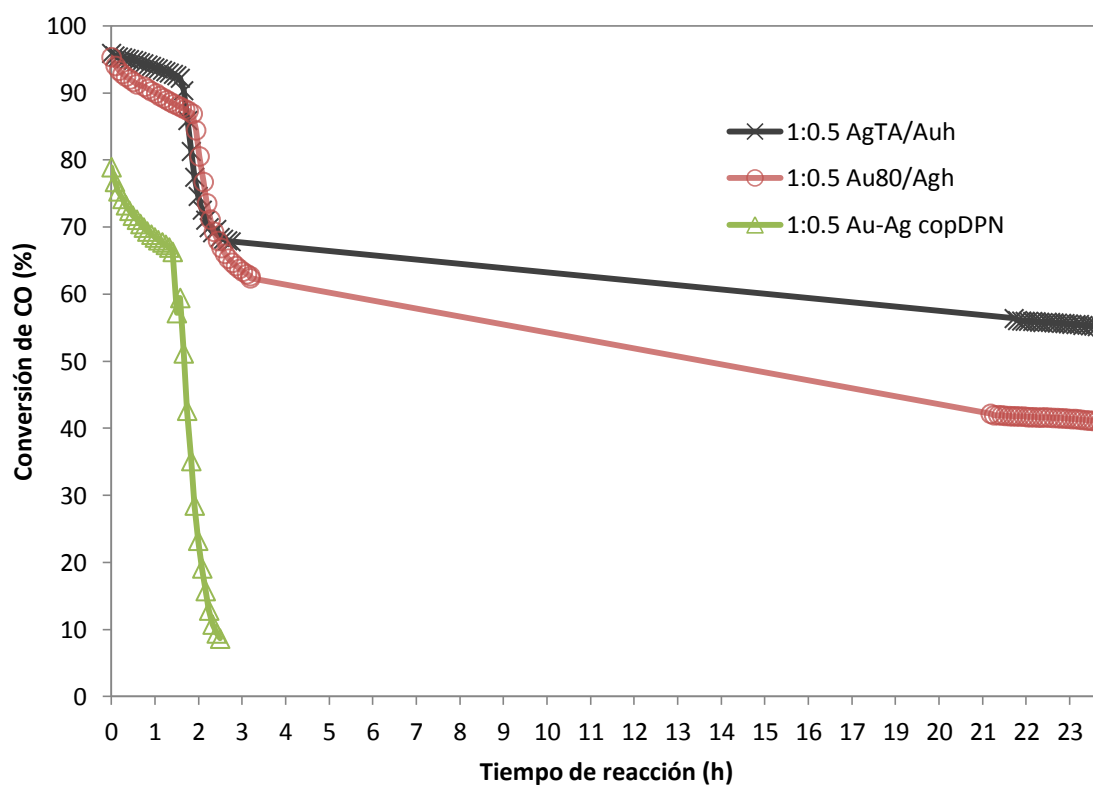


Fig. 4.3.1 Perfiles de desactivación para los catalizadores bimetálicos Au-Ag/TiO₂ seleccionados.

Los catalizadores 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h y 1:0.5 Au₈₀/Ag_h presentan una moderada desactivación durante el transcurso de las tres primeras horas, la cual inicia con una

conversión de CO cercana al 95% y transcurrido ese tiempo, el porcentaje de conversión disminuye a 68 y 65% respectivamente. Posterior a ese tiempo, el catalizador 1:0,5 $\text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_{\text{h}}$ presenta una menor pendiente de desactivación, logrando estabilizarse a las 22 horas, con una conversión de CO de 55%, mientras que la muestra 1:0.5 $\text{Au}_{80}/\text{Ag}_{\text{h}}$ exhibe una pendiente más pronunciada, con una conversión de CO de 42% a la hora 22. Por otro lado, el catalizador 1:0.5 $\text{Au-Ag cop}_{\text{DPN}}$ presenta una caída drástica durante las primeras horas, iniciando con una conversión de 80% y terminando en 10% al cabo de tres horas.

Se han realizado pruebas de estabilidad hacia la oxidación de CO a sistemas bimetalicos $\text{Au-Ag}/\text{TiO}_2$ activados en H_2 a 550°C [57], donde se muestra que el catalizador de referencia Au/TiO_2 presenta una pendiente de desactivación continua (40% de conversión de CO a la hora 24), mientras que los catalizadores bimetalicos $\text{Au-Ag}/\text{TiO}_2$ con relación molar Au-Ag de 1:0.66 y 1:15 se estabilizan después de 2-3 horas de haber iniciado la reacción, aumentando la conversión de CO a 65 y 60%, donde se tenía una conversión inicial de 50 y 40% respectivamente. Por su parte, Wang. y cols. [58-59, 61-62], sintetizaron catalizadores bimetalicos Au-Ag sobre diferentes soportes, como MCM-41 y SiO_2 obteniendo altas actividades catalíticas en la oxidación de CO a temperatura ambiente, encontrando un aumento en ésta durante las primeras horas de reacción. Este fenómeno se atribuye a la restructuración de las partículas sobre la superficie enriquecida con uno de los metales, en presencia de la mezcla reaccionante. Esto puede ser provocado por la alta exotermicidad de la reacción de oxidación de CO, lo cual podría inducir el incremento en la temperatura de las partículas, causando su restructuración.

El emplear un soporte no reducible para los catalizadores Au-Ag y encontrar actividades catalíticas similares con un tamaño de partícula de 3.4 nm [62], es indicativo que la reacción tiene lugar sobre las partículas metálicas, donde el oxígeno puede ser activado sobre los átomos superficiales de plata, por lo que el soporte no se encuentra involucrado en la reacción, como en el caso de los catalizadores monometálicos Au/TiO_2 .

4.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se empleó para determinar de manera cualitativa la dispersión de los metales contenidos en los catalizadores sintetizados, tanto monometálicos como bimetalicos. Para este análisis los catalizadores fueron previamente tratados térmicamente a una temperatura de 550°C en flujo de hidrógeno por dos horas.

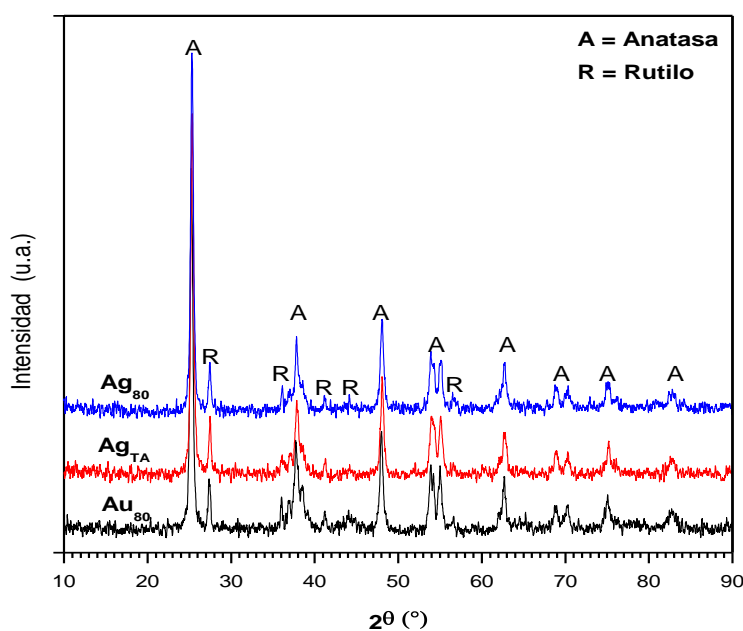


Fig. 4.4.1 Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores monometálicos de oro y plata.

La Figura 4.4.1 muestra el patrón de difracción de rayos X de los catalizadores monometálicos, en el que únicamente se observan picos correspondientes a las fases cristalográficas anatasa y rutilo, lo cual es de esperarse dado que el soporte empleado (TiO₂ Degussa) contiene 75% de anatasa mientras que el porcentaje restante le corresponde al rutilo.

Los difractogramas de los catalizadores bimetalicos sintetizados mediante DP secuencial se encuentran en las Figuras 4.4.2 y 4.4.3. En éste también se observan

únicamente reflexiones características de la anatasa y el rutilo, al igual que los catalizadores sintetizados vía coprecipitación, en la Figura 4.4.4.

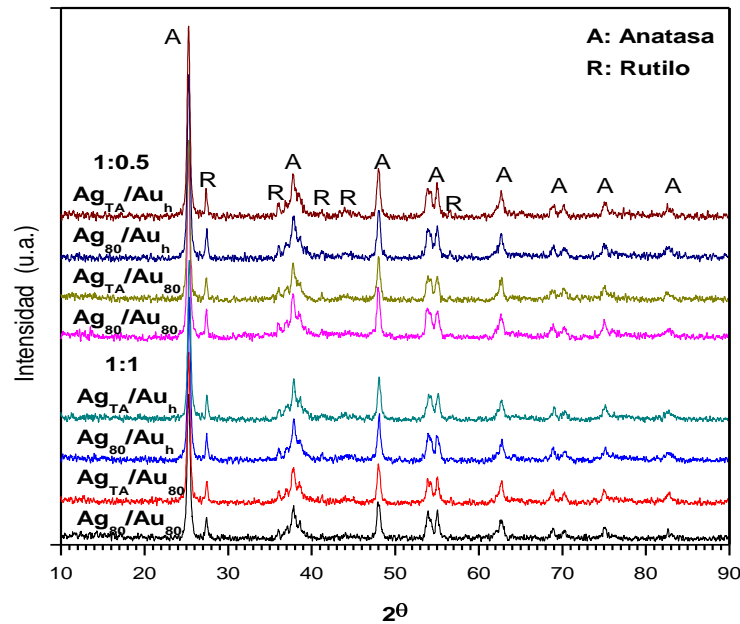


Fig. 4.4.2 Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores bimetalicos Ag/Au DP secuencial, para las relaciones molares Au-Ag de 1:0.5 y 1:1.

La ausencia de reflexiones características del oro y la plata en los difractogramas, ya sea en su forma oxidada o reducida, sugiere que los metales se encuentran bien dispersos sobre el soporte y con un tamaño de partícula pequeño, debido a que esta técnica no permite la detección de cristales con tamaño nanométrico. Por otro lado, el análisis elemental realizado por EDS provee evidencia de la existencia de los metales Au y/o Ag en los catalizadores sintetizados, según sea el caso, confirmando la alta dispersión de éstos sobre el soporte.

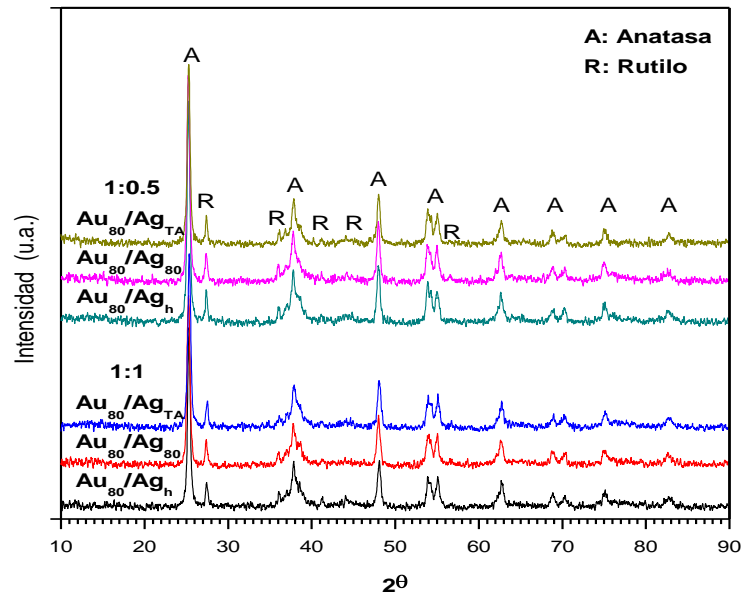


Fig. 4.4.3 Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores bimetalicos Au/Ag DP secuencial, para las relaciones molares Au-Ag de 1:0.5 y 1:1.

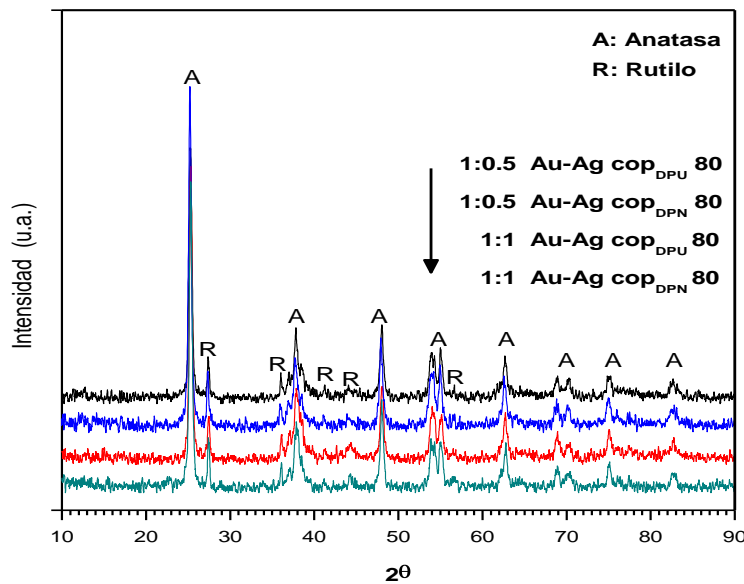


Fig. 4.4.4 Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores bimetalicos Ag-Au sintetizados mediante coprecipitación DPU y DPN, para las relaciones molares Au-Ag de 1:0.5 y 1:1

4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La caracterización TEM mediante la técnica de contraste Z se realizó a algunos de los catalizadores bimetálicos, incluyendo a la muestra monometálica de oro (Au₈₀) para determinar el tamaño promedio (\bar{d}) de las nanopartículas (Tabla 4.5.1), así como la distribución de tamaños (σ) de las partículas de metal (Fig. 4.5.2). El análisis se realizó a los catalizadores tratados térmicamente a 550°C con hidrógeno por 2 horas. Para lo cual se emplearon las ecuaciones 7 y 8:

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (7)$$

$$\sigma = \left[\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{\sum n_i} \right]^{1/2} \quad (8)$$

Donde:

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

σ = Desviación estándar (nm).

d_i = Diámetro promedio de cada partícula (nm).

n_i = Número de partículas con diámetro d_i .

Los catalizadores fueron seleccionados con base en su comportamiento frente a la reacción de oxidación de CO, eligiendo aquellos que mostraron tener una mayor, media y menor actividad catalítica a temperatura ambiente (~25°C).

También se realizó un análisis elemental (EDS) de imágenes de contraste Z (Tabla 4.5.2) con el fin de comprobar la existencia de los dos metales, (Au y Ag) en los catalizadores bimetálicos Au-Ag/TiO₂ seleccionados.

La Fig. 4.5.1 muestra imágenes representativas de contraste Z del catalizador monometálico Au₈₀ y los catalizadores bimetálicos Au-Ag/TiO₂ seleccionados. A partir de

estas imágenes se realizó el conteo de partículas para poder determinar el tamaño promedio de partícula, reportado en la Tabla 4.5.1, el cual oscila entre 4 y 5 nm. El catalizador monometálico Au₈₀ tiene un tamaño de 4.3 nm. No se realizó análisis TEM a los catalizadores monometálicos de Ag ya que el contraste que presentan con el TiO₂ es muy bajo, sin embargo, se han reportado tamaños de partícula de Ag/TiO₂ de 9 nm [57], 7.3 nm [96] y de 2.4 nm [95], y de 11.9 nm para plata soportada sobre sílica mesoporosa [61]. En los catalizadores bimetálicos Au-Ag no se observa ningún patrón en el tamaño de partícula, lo que indica que éste es independiente del método de preparación, del orden de depósito de los metales y también del método de secado tanto del primer como del segundo metal depositado; y a su vez, de la composición elemental de las nanopartículas. Es decir, las muestras preparadas por DP secuencial Au/Ag presentan tamaños de partícula entre 4.1 y 4.5 nm, mientras que Ag/Au está en el rango de 4-5 nm, al igual que la muestra 1:0.5 Au-Ag cop_{DPN} (4.9 nm). Los catalizadores con relación molar 1:1 presentan un tamaño de 4.0-4.5 nm y los de relación 1:0.5 se encuentran entre 4.1 y 5 nm. Estos tamaños son ligeramente mayores que los reportados por Zanella y cols. [57], el cual es de 3.9 nm para la temperatura de tratamiento térmico con hidrógeno a 550°C (sintetizados por el método DP secuencial), lo cual es justificable ya que ellos reportan que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico se incrementa el tamaño de partícula. También Wang y cols. han obtenido tamaños de partícula de 4-6 nm para Au-Ag/MCM [61] después de calcinar las muestras a 550°C por 6 h.

Tabla 4.5.1 Tamaño promedio de las partículas de oro de algunos catalizadores bimetálicos Au-Ag/TiO₂, incluido el catalizador de referencia Au/TiO₂ (Au₈₀).

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)	Desv. Estándar (nm)	Actividad catalítica
A) Au ₈₀	4.3	0.18	Referencia
B) 1:1 Ag _{TA} /Au _h	4.0	0.19	Alta
C) 1:1 Au ₈₀ /Ag ₈₀	4.5	0.20	Media
D) 1:0.5 Ag _{TA} /Au _h	5.0	0.18	Alta
E) 1:0.5 Ag ₈₀ /Au _h	4.6	0.66	Alta
F) 1:0.5 Ag ₈₀ /Au ₈₀	4.3	0.23	Baja
G) 1:0.5 Au ₈₀ /Ag ₈₀	4.1	0.17	Media
H) 1:0.5 Au-Ag cop _{DPN}	4.9	0.39	Baja

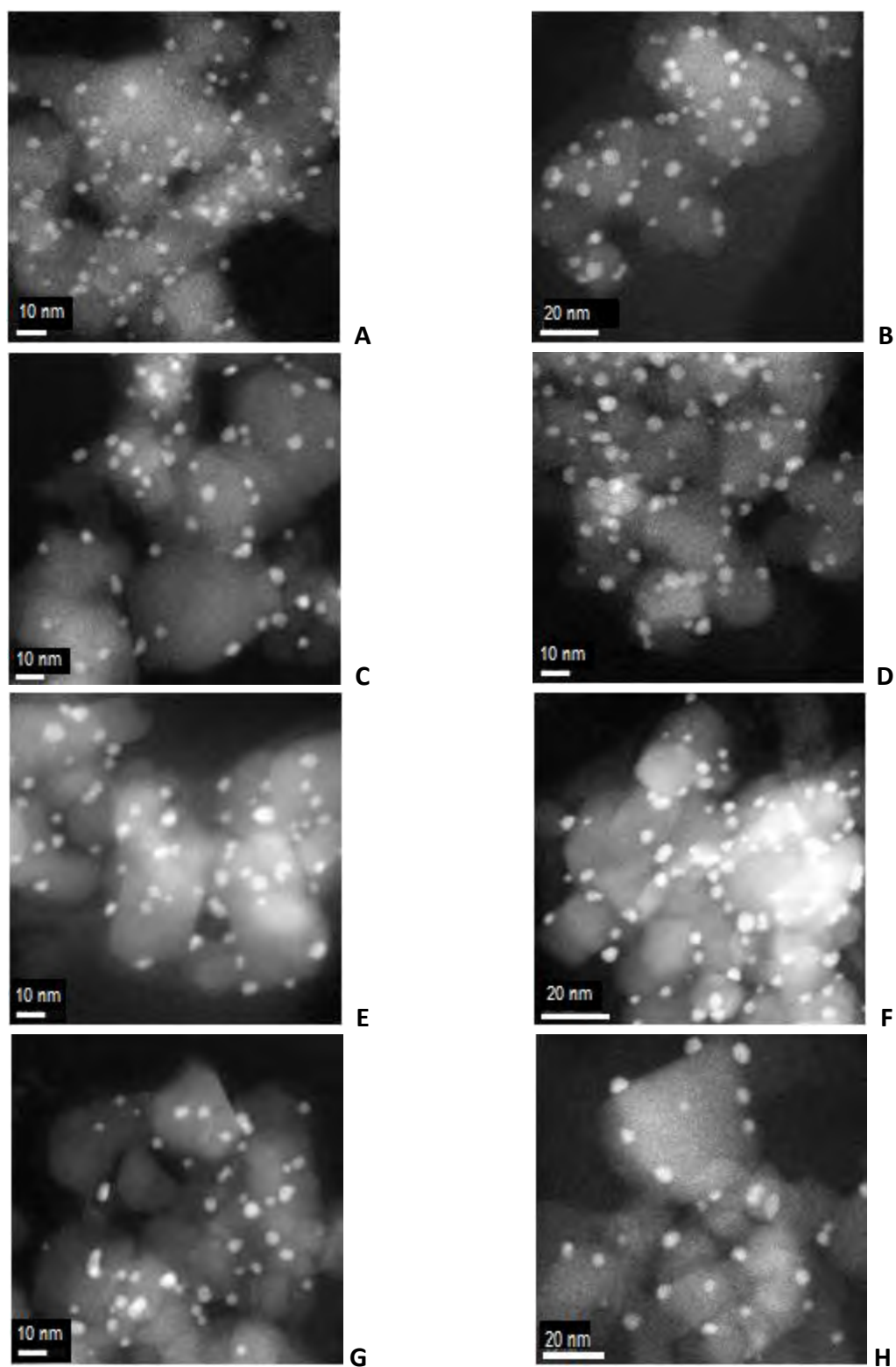


Fig. 4.5.1 Imágenes de contraste Z (HAADF) de los catalizadores A) Au_{80} , B) 1:1 $\text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_{\text{h}}$, C) 1:1 $\text{Au}_{80}/\text{Ag}_{80}$, D) 1:0.5 $\text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_{\text{h}}$, E) 1:0.5 $\text{Ag}_{80}/\text{Au}_{\text{h}}$, F) 1:0.5 $\text{Ag}_{80}/\text{Au}_{80}$, G) 1:0.5 $\text{Au}_{80}/\text{Ag}_{80}$ y H) 1:0.5 Au-Ag cop_{DPN} .

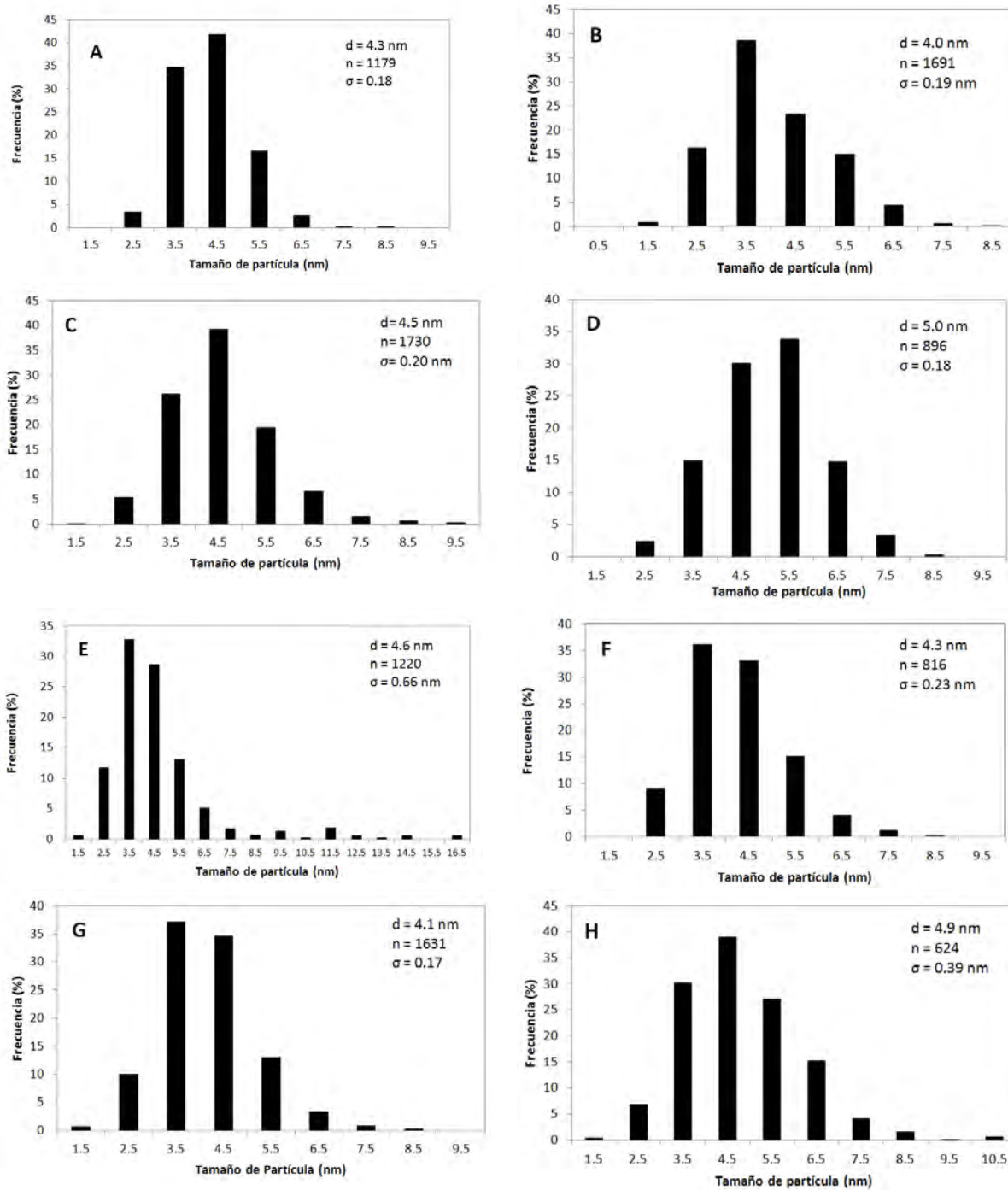
La distribución de tamaños de las partículas bimetalicas de los catalizadores Au-Ag/TiO₂ analizados por TEM se encuentra entre 1.5 y 8.5 nm, de acuerdo a los histogramas de distribución de tamaños en la Fig. 4.5.2, incluyendo al catalizador monometálico de oro (Au₈₀), sin embargo se observan un bajo porcentaje de frecuencia de tamaños de partícula entre 9.5 a 16.5 nm en la muestra 1:0.5 Ag₈₀/Au_h, y de 9.5 y 10.5 nm en 1:0.5 Au-Ag cop_{DPN}, con las desviaciones estándar mayores, de 0.66 y 0.39 nm, en comparación de los otros catalizadores bimetalicos, cuya desviación estándar está entre 0.17 y 0.23 nm.

Los resultados del análisis elemental (EDS) realizados en algunas de las partículas de los catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂ se reportan en la Tabla 4.5.2, donde se exhibe el porcentaje en peso de los metales Au y Ag, y a partir de estos datos se calculó la relación molar Au-Ag, también mostrada en la Tabla 4.5.2.

Tabla 4.5.2 Porcentaje en peso de Au y Ag de las partículas analizadas por EDS, en la imagen de contraste Z, para los catalizadores seleccionados.

Catalizador	No. de EDS	%p/p Au	%p/p Ag	Relación molar Au-Ag
1:0.5 Ag ₈₀ /Au ₈₀	1	9.76	7.57	1:1.4
	2	15.64	12.96	1:1.5
	3	4.9	2.52	1:0.9
	4	4.03	0.58	1:0.3
	5	7.86	0	1:0
1:0.5 Ag ₈₀ /Au _h	1	14.53	4.47	1:0.6
	2	20.56	8.07	1:0.7
	3	8.77	1.95	1:0.4
	4	7.02	5.25	1:1.4
	5	12.35	0	1:0
	6	13.13	0	1:0
1:1 Au ₈₀ /Ag ₈₀	1	9.34	5.20	1:1
	2	17.16	1.48	1:0.2
	3	8.44	2.42	1:0.5
	4	7.85	4.47	1:1
1:0.5 Au ₈₀ /Ag ₈₀	1	30.23	0	1:0
	2	16.66	2.93	1:0.3
1:1 Ag _{TA} /Au _h	1	7.17	0	1:0
	2	12.49	19.65	1:2.87

Nota: El resto del porcentaje corresponde a Ti y O.



d = diámetro promedio de partícula.

n = número de partículas contadas.

σ = desviación estándar.

Fig. 4.5.2 Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores A) Au_{80} , B) 1:1 $\text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_{\text{h}}$, C) 1:1 $\text{Au}_{80}/\text{Ag}_{80}$, D) 1:0.5 $\text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_{\text{h}}$, E) 1:0.5 $\text{Ag}_{80}/\text{Au}_{\text{h}}$, F) 1:0.5 $\text{Ag}_{80}/\text{Au}_{80}$, G) 1:0.5 $\text{Au}_{80}/\text{Ag}_{80}$ y H) 1:0.5 $\text{Au-Ag cop}_{\text{DPN}}$.

De acuerdo con los resultados EDS (Tabla 4.5.2), se encontró que efectivamente, aparte de contar con titanio y oxígeno en su composición elemental, la mayoría de las partículas analizadas contienen oro y plata, a excepción de las muestras 1:0.5 Ag₈₀/Au₈₀, 1:0.5 Ag₈₀/Au_h y 1:0.5 Au₈₀/Ag₈₀ que muestran partículas con exclusivo contenido de oro. Además, las relaciones molares Au-Ag calculadas a partir de los porcentajes en peso de la Tabla 4.5.2 presentan una amplia variación, por ejemplo, la relación molar Au-Ag oscila entre 1:1.4 a 1:0 en los catalizadores 1:0.5 Ag₈₀/Au₈₀ y 1:0.5 Ag₈₀/Au_h, mientras que en los catalizadores 1:1 Au₈₀/Ag₈₀ y 1:0.5 Au₈₀/Ag₈₀ la variación es de 1:1 a 1:0.2 y de 1:0.3 a 1:0, respectivamente. Estos resultados no son concluyentes dado que este análisis se realizó sólo a algunas de las partículas soportadas, por lo que la única información que nos proporcionan es de la existencia de ambos metales en ellas, y de acuerdo a los resultados UV-Vis y TPR, que se presentan más adelante, podemos afirmar que los átomos de Au y Ag interactúan en forma de aleación.

De acuerdo a los tamaños de partícula reportados en la Tabla 4.5.1, podemos afirmar que éste no influye en la actividad catalítica en la oxidación de CO, ya que los catalizadores que mostraron la más alta actividad (1:1 Ag_{TA}/Au_h, 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h y 1:0.5 Ag₈₀/Au_h) presentaron tamaños de partícula de 4.0, 5.0 y 4.6 nm respectivamente, mientras que los catalizadores con menor actividad catalítica (1:1 Au₈₀/Ag₈₀, 1:0.5 Au₈₀/Ag₈₀, 1:0.5 Ag₈₀/Au₈₀ y 1:0.5 Au-Ag cop_{DPN}) mostraron tamaños de 4.5, 4.1, 4.3 y 4.9 nm respectivamente. Estos resultados, al compararlos con el catalizador de referencia Au₈₀, el cual mostró un tamaño de partícula de 4.3 nm, nos lleva a concluir que el tamaño de partícula no influye en los sistemas bimetálicos Au-Ag/TiO₂ en la reacción de oxidación de CO, sino más bien dependerá de los cambios en la relación molar de los dos metales en la superficie, o bien al cambio en el estado de oxidación de alguno de ellos, como se verá más adelante (Sección 4.6). Wang y cols. [59] reportaron previamente que la reducción en Au-Ag/MCM-41 a 550°C daba la actividad catalítica más alta en la oxidación de CO a temperatura ambiente, con tamaños de partícula de 20-50 nm. Ellos propusieron que la plata juega un papel importante en la activación del oxígeno, ya que éste puede ser activado sobre los sitios de Ag en las partículas bimetálicas Au-Ag, mientras que el CO se

adsorbe en los sitios del Au, por lo que el tamaño de partícula no es un factor crítico, como en el caso de los catalizadores monometálicos de oro.

4.6 Espectroscopia UV-Vis

La caracterización de las muestras mediante espectroscopia UV-Vis se realizó para analizar cualitativamente el tipo de interacción que existe entre los átomos de los metales presentes en la fase activa (oro y plata).

Los espectros de absorción de los catalizadores monometálicos reducidos a 550°C se encuentran en la Fig. 4.6.1 y los máximos de la plasmones de superficie se presentan en la Tabla 4.6.1. La banda de absorción para el catalizador de oro se sitúa a 553 nm, que es característica para las nanopartículas de oro sobre titania [12, 57, 96]. Por otro lado, los catalizadores de plata presentaron una banda de absorción más amplia que para el catalizador de oro, que pudo ser ocasionado por la oxidación de la plata superficial al interaccionar con el aire, haciendo difícil la localización exacta del plasmón característico, el cual se sitúa a ~522 nm (Tabla 4.6.1). Este valor está muy alejado de diversas publicaciones (405 nm para Ag/MCM) [61-62]. Sin embargo, se han relacionado bandas de absorción a 450 nm y 480 nm para Ag⁰ en sistemas empleando como sustrato al TiO₂ [57, 96]. Además, podemos observar un pequeño hombro a la altura de 420 nm, que también puede ser atribuido a la presencia de plata metálica [97-98].

Tabla 4.6.1 Máximos en las bandas de absorción de los espectros UV-Vis de los catalizadores monometálicos de Au y Ag.

Catalizador	Banda de absorción (nm)
Au ₈₀	553
Ag ₈₀	522
Ag _{TA}	521

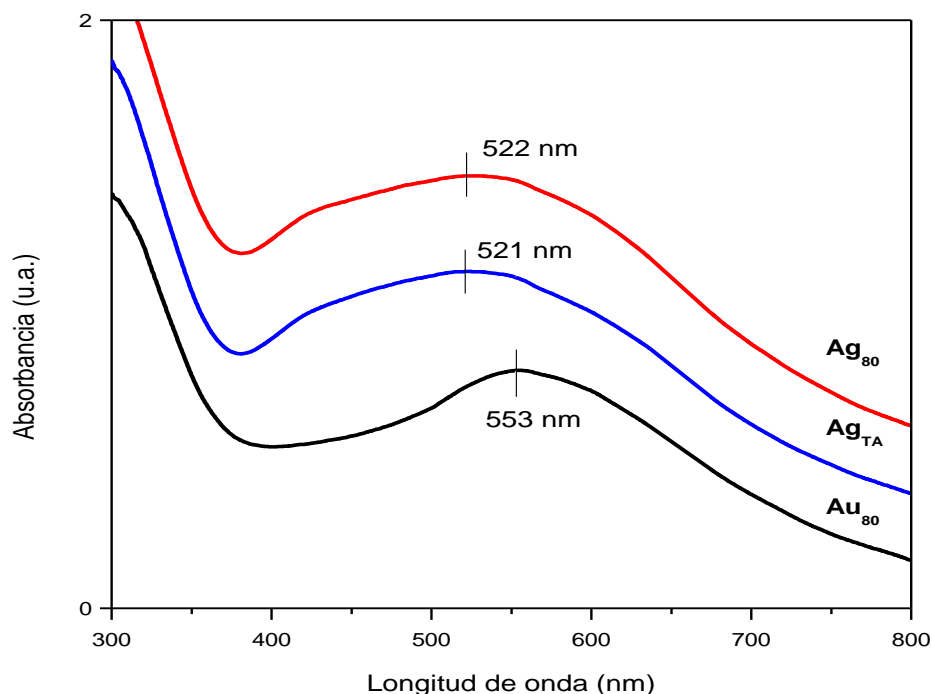


Fig 4.6.1 Espectros UV-Vis de los catalizadores monometálicos de Au y Ag.

Los espectros UV-Vis de los catalizadores bimetalicos se encuentran en las Figs. 4.6.2 y 4.6.3 para la relación molar Au-Ag de 1:0.5, Figs. 4.6.4 y 4.6.5 para la relación molar 1:1 y en la Fig. 4.6.6 se presentan los catalizadores sintetizados vía coprecipitación para ambas relaciones molares. Estas figuras incluyen los espectros de los catalizadores monometálicos para comparación. La Tabla 4.6.2 presenta los máximos de las bandas de absorción de los catalizadores bimetalicos, para ambas relaciones molares (1:1 y 1:0.5), en los que se puede observar que todos los catalizadores bimetalicos Au-Ag presentan una única banda de absorción, lo que indica que los átomos de ambos metales interactúan en forma de aleación o solución sólida Au-Ag, que es consistente con los resultados TPR, como se verá más adelante. Los máximos de dichas bandas (Tabla 4.6.2) se localizan entre los plasmones de absorción de los catalizadores monometálicos de plata y oro, a 521 y 553 nm respectivamente, a excepción de la muestra 1:1 Ag_{TA}/Au_h , que presenta un máximo a 518 nm.

Los máximos de los plasmones de resonancia de los catalizadores Au-Ag con relación molar 1:0.5 (Figs. 4.6.2 y 4.6.3) se desplazan hacia mayores longitudes de onda debido al mayor porcentaje de oro en su composición química (Tabla 4.1.1), mientras que en los catalizadores con relación molar 1:1 (Figs. 4.6.4 y 4.6.5) se presenta un corrimiento de los máximos hacia el azul, debido a su mayor contenido de plata (Tabla 4.1.1). Estos resultados se encuentran acorde a diversas publicaciones que presentan espectros UV-Vis de catalizadores bimetalicos Au-Ag soportados, con diversas relaciones molares, mostrando que el máximo de la banda plasmónica se desplaza hacia menores longitudes de onda con el incremento del contenido de Ag [57, 59, 61]. Con ello se justificaría la muestra 1:1 Ag_{TA}/Au_h con una longitud de onda máxima a 518 nm.

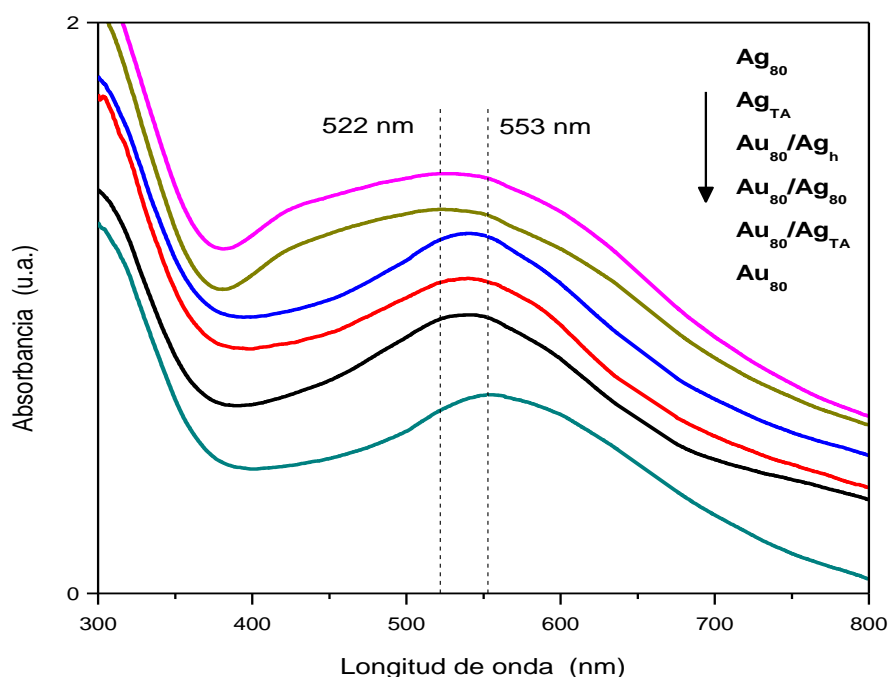


Fig 4.6.2 Espectros UV-Vis de los catalizadores bimetalicos Au/Ag con relación molar 1:0.5.

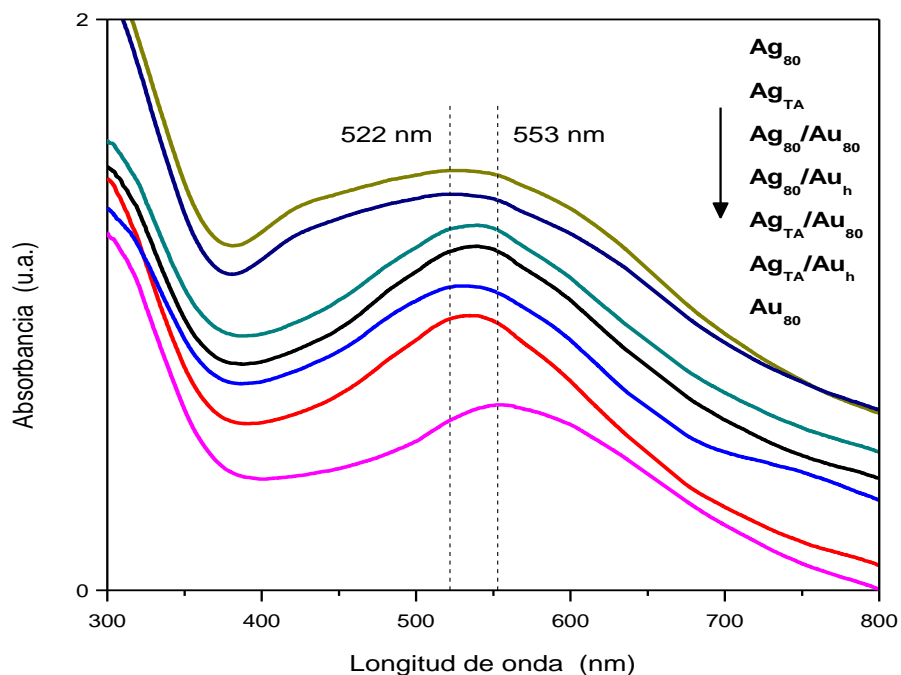


Fig 4.6.3 Espectros UV-Vis de los catalizadores bimetálicos Ag/Au con relación molar 1:0.5

Por otro lado, al analizar los máximos de las bandas de absorción de los catalizadores con respecto al orden de depósito de los metales (Tabla 4.6.1), se observa un ligero desplazamiento a menores longitudes de onda para los catalizadores Ag/Au comparado con los catalizadores Au/Ag, es decir, los catalizadores 1:1 Ag/Au exhiben máximos de absorción en un rango de 518-525 nm mientras que en los catalizadores 1:1 Au/Ag el máximo se presenta entre 525 y 527 nm. Análogamente, en las muestras 1:0.5 Ag/Au éste se sitúa de 535-539 nm, y en los catalizadores 1:0.5 Au/Ag va de 538-539 nm. Este fenómeno puede deberse a la posible formación de una estructura tipo núcleo-coraza, manteniendo el mayor porcentaje de oro en el centro (núcleo) y la plata, responsable de la disminución de la absorbancia en los espectros UV-Vis, se encontraría rodeando al núcleo (coraza). En un artículo publicado por Wang y cols. [62] se menciona la importancia de depositar al oro como primer metal, seguido de la plata, para lograr la estructura núcleo-coraza. Otra posibilidad es que el porcentaje de Ag en los catalizadores Ag/Au es mayor que en los catalizadores Au/Ag (Tabla 4.1.1).

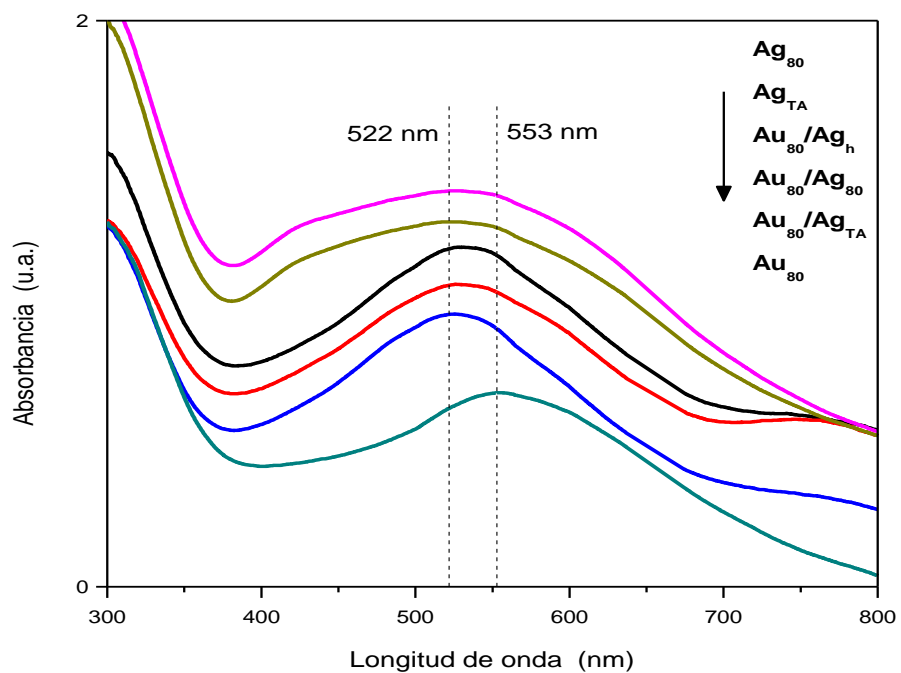


Fig 4.6.4 Espectros UV-Vis de los catalizadores bimetálicos Au/Ag con relación molar 1:1.

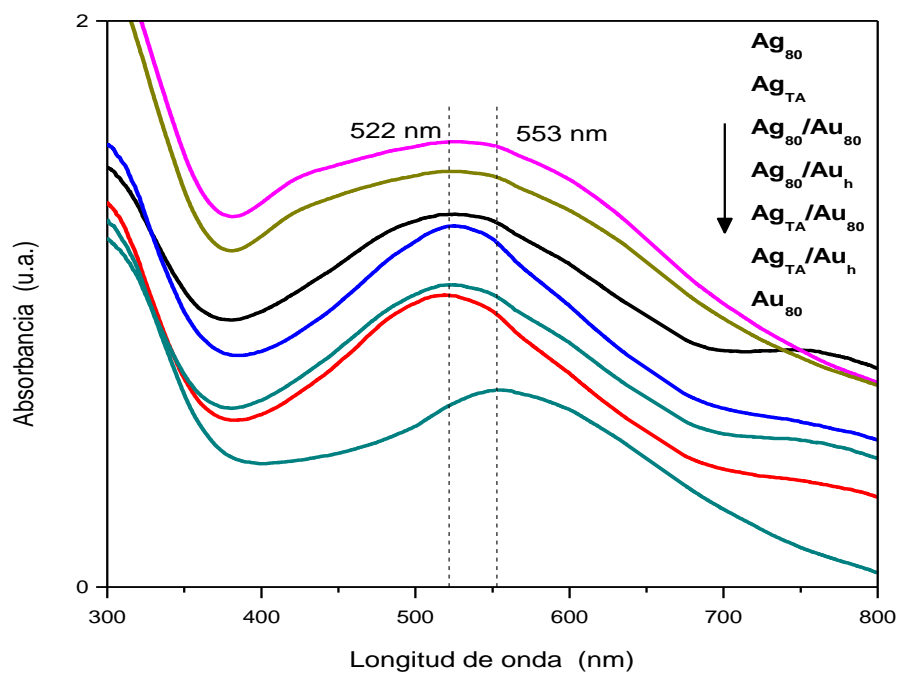


Fig 4.6.5 Espectros UV-Vis de los catalizadores bimetálicos Ag/Au con relación molar 1:1.

Los espectros de absorción UV-Vis de los catalizadores sintetizados mediante cop_{DPU} (Fig. 4.6.6) muestran un comportamiento similar al comparado con el análisis con respecto a la relación molar, donde los máximos de los plasmones de superficie se encuentran a 531 y 541 nm para las relaciones molares de 1:1 y 1:0.5, lo cual concuerda con la proporción de plata en cada uno de los catalizadores. Sin embargo, esto no se cumple en los catalizadores cop_{DPN} ya que presentan un máximo casi a la misma longitud de onda (519 y 520 nm para 1:1 y 1:0.5), esto se puede interpretar con la mayor cantidad de plata presente en el catalizador, de acuerdo a las relaciones molares reales Au-Ag de 1:1.26 en el catalizador 1:1 Au-Ag cop_{DPN} y 1:1.01 en la muestra 1:0.5 Au-Ag cop_{DPN} (Tabla 4.1.1).

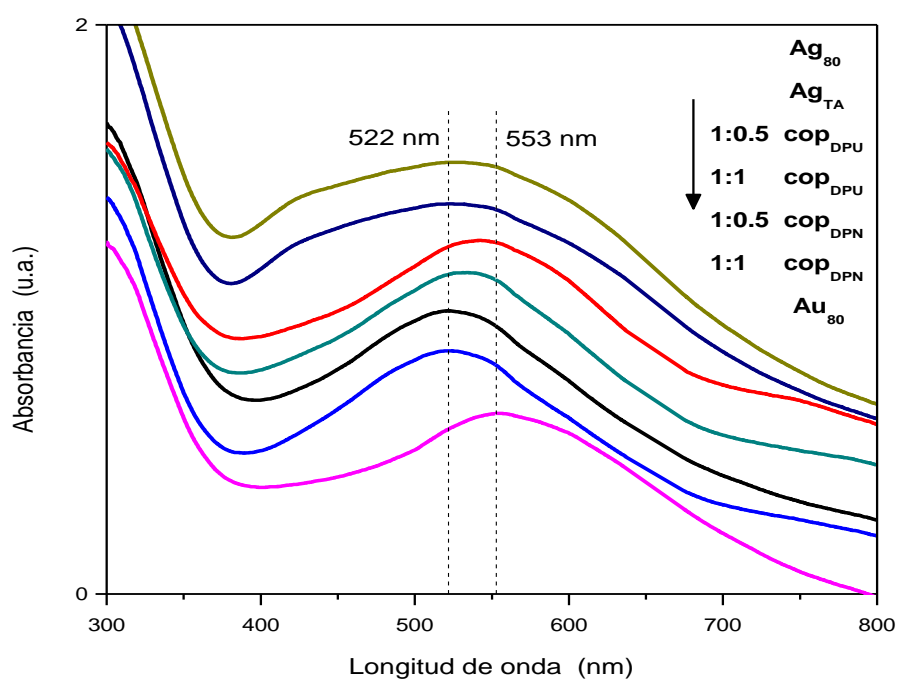


Fig. 4.6.6 Espectros UV-Vis de los catalizadores bimetalícos Au-Ag cop con ambas relaciones molares (1:0.5 y 1:1).

Esta explicación entra en contradicción para la muestra 1:1 cop_{DPU} con relación molar real Au-Ag de 1:1.07 (Tabla 4.1.1) cuyo máximo se esperaría alrededor de los 520 nm a causa de la ligera mayor cantidad de plata, pero se encuentra en 531 nm, lo que nos

lleva a pensar que el método de depósito de los metales, ya sea DPU o DPN, influye en la relación de átomos de Au y Ag en la superficie de las partículas bimetálicas y esto se ve reflejado en la posición de la banda de absorción. Esto también lo podemos generalizar para los catalizadores sintetizados mediante DP secuencial, al depositar el segundo metal, es decir, las muestras Au/Ag presentarán un ligero desplazamiento hacia mayores longitudes de onda debido a que el segundo metal depositado es el oro por DPU, mientras que los catalizadores Ag/Au presentarán un desplazamiento hacia el plasmón característico de la plata (hacia el azul), porque el segundo metal depositado fue la plata por DPN.

Tabla 4.6.2 Bandas de absorción de los espectros UV-Vis de los catalizadores bimetálicos Au-Ag para las relaciones molares de 1:1 y 1:0.5.

Catalizador	Banda de absorción (nm)	
	1:1	1:0.5
Au₈₀/Ag_h	527	538
Au₈₀/Ag₈₀	526	539
Au₈₀/Ag_{TA}	525	538
Ag₈₀/Au_h	525	538
Ag_{TA}/Au_h	518	535
Ag₈₀/Au₈₀	525	539
Ag_{TA}/Au₈₀	522	525
Au-Ag₈₀ cop_{DPU}	531	541
Au-Ag₈₀ cop_{DPN}	519	520

Por otro lado, Wang y cols. [81] en un estudio con catalizadores Au-Ag/MCM-41 muestran un desplazamiento de la banda de absorción hacia menores longitudes de onda en los espectros UV-Vis de los catalizadores bimetálicos al aumentar la temperatura de activación de las partículas. Proponen un enriquecimiento de plata en la superficie de las partículas bimetálicas Au-Ag a consecuencia de la alta temperatura de activación, incluso

cuando la carga de Ag es baja [61]. De igual manera, Zanella y cols. [57] concuerdan con los resultados publicados por Wang y cols. [61, 63], al sintetizar partículas bimetálicas Au-Ag/TiO₂ mediante DP secuencial; muestran que conforme se aumenta la temperatura de activación de los catalizadores Au-Ag/TiO₂, la cantidad de partículas con carácter bimetálico se incrementa. Sugieren que los metales depositados en el soporte de manera secuencial no interactúan entre sí hasta alcanzar una temperatura de activación lo suficientemente alta, lo cual favorece la formación de partículas bimetálicas debido a la movilidad del oro y la plata, de acuerdo a los resultados de EDS [57].

4.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Los perfiles TPR realizados a los catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Ag/TiO₂ se encuentran de la Fig. 4.7.1 a la 4.7.6, y en la Tabla 4.7.1 se reportan las temperaturas máximas de los picos de reducción de los catalizadores. En los perfiles TPR se observa un comportamiento general para las muestras Ag/Au, donde el pico de reducción aparece a menor temperatura que el pico de la muestra monometálica de oro (Au₈₀). En contraste, los catalizadores Au/Ag presentan un pico de reducción a temperaturas mayores en comparación con Au₈₀.

4.7.1 Catalizadores monometálicos

Los perfiles TPR para las muestras monometálicas se encuentran en la Fig. 4.7.1. En el catalizador Au₈₀ se presenta un pico con máximo a temperatura de 106°C, el cual se inicia a 80°C y termina a 140°C aproximadamente. Este pico se atribuye a la reducción de las especies de Au³⁺ de acuerdo a diversos estudios para el oro soportado sobre TiO₂ [6, 12]. En la Tabla 4.7.2 se presenta el consumo de hidrógeno para los metales reducidos, donde se observa que, para el catalizador de oro, éste es menor que el esperado de acuerdo a la carga real de Au, determinada por análisis elemental mediante EDS (58%). Este bajo rendimiento sugiere la reducción del Au (III) durante el procedimiento de síntesis y/o secado, ya que como se explicó anteriormente, los catalizadores a base de oro son sensibles a la luz y a las condiciones ambientales.

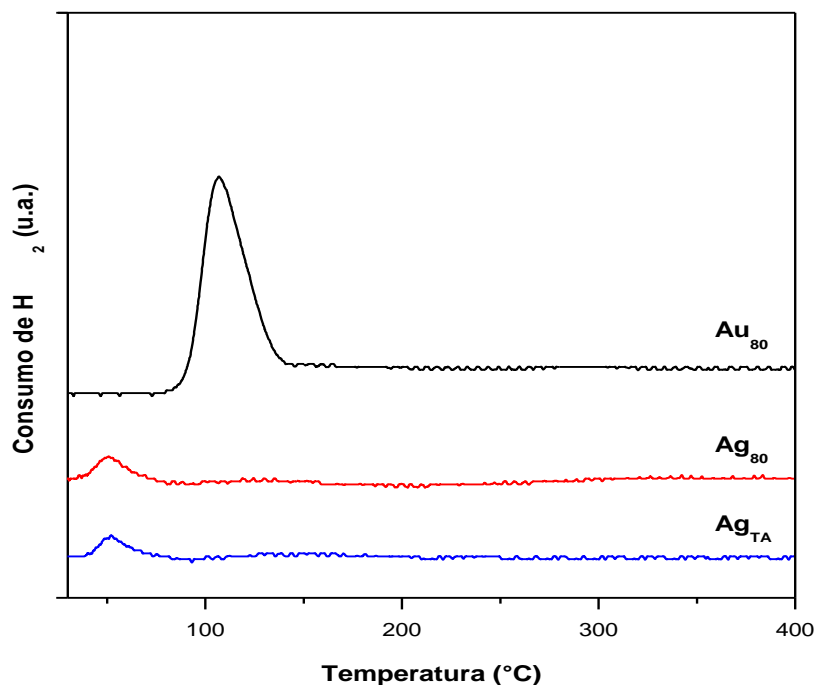


Fig. 4.7.1 Termogramas de TPR de los catalizadores monometálicos Au₈₀, Ag₈₀ y Ag_{TA}.

Por otro lado, algunos estudios muestran que la plata sobre TiO₂ se encuentra en estado de oxidación cerivalente al finalizar el secado de la muestra a 80°C [57], por lo que no se espera algún pico de reducción para la muestra Ag₈₀. Sin embargo, en la Fig. 4.7.1 aparece un pequeño pico a temperaturas de 51 y 53°C para las muestras Ag₈₀ y Ag_{TA} respectivamente, los cuales son equivalentes a un consumo de hidrógeno del 19 y 14% (Tabla 4.7.2) con respecto a la carga real de Ag, de acuerdo al análisis elemental realizado por EDS. Este pico pudo ser a causa de la reducción de la especie Ag⁺¹ ocasionada por la oxidación de la plata superficial del catalizador con el oxígeno o el sulfuro presente en el ambiente, o bien a que la Ag presente en los catalizadores después del secado no se encontraba completamente reducida.

Tabla 4.7.1 Temperaturas máximas de los perfiles TPR de los catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Ag/TiO₂ con relación molar 1:1 y 1:0.5.

Catalizador	T _{máx} de pico (°C)	
	1:1	1:0.5
Au ₈₀	106	
Ag ₈₀	51	
Ag _{TA}	53	
Relación molar Au-Ag	1:1	1:0.5
Au ₈₀ /Ag _h	123	132
Au ₈₀ /Ag ₈₀	120	120
Au ₈₀ /Ag _{TA}	132	124
Ag ₈₀ /Au _h	89	95
Ag _{TA} /Au _h	89	92
Ag ₈₀ /Au ₈₀	90	98
Ag _{TA} /Au ₈₀	89	92
Au-Ag ₈₀ cop _{DPU}	125	117
Au-Ag ₈₀ cop _{DPN}	90	80

4.7.2 Catalizadores bimetálicos Ag/Au

Las Figs. 4.7.2 y 4.7.3 presentan los resultados TPR para los catalizadores bimetálicos preparados por DP secuencial, para las relaciones molares Au:Ag de 1:1 y 1:0.5 respectivamente, en las que también se incluye el catalizador monometálico Au₈₀.

Los picos de reducción de las muestras con relación molar 1:1 son asimétricos, inician en 40°C, presentan el máximo a 89°C y finalizan a 120°C (temperaturas aproximadas). Este pico está asociado a la reducción de especies de Au³⁺ [57] y posiblemente a Ag⁺¹ ya que al depositar la plata por DPN, la especie que le corresponde a un pH de 8.5 es AgOH. Además, se detecta la presencia de un pequeño hombro a una temperatura aproximada de 70°C que puede ser causado por la temprana reducción de

Ag^{+1} en la superficie de las partículas bimetálicas, lo cual contrasta con las longitudes de onda menores detectadas en los espectros UV-Vis de estas muestras que sugieren una superficie cubierta con mayor cantidad de Ag que Au.

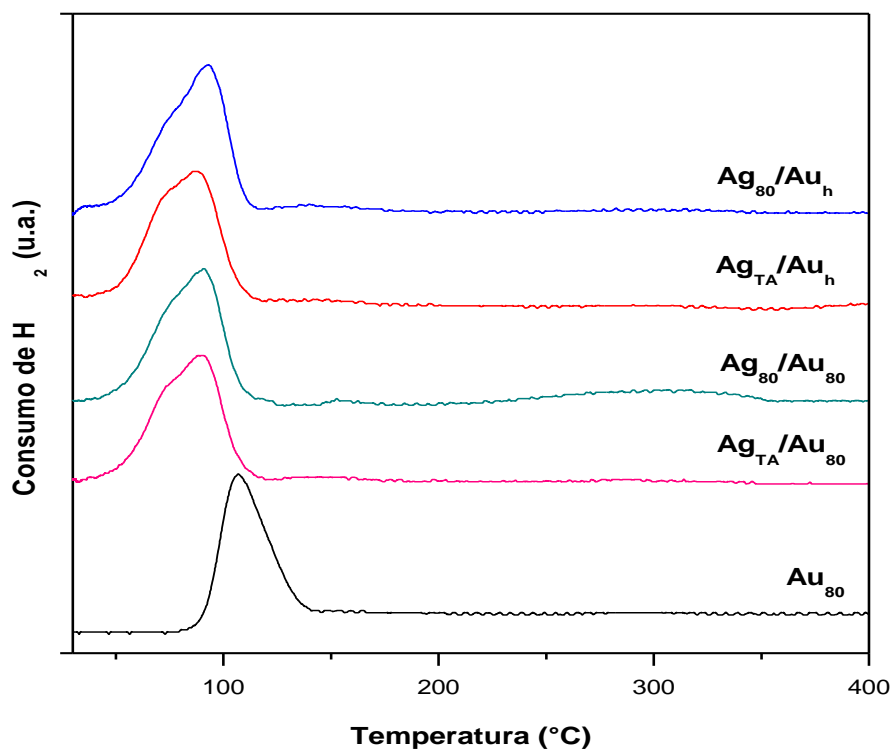


Fig. 4.7.2 Termogramas de TPR de los catalizadores bimetálicos Ag/Au con relación molar de 1:1.

Los termogramas de TPR de los catalizadores con relación molar 1:0.5 (Fig. 4.7.3) también presentan picos asimétricos, pero en menor grado que las muestras de relación 1:1, posiblemente por el menor contenido de plata. El catalizador $\text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_h$ es el único que presenta un pequeño hombro a $\sim 75^{\circ}\text{C}$, atribuible a la presencia de Ag^{+1} , como se mencionó anteriormente. Los picos de consumo de hidrógeno inician alrededor de los 50°C y finalizan aproximadamente a 120°C . Los máximos de los picos de reducción son ligeramente mayores que en las muestras con relación 1:1, y se sitúan en el rango de 92 - 98°C (Tabla 4.4.1), mismos que se atribuyen a la reducción de las especies $\text{Au}(\text{III})$ [57] y posiblemente $\text{Ag}(\text{I})$, como se mencionó en el párrafo anterior.

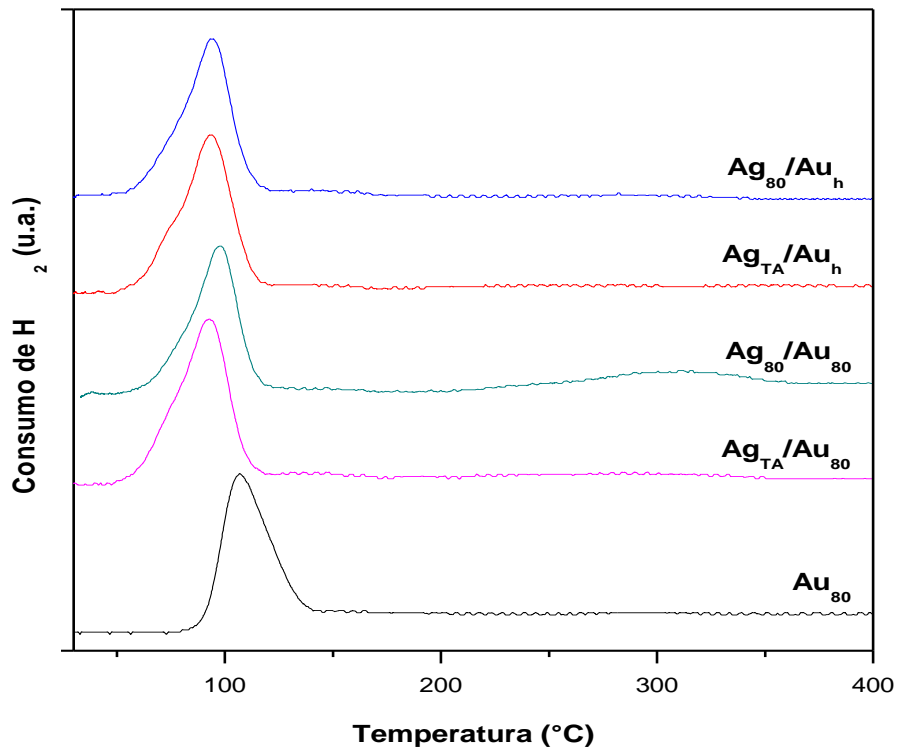


Fig. 4.7.3 Termogramas de TPR de los catalizadores bimetalicos Ag/Au con relación molar de 1:0.5.

El hecho de que la reducción de las partículas bimetalicas Au-Ag/TiO₂ ocurre a temperaturas menores que en Au/TiO₂ ya se había observado por Zanella y cols. [57], de acuerdo con un estudio XANES, la reducción del oro inicia a 40°C y termina a 100°C, mientras que la plata inicia este proceso a 60°C y finaliza a 150°C, por lo que sugieren que, al comparar con sus resultados de TPR, los perfiles TPR de los catalizadores Au-Ag/TiO₂ pueden ser interpretados como una combinación de la reducción de ambos metales precursores, a causa de la interacción que existe entre ellos (Au y Ag).

4.7.3 Catalizadores bimetálicos Au/Ag

Los perfiles de reducción de los catalizadores bimetálicos Au/Ag se presentan en las Figs. 4.7.4 y 4.7.5, con relaciones molares de 1:1 y 1:0.5 respectivamente. Estos picos de reducción presentan mayor semejanza para ambas relaciones molares, en comparación con las muestras Ag/Au, por lo que se describirán de manera conjunta.

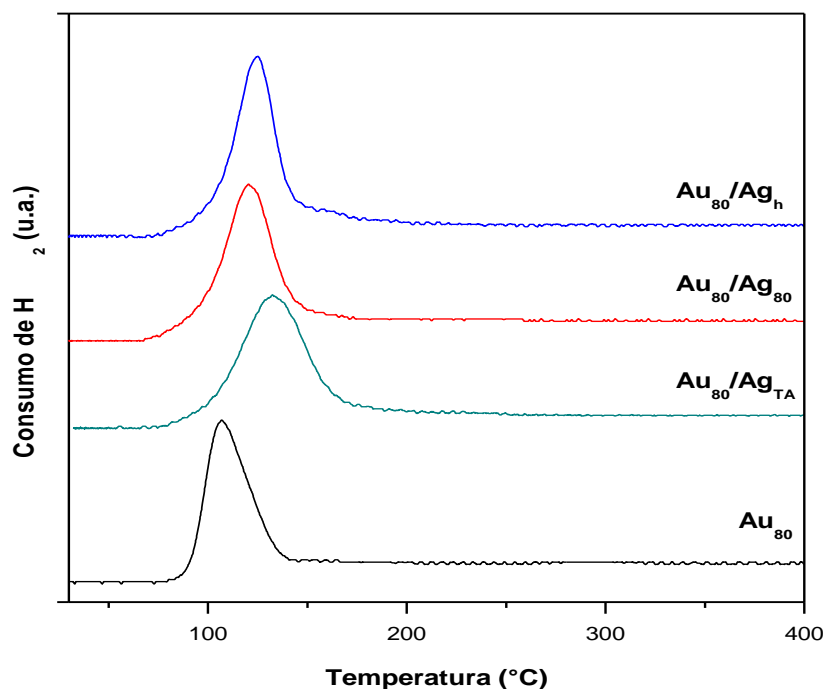


Fig. 4.7.4 Termogramas de TPR de los catalizadores bimetálicos Au/Ag con relación molar de 1:1.

Los picos de reducción para los catalizadores Au/Ag son más simétricos y un poco más anchos que los catalizadores Ag/Au. La reducción inicia alrededor de los 75°C y termina entre 140-160°C. Los máximos para estos catalizadores se encuentran desplazados a mayores temperaturas que el catalizador de referencia Au₈₀, en un rango de 120-132°C (Tabla 4.7.1). Este pico se asocia a las especies de Au³⁺ y Ag⁺¹ de acuerdo a un estudio de catalizadores bimetálicos Au-Ag sintetizados mediante DP realizado por Zanella y cols. [57]. En dicho estudio se demuestra, por estudios XANES, que el oro se encuentra

con estado de oxidación (III), al ser comparado con un patrón de Au_2O_3 , y que la plata está en forma de Ag^{+1} por la especie AgCl , resultado de la interacción de la plata con los cloruros del HAuCl_4 .

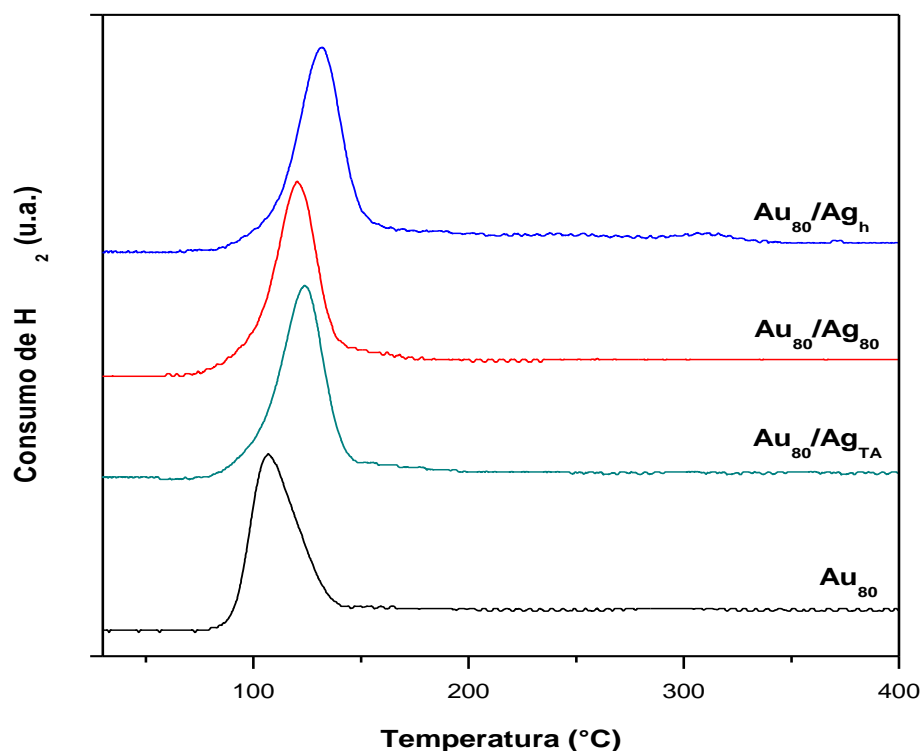


Fig. 4.7.5 Termogramas de TPR de los catalizadores bimetalicos Au/Ag con relación molar de 1:0.5.

4.7.4 Catalizadores preparados via coprecipitación

La Fig. 4.7.6 muestra los perfiles de reducción para las muestras preparadas por coprecipitación, tanto por el método DPU como el DPN, en la que también se incluye el catalizador Au_{80} . Los catalizadores Au-Ag cop_{DPN} presentan un comportamiento similar a los catalizadores Ag/Au sintetizados mediante DP secuencial, en el que los máximos de los picos de reducción se presentan a una temperatura menor que el catalizador de referencia Au_{80} , a 80 y 90 $^{\circ}\text{C}$ para las relaciones molares 1:1 y 1:0.5, respectivamente. La reducción inicia también a bajas temperaturas, como en los catalizadores Ag/Au, comenzando cerca de los 50 $^{\circ}\text{C}$ y termina aproximadamente a los 100 $^{\circ}\text{C}$.

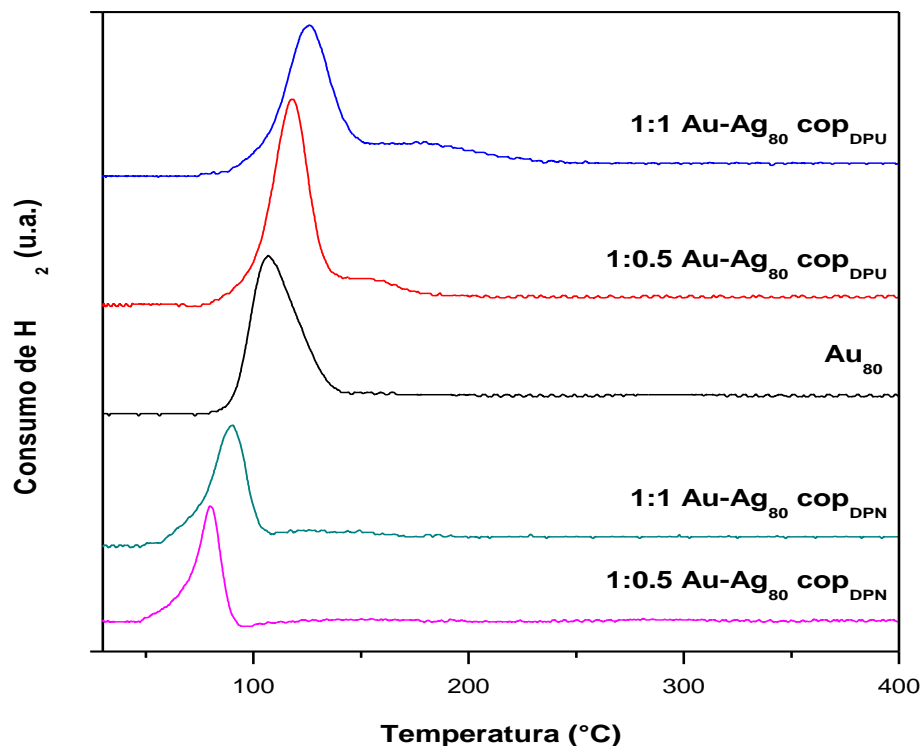


Fig. 4.7.6 Perfil TPR para los catalizadores bimetálicos Au-Ag sintetizados vía coprecipitación, con relación molar de 1:1 y 1:0.5.

De manera contraria, los catalizadores Au-Ag cop_{DPU} asemejan su comportamiento a los catalizadores Au/Ag, presentando temperaturas máximas de picos de consumo de hidrógeno a 12 y 117°C para los catalizadores con relación molar 1:1 y 1:0.5 respectivamente. Alrededor de 75°C comienza la reducción para ambos catalizadores, sin embargo cerca de 150°C se observa una disminución drástica en la pendiente de la línea del consumo de hidrógeno, la cual se suaviza y se mantiene casi constante hasta que finaliza el proceso de reducción, a 175°C en el catalizador 1:0.5 y 240°C en el catalizador con relación 1:1. Este cambio pudo ser ocasionado por la presencia de partículas de tamaño mayor al promedio de éstas.

Discusión sobre los resultados de TPR

Todos los perfiles TPR para los catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂ presentan únicamente un pico de reducción (Figs. 4.7.2-4.7.6), lo que sugiere que los átomos de oro y plata se encuentran interactuando en forma de aleación, lo cual concuerda con los resultados UV-Vis y con los resultados reportados previamente para sistemas Au-Ag/TiO₂ utilizando métodos de preparación similares [57]. Se observa un patrón para las muestras Ag/Au sintetizadas por DP, donde el pico máximo se presenta a una menor temperatura (88-98°C) que el catalizador de referencia Au₈₀ (106°C), mientras que las temperaturas máximas de los picos de las muestras Au/Ag preparadas también por DP se encuentran a un valor mayor (120-132°C). El desplazamiento del pico a menor temperatura para el catalizador Ag/Au puede deberse al tipo de interacción existente entre los átomos de Au y Ag, logrando una mayor reducibilidad al depositar primero el oro y después la plata, iniciando el proceso de reducción a más bajas temperaturas (40-50°C). Este efecto no se logra para los catalizadores Au/Ag debido a la presencia de iones cloruro, procedentes de la interacción de la plata con el precursor del oro, lo cual dificulta la reducción de los metales, lo que conlleva a requerir mayor energía para lograr este proceso (~75°C). Los resultados encontrados en los catalizadores Au/Ag son comparables con los de un estudio de catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂, donde primero se depositó la plata, seguida del oro, realizado por Zanella y cols. [57]. En dicho estudio los máximos de los picos de reducción ocurren a temperaturas entre 122 y 126°C y las temperaturas de reducción inician y terminan a temperaturas más bajas ($T_{in} \approx 75^\circ\text{C}$, $T_{fin} \approx 150^\circ\text{C}$) que en Au/TiO₂ ($T_{in} \approx 100^\circ\text{C}$, $T_{fin} \approx 160^\circ\text{C}$), lo cual es consistente con los resultados XANES [75], donde la reducción del oro se encuentra entre 50 y 100°C, mientras que para la plata ocurre entre 60 y 150°C.

Por otro lado, Zanella y cols. [57] sugieren que la razón de los diferentes estados de oxidación de la plata puede ser debido a que el AgCl es menos reducible en el catalizador Au-Ag/TiO₂ que el AgOH en Ag/TiO₂, o que la interacción entre el precursor del oro (algún complejo oro-urea formado durante el proceso DPU) inhibe la reducción de la plata.

Además, al depositar la plata como segundo metal, éste puede quedarse en su mayoría sobre la superficie del oro, como se propone en los resultados de los plasmones de UV-vis, facilitando la reducción de las especies de ambos metales.

Los resultados de análisis elemental revelan que el método de preparación influye en la cantidad de metal depositado, lo cual se ve reflejado en las pruebas de actividad catalítica, como se mencionó anteriormente (Sección 4.2), donde de manera general, los catalizadores Ag/Au presentan una mayor o igual actividad catalítica que Au₈₀ mientras que los catalizadores Au/Ag muestran una menor actividad. Este hecho también se observa en los perfiles TPR obtenidos, en los que se observa que en los catalizadores Ag/Au la reducción de los metales inician y terminan a temperaturas más bajas (40-120°C), mientras que los catalizadores Au/Ag lo hacen a temperaturas más altas (75-160°C). Estos resultados sugieren que el adicionar la plata a las partículas de oro preformadas sobre el soporte permite una mejor reestructuración de los átomos (Au y Ag) al realizar el tratamiento térmico con hidrógeno, ya que durante la activación de los catalizadores las partículas se vuelven más homogéneas en composición [57, 61], lo cual se observa en los máximos de los plasmones de UV-Vis, donde los catalizadores con relación molar 1:0.5 presentan longitudes de onda (~538 nm) entre los catalizadores monometálicos de oro y plata (553 y 522 nm respectivamente), mientras que las muestras con relación molar 1:1 presentan desplazamientos a longitudes de onda cercanas al catalizador monometálico de plata (~525 nm). Además, en otro estudio realizado por Kondarides y Verykios [89], se encontró que la adsorción molecular del oxígeno es favorecida por la presencia del oro. Wang y cols. [59] proponen que el oxígeno es activado más fácilmente sobre las partículas Au-Ag, permitiendo que la reacción de oxidación de CO se efectúe más fácilmente, explicando el efecto sinérgico entre el oro y la plata.

Por otro lado, la adición de plata al sistema Au-Ag soportado no siempre mejora las propiedades catalíticas en la oxidación de CO [57, 59] debido a que la relación molar Au-Ag influye fuertemente, de modo que se debe encontrar un equilibrio entre el método de preparación y la relación molar.

4.7.5 Consumo de hidrógeno

En la Tabla 4.7.2, el bajo volumen de hidrógeno consumido para los catalizadores bimetalicos sintetizados por DP secuencial pudo deberse a una reducción incompleta de los metales (Au y Ag) ó a que parte de los metales se encontraba en su forma reducida antes de iniciar el experimento TPR, lo cual pudo haber ocurrido durante el proceso de lavado y/o secado a causa de la exposición del material al aire y la luz. Además, este volumen es ligeramente mayor en comparación con el catalizador de referencia Au₈₀ (9.6 μmol H₂), a excepción del catalizador 1:0.5 Ag₈₀/Au₈₀ (9.3 μmol H₂). Este aumento en el consumo del gas reductor puede ser ocasionado por la presencia de la plata y la interacción que tiene ésta con el oro.

La comparación de los consumos de hidrógeno (Tabla 4.7.2) con el consumo real de hidrógeno (calculado a partir del análisis elemental), muestra un pequeño incremento de gas hidrógeno consumido para todos los catalizadores bimetalicos sintetizados por DP secuencial con relación molar 1:1 (57-64% H₂) que los catalizadores con relación 1:0.5 (52-59% H₂), lo cual es justificable debido a la mayor cantidad de metal (Ag) en los catalizadores bimetalicos 1:1. Además, también se observa una variación en el consumo de gas reductor al realizar la comparación de los catalizadores por el orden de depósito de los metales, siendo mayor en las muestras Au/Ag que en Ag/Au.

Tabla 4.7.2 Consumo de H₂ de los perfiles TPR de los catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Ag/TiO₂ con relación molar 1:1 y 1:0.5.

Catalizador	Consumo de H ₂ (μmol H ₂)		% Consumo de H ₂
	Teórico ¹	TPR ²	TPR
Au₈₀	16.48	9.61	58
Ag₈₀	4.93	0.97	19
Ag_{TA}	4.63	0.66	14
1:1 Au₈₀/Ag_h	19.69	12.59	64
1:1 Au₈₀/Ag₈₀	19.31	11.01	57
1:1 Au₈₀/Ag_{TA}	20.16	12.11	60
1:1 Ag₈₀/Au_h	19.54	11.48	59
1:1 Ag_{TA}/Au_h	19.25	10.87	56
1:1 Ag₈₀/Au₈₀	19.01	10.51	55
1:1 Ag_{TA}/Au₈₀	20.24	10.57	52
1:1 Au-Ag₈₀ cop_{DPU}	21.17	12.81	60
1:1 Au-Ag₈₀ cop_{DPN}	14.06	6.51	46
1:0.5 Au₈₀/Ag_h	17.26	11.98	69
1:0.5 Au₈₀/Ag₈₀	17.38	10.49	60
1:0.5 Au₈₀/Ag_{TA}	17.38	11.35	65
1:0.5 Ag₈₀/Au_h	17.69	10.11	57
1:0.5 Ag_{TA}/Au_h	18.07	10.04	55
1:0.5 Ag₈₀/Au₈₀	17.16	9.35	54
1:0.5 Ag_{TA}/Au₈₀	17.16	11.76	68
1:0.5 Au-Ag₈₀ cop_{DPU}	17.54	12.17	69
1:0.5 Au-Ag₈₀ cop_{DPN}	9.168	5.20	57

¹ Consumo de H₂ teórico, determinado a partir del contenido de metal de acuerdo a análisis elemental (EDS).

² Consumo de H₂ calculado a partir de los perfiles TPR.

Por otro lado, los catalizadores sintetizados por coprecipitación Au-Ag cop_{DPU} mantienen una mayor cantidad de hidrógeno consumido (12.8 y 12.1 $\mu\text{mol H}_2$) que en los catalizadores cop_{DPN}, donde se observan picos de menor tamaño, exhibiendo consumos de hidrógeno de 6.5 y 5.2 $\mu\text{mol H}_2$, en las relaciones molares de 1:1 y 1:0.5 respectivamente. Esto se explica por la pérdida de metal (Au y Ag) durante el proceso de lavado para las muestras preparadas por cop_{DPN}, como se mencionó en la sección de EDS. Esta marcada diferencia nos sugiere que la mayor cantidad de hidrógeno consumido está relacionado con la presencia del oro en el catalizador.

4.8 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)

4.8.1 Adsorción de CO a temperatura ambiente

Los espectros IR de los catalizadores monometálicos Au₈₀ y Ag₈₀ así como los catalizadores bimetalicos 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h y 1:0.5 Ag₈₀/Au₈₀ tomados a temperatura ambiente se encuentran en las Figs. 4.8.1 a la 4.8.4, los cuales fueron tomados cada 5 minutos después de hacer pasar el CO por la celda DRIFT. Las muestras fueron sometidas previamente a un tratamiento térmico con hidrógeno a 500°C por una hora.

La Fig. 4.8.1 muestra los espectros del catalizador monometálico de oro tomados cada 5 minutos después de haber iniciado el flujo de CO por la muestra, a temperatura ambiente. En el primer espectro (5 min) pueden apreciarse principalmente dos bandas de absorción situadas a 2170 y 2100 cm^{-1} . La primera banda (2170 cm^{-1}) se atribuye a la adsorción de CO sobre la especie Ti⁴⁺ del soporte [99], la cual no muestra cambios en intensidad de absorción ni desplazamiento en el número de onda con respecto al tiempo (30 min). La banda a 2100 cm^{-1} (5 min) es asignada a la adsorción de CO en los sitios de baja coordinación del oro metálico (Au⁰-CO) [90, 99-101]. Sobre esta banda se observa un pequeño hombro localizado aproximadamente a 2050 cm^{-1} (5 min), que corresponde a la adsorción de CO sobre los sitios de Au ^{$\delta(-)$} [90], el cual aumenta la señal de absorción con el paso del tiempo, mientras que la intensidad de la banda a 2100 cm^{-1} va disminuyendo.

Después de 30 minutos del paso de CO sobre la muestra, las bandas situadas a 2100 y 2050 cm^{-1} sufren un desplazamiento hacia el azul hasta 2110 y 2060 cm^{-1} . Este fenómeno fue observado recientemente por Hadjiivanov y cols. [90] en un estudio FTIR realizado al sistema Au/SiO₂, empleando como molécula de prueba al CO. En dicho estudio se encontró que ocurre una reducción de los sitios Au⁰ transformándolos en oro cargado negativamente (Au^{δ(-)}) a causa de la adsorción de CO en estos sitios, lo cual justifica el aumento en la intensidad de la banda situada a 2060 cm^{-1} y la disminución de la banda a 2110 cm^{-1} .

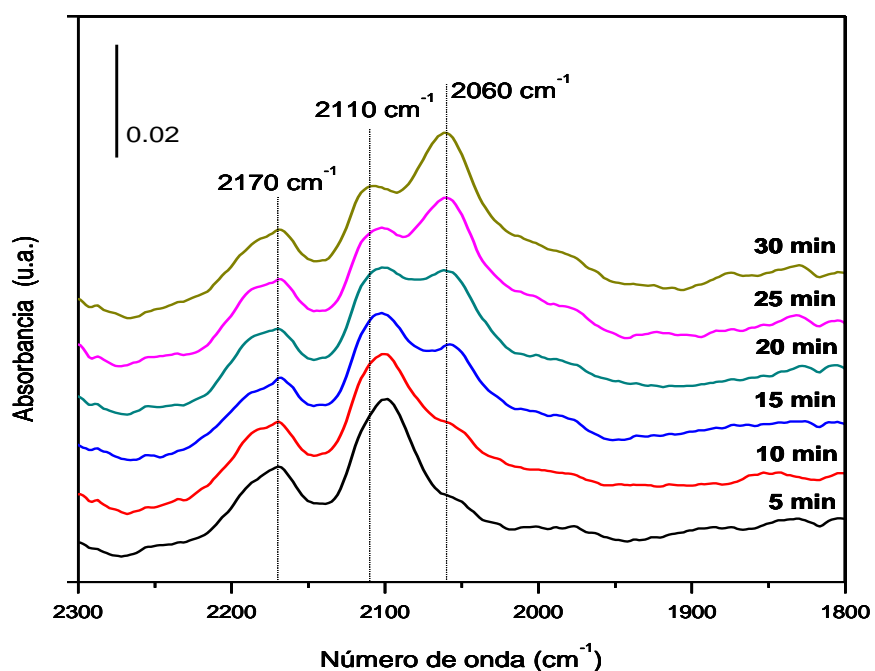


Fig. 4.8.1 Espectros DRIFT del CO adsorbido sobre el catalizador Au₈₀ en función del tiempo, tomados a temperatura ambiente.

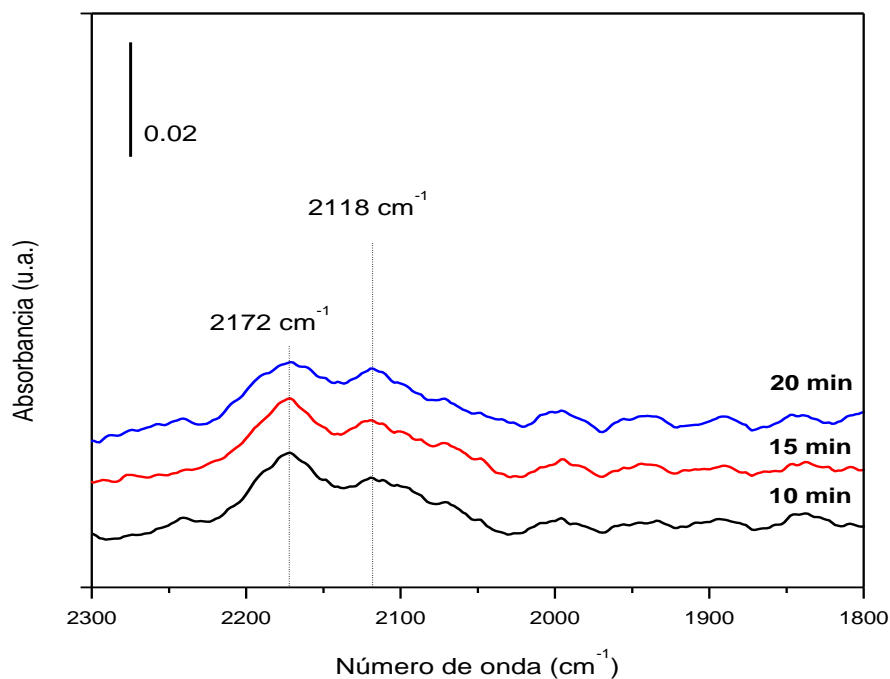


Fig. 4.8.2 Espectros DRIFT del CO adsorbido sobre el catalizador Ag_{80} en función del tiempo, tomados a temperatura ambiente.

Por otro lado, se sabe que la plata adsorbe muy débilmente al CO [105-106], hecho que se ve reflejado en el espectro IR del catalizador monometálico de plata (Ag_{80}), ya que presenta una pequeña banda de absorción a 2172 cm^{-1} (Fig. 4.8.2) la cual podría ser asignada a la adsorción del CO sobre las especies de Ti^{4+} . También se presenta una débil banda de absorción a 2118 cm^{-1} , la cual podría corresponder a la adsorción de CO sobre Ag^0 ya que se ha encontrado una señal débil ocasionada para esta especie en sistemas Ag/ZSM-5 y Ag/SAPO alrededor de 2140 y 2132 cm^{-1} respectivamente [107]. En otro estudio, Vannice y cols. [109] han detectado señales mediante espectroscopía IR para plata metálica a 2048 y 2028 cm^{-1} . El desplazamiento en nuestra señal (2118 cm^{-1}) podría ser ocasionado por la interacción del soporte con la plata. Se observa un pequeño hombro a $\sim 2070\text{ cm}^{-1}$, que también puede ser asignable a la plata metálica ya que se han observado complejos de este tipo a 2060 cm^{-1} [108]. Finalmente cabe mencionar que la intensidad de las bandas de absorción no sufre variación con el tiempo de exposición al

CO, como en el caso del catalizador Au₈₀ (Fig. 4.8.1), y su intensidad es muy pequeña lo cual corrobora que la adsorción del CO sobre la plata es débil.

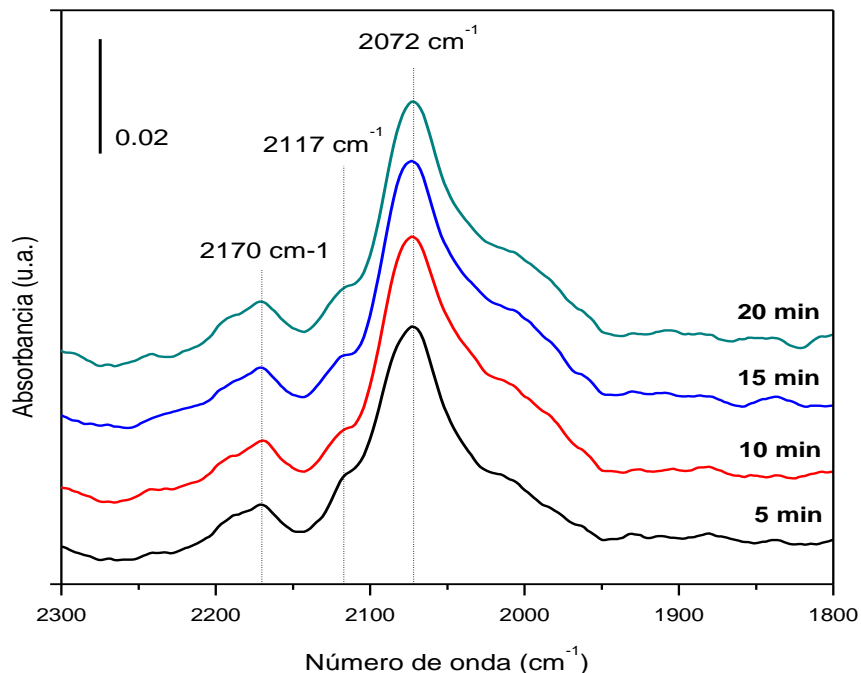


Fig. 4.8.3 Espectros DRIFT del CO adsorbido sobre el catalizador 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h en función del tiempo, tomados a temperatura ambiente.

El espectro IR del catalizador 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h (Fig. 4.8.3) a temperatura ambiente también presenta bandas de absorción a 2170 y 2072 cm⁻¹ (Fig. 4.8.1), mismas que se atribuyen a la adsorción de CO sobre las especies Ti⁴⁺ y Au^{δ(-)} respectivamente, como en el catalizador Au₈₀. En esta muestra no se observa una intensa señal en la banda relacionada con la adsorción de CO sobre los sitios metálicos del oro (~2100 cm⁻¹), de modo que sólo se presenta un pequeño hombro a 2117 cm⁻¹. El comportamiento de este catalizador es diferente al Au₈₀, aunque no se presentan modificaciones en la banda de absorción correspondiente a la especie Ti⁴⁺ (2170 cm⁻¹). La variante que presenta este sistema es que la banda de absorción situada a 2072 cm⁻¹ (Au^{δ(-)}) estuvo presente desde el inicio a la exposición de CO (5 min), mostrando una intensidad mayor, en comparación con el catalizador Au₈₀ en el mismo tiempo que sólo se presentaba en calidad de hombro, misma que se mantuvo hasta el minuto 20. También el hombro localizado a mayor número de

onda (2117 cm^{-1}) no presentó modificaciones al aumentar el tiempo de exposición frente al CO.

En la muestra $1:0.5\text{ Ag}_{80}/\text{Au}_{80}$ (Fig. 4.8.4) también se presentan bandas de absorción situadas a 2170 , 2104 y 2069 cm^{-1} , como en el catalizador monometálico de oro (Au_{80}), que corresponden a las especies Ti^{4+} , Au^0 y $\text{Au}^{\delta(-)}$ respectivamente. En este espectro también se observa que la banda situada a 2170 cm^{-1} permanece sin alteraciones con el transcurso del tiempo. Por otro lado, se presenta la aparición de la banda a 2069 cm^{-1} conforme aumenta el tiempo de exposición frente al CO, sin embargo, a diferencia del catalizador Au_{80} (Fig. 4.8.1), la intensidad de las bandas a 2069 y 2104 cm^{-1} es menor. Además, sólo se observa una pequeña disminución de la banda de absorción localizada a 2104 cm^{-1} , resultado de la reducción de las especies Au^0 al estar en contacto con el CO [90].

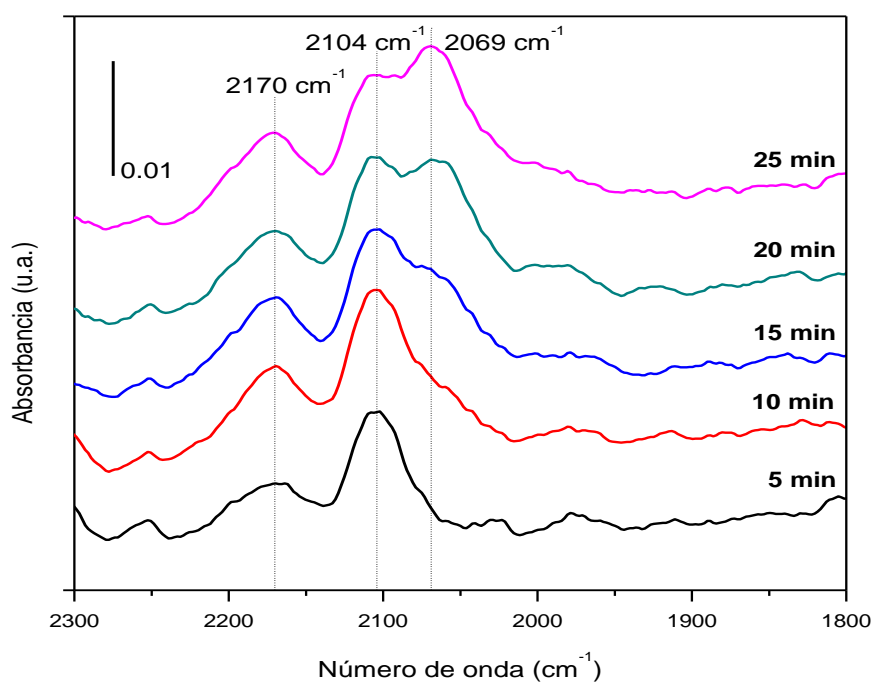


Fig. 4.8.4 Espectros DRIFT del CO adsorbido sobre el catalizador $1:0.5\text{ Ag}_{80}/\text{Au}_{80}$ en función del tiempo, tomados a temperatura ambiente.

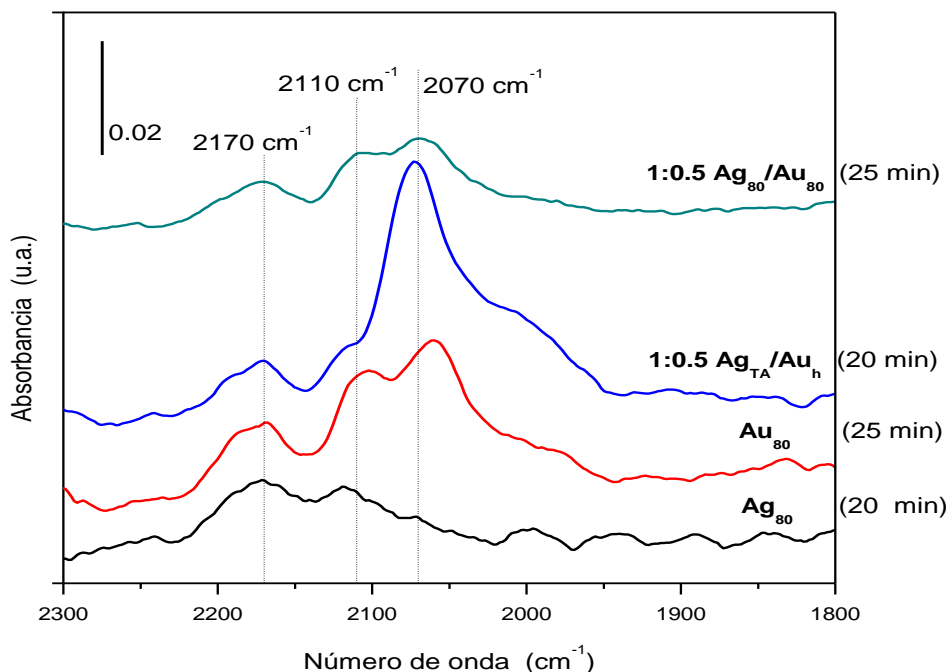


Fig. 4.8.5 Comparación de los espectros DRIFT del CO adsorbido a temperatura ambiente sobre los catalizadores seleccionados, Ag_{80} y $1:0.5 \text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_{\text{h}}$ a 20 min y Au_{80} y $1:0.5 \text{Ag}_{80}/\text{Au}_{80}$ a 25 min.

La Fig. 4.8.5 presenta los espectros IR después de estabilizarse la adsorción de CO sobre cada muestra a temperatura ambiente, donde podemos observar un comportamiento similar en cuanto a la posición de las bandas de absorción, localizadas alrededor de 2170, 2110 y 2070 cm^{-1} . Sin embargo, la banda $\text{Au}^{\delta(-)}\text{-CO}$, situada aproximadamente a 2070 cm^{-1} , presenta una variación con respecto a la intensidad de acuerdo a la siguiente relación: $1:0.5 \text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_{\text{h}} > \text{Au}_{80} > 1:0.5 \text{Ag}_{80}/\text{Au}_{80} > \text{Ag}_{80}$. Esto concuerda con los resultados obtenidos en las pruebas de actividad catalítica (Fig. 4.2.4), en las que el desempeño catalítico a temperatura ambiente presenta el mismo patrón de comportamiento ($1:0.5 \text{Ag}_{\text{TA}}/\text{Au}_{\text{h}} > \text{Au}_{80} > 1:0.5 \text{Ag}_{80}/\text{Au}_{80} > \text{Ag}_{80}$) que los catalizadores $\text{Au-Ag}/\text{TiO}_2$ bajo estudio DRIFT, sugiriendo que la activación de CO en la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente ocurre principalmente en los sitios $\text{Au}^{\delta(-)}$ (banda a $\sim 2070 \text{cm}^{-1}$).

4.8.2 Desorción de CO en función de la temperatura

Las Figs. 4.8.6 a la 4.8.9 muestran la desorción del CO al incrementar gradualmente la temperatura (cada 50°C). De manera general, se observa una disminución en la intensidad de las bandas situadas a aproximadamente 2170, 2110 y 2070 cm^{-1} , al igual que un desplazamiento hacia menores números de onda en la banda $\text{Au}^{\delta(-)}\text{-CO}$ ($\sim 2070 \text{ cm}^{-1}$), mientras que la banda de absorción localizada a 2170 cm^{-1} permanecen sin cambio y la banda a 2110 cm^{-1} muestra un pequeño desplazamiento hacia el azul. De este modo, al incrementar la temperatura, las especies de CO que están débilmente ligadas a los sitios $\text{Au}^{\delta(-)}$ son desorbidas de éstos, causando un decremento en la intensidad del pico de absorción.

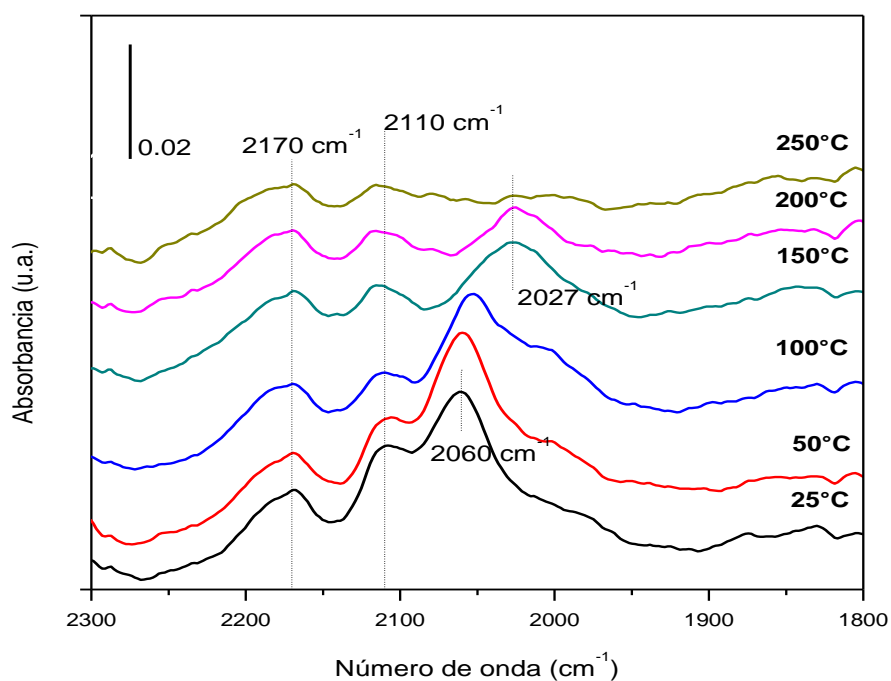


Fig. 4.8.6 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Au_{80} en función de la temperatura.

El catalizador Au_{80} presenta un desplazamiento del pico máximo de la banda de absorción localizado a 2060 cm^{-1} a 25°C hacia menores números de onda, con el

incremento de la temperatura, permaneciendo casi constante hasta los 100°C (2054 cm⁻¹) y presentando un salto hasta 2027 cm⁻¹ a 150°C, donde permaneció estable. La intensidad de las bandas de absorción también se modificó, disminuyendo con el aumento de la temperatura. Las bandas localizadas a 2170 y 2110 cm⁻¹ mostraron una pequeña disminución en el pico de absorción, el cual era aún detectable a temperaturas de 350°C, sugiriendo una fuerte adsorción del CO sobre estos sitios. Por otro lado, la banda relacionada con la adsorción de CO sobre las especies Au^{δ(-)} (2060 cm⁻¹) presentó una disminución gradual y total hasta alcanzar los 250°C. Un estudio realizado mediante espectroscopia IR al sistema Au/Al₂O₃ [107] propone la reestructuración de la morfología de las partículas de oro debido a la exposición de éstas frente al CO al incrementar la temperatura, cambiando de Au(110) a Au(111), lo cual es atribuido al desplazamiento de la banda situada a 2070 cm⁻¹ hasta 2025 cm⁻¹. Paralelamente se presenta la disminución de la intensidad en esta banda, misma que puede ser causada por la disminución de las interacciones dipolo-dipolo debido a la disminución de CO sobre estos sitios. Este fenómeno también fue observado a temperatura ambiente por Hadjiivanov y cols. [90] en el sistema Au/SiO₂, quienes propusieron la aparición de una nueva especie A→B (B = banda a 2075 cm⁻¹, A= banda a 2057 cm⁻¹). De este modo, el catalizador de oro podría presentar cambios en su estructura al incrementarse la temperatura, provocando una disminución en la intensidad de la banda a 2060 cm⁻¹, por la disminución de los sitios de adsorción del CO.

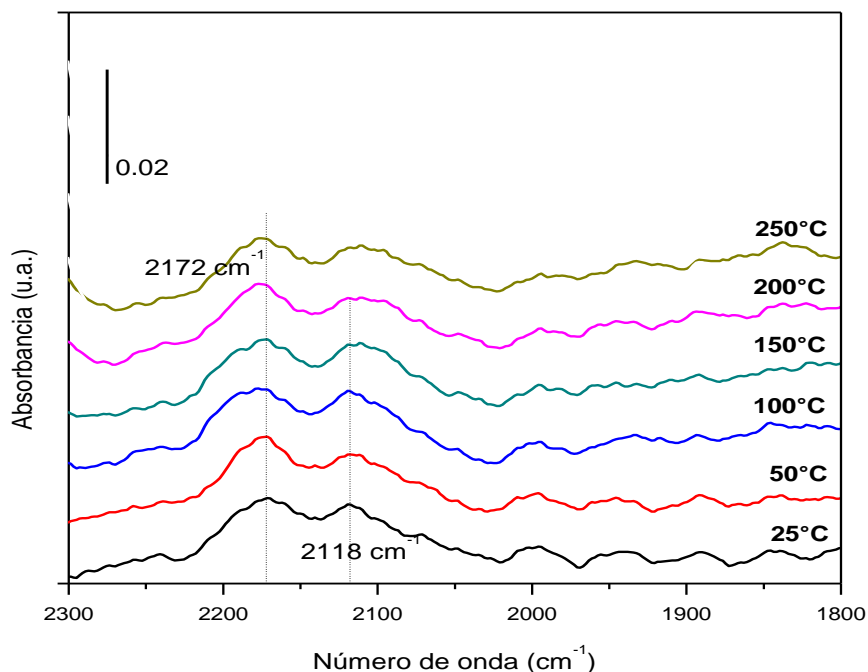


Fig. 4.8.7 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Ag_{80} en función de la temperatura.

La Fig 4.8.7 muestra los espectros IR a diferentes temperaturas del catalizador Ag_{80} . Como se mencionó anteriormente, esta muestra no presenta una señal de absorción fuerte, sugiriendo una fuerza de adsorción débil del CO sobre las especies de Ag^0 (2118 cm^{-1}). Sin embargo, en esta banda se presenta un ligero desplazamiento hacia números de onda menores con el aumento de temperatura, llegando hasta 2107 cm^{-1} a 400°C , al igual que la disminución gradual de la intensidad del pico de absorción, mostrando una fuerza de adsorción débil sobre estos sitios, en comparación con la banda localizada a 2172 cm^{-1} , la cual presenta una pequeña disminución en intensidad, indicando una fuerte adsorción de CO.

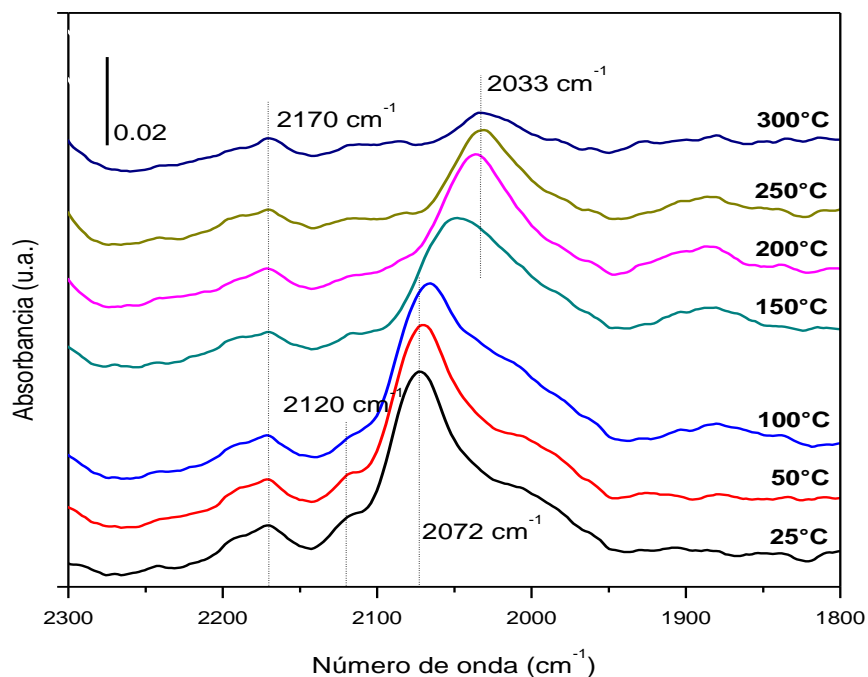


Fig. 4.8.8 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h en función de la temperatura.

El catalizador 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h (Fig. 4.8.8) presenta el mismo comportamiento que Au₈₀ (Fig. 4.8.6), en el que las bandas asignadas a las especies Ti⁴⁺ y Au⁰ (2170 cm⁻¹ y 2120 cm⁻¹) no presentan desplazamiento en el número de onda, además de que se observa una pequeña disminución en intensidad para la primera (2170 cm⁻¹) y una disminución más marcada hasta los 150°C en la segunda banda (2120 cm⁻¹), la cual permanece casi imperceptible. Por otro lado, la banda Au^{δ(-)}-CO (2072 cm⁻¹) exhibe un desplazamiento gradual hasta 2067 cm⁻¹ a 100 °C, dando un pequeño salto a 150°C (2049 cm⁻¹) y permaneciendo constante a 2033 cm⁻¹ a los 200°C. Estos desplazamientos pueden ser ocasionados por la restructuración de las partículas de oro, como se mencionó anteriormente. Las intensidades de los picos de absorción son mayores que el catalizador Au₈₀, pero de igual manera se observa una disminución gradual, mostrando señal aún a los 350°C, en comparación con el catalizador de referencia (Au₈₀) cuya señal desaparece a

250°C (Fig. 4.8.6). Esto sugiere una adsorción más fuerte de las especies de CO en el catalizador 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h.

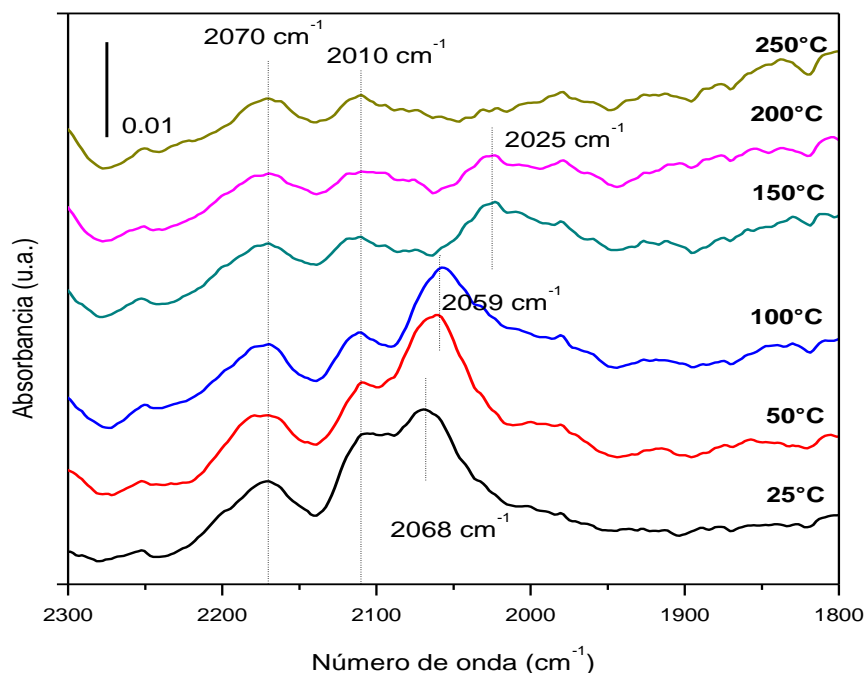


Fig. 4.8.9 Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador 1:0.5 Ag₈₀/Au₈₀ en función de la temperatura.

En el catalizador 1:0.5 Ag₈₀/Au₈₀ (Fig. 4.8.9) también se observa el mismo patrón que Au₈₀ y 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h, de modo que las bandas localizadas a 2070 y 2010 cm⁻¹ permanecen constantes en el mismo número de onda, presentando únicamente una pequeña disminución en su intensidad, lo cual indica una fuerte adsorción de las especies de CO ligadas a los sitios Ti⁴⁺ y Au⁰. La banda relacionada con las especies Au^{δ(-)} (2068 cm⁻¹) también presenta un desplazamiento a menores números de onda con el aumento de temperatura, llegando a 2059 cm⁻¹ a 100°C. A esta temperatura la intensidad de la banda disminuye muy poco, y da un salto hasta 2025 cm⁻¹ a 200°C, temperatura a la cual el pico de absorción es casi imperceptible. Esto nos sugiere una rápida desorción de las especies de CO en función de la temperatura, por lo que la adsorción en estos sitios (Au^{δ(-)}) es más

débil, comparado con la muestra 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h, lo que se ve reflejado en la baja actividad catalítica que presentó este catalizador durante la reacción de oxidación de CO.

En las Figs. 4.8.6, 4.8.8 y 4.8.9 puede observarse una desorción lenta de las especies de CO sobre los sitios Au^{δ(-)} hasta una temperatura de 100°C, lo que provoca un pequeño desplazamiento hacia menores números de onda, mientras que la intensidad del pico a partir de 150°C disminuye más rápidamente con el incremento de la temperatura, disminuyendo la cantidad de CO adsorbido lo que conduce a un mayor desplazamiento hacia un menor número de onda. Este corrimiento puede ser ocasionado por la restructuración de las partículas de oro a causa del incremento de la temperatura formando una nueva especie, posiblemente Au(111) [107].

De acuerdo al perfil TPR del catalizador 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h, el catalizador más activo, la adición de la plata facilita la reducción de las especies de ambos metales (Au y Ag), lo cual se proyecta en el espectro DRIFT tomado a temperatura ambiente (Fig. 4.8.3), en el que después de 5 minutos de haber iniciado el flujo de CO por la muestra, se presenta un pico intenso relacionado con las especies Au^{δ(-)} (2072 cm⁻¹) mientras que la banda a 2117 cm⁻¹ (Au⁰) se presenta en forma de hombro, el cual continúa de la misma manera hasta el minuto 20. Sin embargo, esto no ocurre en el catalizador 1:0.5 Au₈₀/Ag₈₀, el cual mostró tener una actividad más baja que el catalizador 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h. El perfil de reducción de este catalizador (1:0.5 Au₈₀/Ag₈₀) también inicia a bajas temperaturas, lo que indica una fácil reducción del Au y Ag presentes, a pesar de que el espectro DRIFT (Fig. 4.8.4) presente una banda más marcada (2104 cm⁻¹) relacionada con la especie Au⁰. Esto nos lleva a concluir que el método de preparación influye tanto en la composición como en la morfología de las partículas bimetalicas Au-Ag soportadas, obteniendo mejores resultados en el catalizador 1:0.5 Ag_{TA}/Au_h.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se optimizó el método de preparación de los catalizadores bimetalicos Au-Ag soportados sobre TiO_2 hacia la reacción de oxidación de CO. Para ello se realizaron dos series de catalizadores con relación molar Au-Ag de 1:1 y 1:0.5. Dichos catalizadores fueron sintetizados empleando los métodos coprecipitación y depósito precipitación secuencial, utilizando urea y NaOH como agentes basificantes. En este último se realizaron una serie de variaciones, como lo es el orden de depósito de los metales así como la forma de secado de éstos. También se sintetizaron catalizadores monometálicos de oro y plata para emplearlos como referencia.

Se encontró que el método de preparación está relacionado directamente con la cantidad de metal depositado, afectando principalmente el porcentaje de plata, perdiendo mayor cantidad de este metal en los catalizadores en los que primero se depositó la plata y después el oro (Au/Ag). Las diferentes cargas de plata produjo cambios en la estructura de los catalizadores bimetalicos, lo que fue constatado mediante el análisis UV-Vis y sugerido por los TPR dado que los termogramas de reducción a temperatura programada presentan únicamente un pico de reducción mientras que los resultados de UV-Vis muestran sólo una banda plasmónica. Estos resultados revelan que los metales (Au y Ag) se encuentran interaccionando en forma de aleación después de haber sido sometidos al tratamiento térmico con hidrógeno, ocasionando la movilidad de los átomos, de manera que los átomos de plata tienden a segregarse sobre la superficie de las partículas bimetalicas.

Las pruebas de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO muestran una amplia variación en el desempeño catalítico de los catalizadores bimetalicos Au-Ag/ TiO_2 , de manera que, tanto el orden de depósito de los metales como la relación molar son factores que influyen sobre la actividad catalítica, mientras que la forma de secado no representa alguna variación significativa, siendo los catalizadores 1:0.5 Ag/Au los que presentaron un efecto sinérgico, resultado de la adición de Ag al sistema, en comparación

con los catalizadores 1:1 Ag/Au, cuya actividad catalítica fue cercana a la del catalizador monometálico de oro. Los catalizadores preparados por el método de coprecipitación presentaron las actividades catalíticas más bajas.

Por otro lado, el tamaño de partícula deja de ser un factor crítico en el sistema bimetalico Au-Ag/TiO₂ al someterlo a la oxidación de CO, a diferencia del sistema monometálico Au/TiO₂, ya que, de acuerdo a los resultados obtenidos por TEM, el tamaño de partícula tanto de los catalizadores más activos como los menos activos oscila entre 4 y 5 nm.

Los espectros DRIFT revelan que existe una posible restructuración del oro al estar en un ambiente de CO, lo que podría ser responsable de la disminución de la actividad catalítica al disminuir la cantidad de sitios activos de oro. Por otro lado, la adición de plata a los catalizadores Au/TiO₂ les proporciona estabilidad, particularmente a los catalizadores sintetizados por depósito-precipitación secuencial, presentando una pendiente de desactivación menos pronunciada, alcanzando la estabilidad al cabo de 22 horas de reacción a una temperatura cercana a la ambiente (30°C).

6. BIBLIOGRAFIA

1. C. G., Louis C., Thompson D. T. *Catalysis by Gold*, Vol. 6, Londres, Imperial College Press, 2006.
2. Castellan G. W., *Fisicoquímica*. 2da. Edición, México, Addison Wesley Longman, 1998.
3. Fuentes S., Díaz G., *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX? México, La ciencia para todos*, 1997.
4. Smith J. M., *Ingeniería de la Cinética Química*, México, Cía. Editorial Continental, 1986.
5. M. Haruta, *CATTECH* 6 (2002), 102.
6. R. Zanella, C. Louis, L. Delannoy. *Appl. Catal. A*, 291 (2005) 62.
7. M. Haruta, T.K. H. Sano N.Yamada, *Chem. Lett.*, 2 (1987) 405.
8. C. K. Costello, M.C.K., H.S. Oh, K.H. Kung, *Appl. Catal. A*, 232 (2002) 159.
9. M. Daté, M.H., *J.Catal.*, 201 (2001) 221.
10. Schubert M., Hackenberg S., Van Veen A. C., Muhler M., Plzak V., Behm J., *J. Catal.* 197, (2001), 113.
11. S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227.
12. R. Zanella, S.G., C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J.Catal.*, 222 (2004) 357.
13. M. Haruta, *Chem. Rec.* 3 (2003) 75.
14. Cosandey F., Madey T. E., *Surf. Rev. Lett.* 8 (2001) 73.
15. Bamwenda, G. R., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M., *Catal. Lett.* 44 (1997) 83.
16. Valden M., Lai X., Goodman D.W., *Science* 281 (1998) 1647.
17. Zanella R., Sandoval A., Santiago P., Basiuk A. Vladimir, Saniger L. M., *J. Phys.Chem. B*, 110 (2006) 8559.
18. S.D. Lin, M.B., M.A. Vannice, *Catal. Lett.*, 17 (1993) 245.
19. S.D. Lin, M.A. Vannice, *Catal. Lett.*, 10 (1991) 47.
20. Z.M. Liu, M.A. Vannice, *Catal. Lett.*, 43 (1997) 51.
21. M. Haruta, N.Y., T. Kobayashi, S. Lijima, *J. Catal.*, 11 (1989) 301.
22. M. Haruta, N.Y., T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, 144 (1993) 175.
23. M. Haruta, S.T., A. Ueda, H. Sakurai, *Surf. Sci. Cat.*, 77 (1993) 45.
24. Okumura M., Tsubota S., Haruta M., *J. Mol. Catal. A*, 199 (2003) 73.
25. Boccuzzi F, Chiorino A, Manzoli M, Lu P, Akita T, Ichikawa S, Haruta M., *J. Catal.*, 202 (2001) 256.
26. Okumura M, Nakamura S, Tsubota S, Nakamura T, Azuma M, Haruta M., *Catal. Lett.*, 51 (1998) 53.
27. Mavrikakis M, Stoltze P, Nørskov J.K., *Catal. Lett.*, 64 (2000) 101.

-
28. Campbell CT, *Science*, 306 (2004) 234.
 29. Vogel W, Cunningham D.A.H., Tanaka K., Haruta M., *Catal. Lett.* 40 (1996) 175.
 30. Venezia A.M., Pantaleo G., Longo A., Di Carlo G., Casaletto M., Liotta F.L., Deganello G. J., *Phys. Chem. B* 109 (2005) 2821.
 31. Wu K-C, Tung Y-L, Chen Y-L, Chen Y-W, *Appl. Catal. B*, 53 (2004) 111.
 32. Overbury S.H., Ortiz-Soto L., Zhu H., Lee B., Amiridis M.D., Dai S. *Catal. Lett.*, 95 (2004) 99.
 33. Lopez N., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Xu Y., Mavrikakis M., Bligaard T., Nørskov J.K. , *J. Catal.* 223 (2004) 232.
 34. B.K. Min, W.T.W., D.W. Goodman, *Surf. Sci.*, 600 (2006) L7-L11.
 35. S. Ivanova, C.Petit, V. Pitchon., *Gold Bulletin* 2006, 39/1.
 36. M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, R.M. Torres Sanchez, *Catal. Today* 29 (1996) 443.
 37. Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., Louis, C., *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634.
 38. P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Mol. Catal. A*, 213 (2004) 235.
 39. M.M. Schubert, A. Venugopal, M.J. Kahlich, V. Plzak, R.J. Behm, *J. Catal.*, 222 (2004) 32.
 40. A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Catal.*, 137 (1992) 306.
 41. G.Y. Wang, H.L. Lian, W.X. Zhang, D.Z. Jiang, T.H. Wu, *Kinet. Catal.*, 43 (2002) 433.
 42. A. Kolmakov, D.W. Goodman, *Catal. Lett.*, 70 (2000) 93.
 43. S. Kielbassa, M. Kinne, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 19184.
 44. F. Yang, M.S. Chen, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 254.
 45. Chimentao, R. J., Kira, Medina, F., Rodríguez, X., Cesteros, Y., Salagre, P. Suegras, J. E., *Chem. Commun* 846 (2004).
 46. Sano, T., Negeshi, N., Mas, D., Tak, K., *J. Catal.*, 194 (2000) 71.
 47. Gang, L., Anderson, B. G., Grondelle, J. V., Santen, A. V., *Appl. Catal. B*, 40 (2003) 101.
 48. K. A. Bethke and H. H. Kung, *J. Catal.*, 172 (1997) 93.
 49. Takeshi Furusawa , Kulathuier Seshan , Johannes A. Lercher, Leon Lefferts , Ken-ichi Aika, *Appl. Catal. B*, 37 (2002) 205.
 50. T. Nanba , S. Masukawa, J. Uchisawa, A. Obuchi, *J. Catal.*, 259 (2008) 250.
 51. T. Nanba, S. Masukawa, J. Uchisawa, A. Obuchi, *Appl. Catal. A*, 419– 420 (2012) 49.
 52. N. Comsup, J. Panpranot, P. Praserthdam, *J. Ind. Eng. Chem.*, 16 (2010) 703.
 53. X. Zhang, Z. Qu , X. Li, Q. Zhao, Y. Wang, X. Quan, *Catal. Comm.*, 16 (2011) 11.
 54. R. Lin, W-P Liu, Y-J Zhong, M-F Luo, *Appl. Catal. A*, 220 (2001) 165.
 55. W. Gac, A. Derylo-Marczewska, S. Pasieczna-Patkowska, N. Popivnyak, G. Zukocinski, *J. Mol. Catal. A*, 268 (2007) 15.
 56. J.A.Anderson, M. Fernández., *Supported Metals in Catalysis*, Singapur., Imperial College Press, 2005.

-
57. A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella, *J. of Catal.*, 281 (2011) 40.
 58. A. Wang, Y.P. Hsieh, Y.F. Chen, C.Y. Mou, *J. Catal.* 237 (2006) 197.
 59. A.Q. Wang, J.H. Liu, S.D. Lin, T.S. Lin, C.Y. Mou, *J. Catal.* 233 (2005) 186.
 60. A.R. Vilchis-Nestor, M. Avalos-Borja, S.A. Gómez, J.A. Hernández, A. Olivas, T.A., Zepeda, *Appl. Catal. B*, 90 (2009) 64.
 61. C.-W. Yen, M.L. Lin, A. Wang, S.A. Chen, J.M. Chen, C.Y. Mou, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 17831.
 62. X. Liu, A. Wang, X. Yang, T. Zhang, C.Y. Mou, D.S. Su, J. Li, *Chem. Mater.* 21, (2009) 410.
 63. A. Wang, C. Chang, C. Mou, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18860.
 64. Takao A. Y., Takashi N., Satoshi S., Hiroaki N., *Appl. Catal. A*, 387 (2010) 195.
 65. J. Spivey, *Catalysis*, Vol. 8, Royal Society of Chemistry, 1994.
 66. L. Guzzi, G. Lu, Z. Zsoldos, *Catal. Today* 17 (1993) 459.
 67. A.K. Santra, F. Yang, D.W. Goodman, *Surf. Sci.*, 548 (2004) 324.
 68. X. Liua, A. Wang, T. Zhanga, D. Su, C. Mouc, *Catal. Today*, 160 (2011) 103.
 69. S. Monyanon, S. Pongstabodee, A. Luengnaruemitchai, *J. P. Sour.*, 163 (2006) 547.
 70. S. Rojluechai, S. Chavadej, J.W. Schwank, V. Meeyoo, *Catal. Comm.* 8 (2007) 57.
 71. Y. Xu, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9298.
 72. G. Mills, M.S. Gordon, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 4198.
 73. T.S. Kim, J.D. Stiehl, C.T. Reeves, R.J. Meyer, C.B. Mullins, *J. Am., Chem. Soc.* 125 (2003) 2018.
 74. J.D. Stiehl, T.S. Kim, S.M. McClure, C.B. Mullins, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1606.
 75. H. Nakatsuji, Z.M. Hu, H. Nakai, *Surf. Sci.* 387 (1997) 328.
 76. A. Sandell, P. Bennich. A. Nilsson, B. Hernnas, O. Bjorneholm and N. Martensson, *Surf. Sci.* 310 (1994) 16.
 77. S. Devarajan, B. Vimalan, S. Sampath, *J. of Colloid and Interface Sci.* 278 (2004) 126.
 78. Y. Chen, C. Yeh, *Chem. Commun.*, 2001, 371–372
 79. A.T. Izgaliev, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, *Chem. Phys. Lett.*, 390 (2004) 467.
 80. PR. Selvakannan, A. Swami, D. Srisathiyarayanan, P.S. Shirude, R. Pasricha, A.B. Mandale, M. Sastry, *Langmuir*, 20 (2004) 7825.
 81. Y. Cao, R. Jin, C.A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 7961.
 82. Y. Iizuka, A. Kawamoto, K. Akita, M. Daté, S. Tsubota, M. Haruta, *Catal. Lett.*, 97 (2004) 203.
 83. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New York, 1958.
 84. P.P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement, New York, 1965.
 86. B. Jürgens, C. Kübel, C. Schulz, T. Nowitzki, V. Zielasek, J. Biener, M.M. Biener, A.V. Hamza, M. Bäumer, *Gold Bull.* 40 (2) (2007) 142.

-
87. Q. Xu, L. Jiang, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 2655.
 88. Y. Iizuka, T. Miyamae, T. Miura, M. Okumura, M. Daté, M. Haruta, *J. Catal.* 262 (2009) 280.
 89. D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *J. Catal.* 158 (1996) 363.
 90. K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 21273.
 91. R. Zanella, *C. Louis, Catal. Today* 107–108 (2005) 768.
 92. Hongxing Xu, Mikael Ka, *Sensors and Actuators B*, 87 (2002) 244.
 93. <http://home.kpn.nl/vanadovv/RedPot.html>
 94. P.L. Murphy, G. Stevens, M.S. LaGrange, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 (2000) 479.
 95. A. Aguliar. 2010. Preparación de nanopartículas bimetálicas Au-Ag soportadas en TiO₂ y CeO₂ como catalizadores para la reacción de oxidación de CO. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM.
 96. F. Cárdenas-Lizana, Z. M. de Pedro, S. Gómez-Queroa, M. A. Keane, *J. Mol. Catal. A*, 326 (2010) 48.
 97. X. Jia, X. Ma, D. Wei, J. Dong, W. Qian, *Coll. Surf. A*, 30 (2008) 234.
 98. M. Torres-Cisneros, C. Velásquez-Ordóñez, J. Sánchez-Mondragón, A. Campero, O.G. Ibarra-Manzano, D.A. May-Arriola, H. Plascencia-Mora, A. Espinoza-Calderón, I. Sukhoivanov, *Microelectronics Journal*, 40(2009)618.
 99. Tz. Venkov, K. Fajerweg, L. Delannoy, H. Klimev, K. Hadjiivanov, *C. Louis, Appl. Catal. A*, 301 (2006) 106.
 100. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, *Surf. Sci.*, 502 (2002) 503.
 101. H. Klimev, K. Fajerweg, K. Chakarova, L. Delannoy, C. Louis, K. Hadjiivanov, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 3299.
 102. M. Boronat, P. Concepció'n, A. Corma, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 16772.
 103. M.A. Bollinger, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B*, 8 (1996) 417.
 105. C.D. Zenalipour-Yazdi, A.L. Cooksy, A.M. Efstathiou, *Surf. Sci.* 602 (2008) 1858.
 106. L. Giordano, A. Del Vitto, A. M. Ferrari, G. Pacchioni, *Surf. Sci.*, 540 (2003) 63.
 107. Roze E., Gravejat P., Quinet E., Rousset J.L., Bianchi D. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1037.
 108. Konstantin I. Hadjiivanov, *Microporous and Mesoporous Materials* 24 (1998) 41.
 109. Jale Müslehiddinoglu, M. Albert Vannice, *J. Catal.*, 213 (2003) 305.