



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOCATALIZADORES BIMETÁLICOS Au-Ni/TiO₂ PARA
LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL CO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

KARINA MARTÍNEZ CEDEÑO



MÉXICO, D.F.

2013

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Luis Cedeño Caero**

VOCAL: **Profesor: Rogelio Cuevas García**

SECRETARIO: **Profesor: Rodolfo Zanella Specia**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Perla Yolanda Castillo Villalón**

2° SUPLENTE: **Profesor: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET), UNAM,
LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA.**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Rodolfo Zanella Specia

SUSTENTANTE (S):

Karina Martínez Cedeño

CONTENIDO

RESUMEN	6
1. OBJETIVOS.....	7
1.1. Objetivo general	7
1.2. Objetivos particulares.....	7
2. INTRODUCCIÓN	8
2.1. Catálisis	8
2.1.1. Catálisis homogénea	10
2.1.2. Catálisis heterogénea	11
2.1.2.1. Aplicaciones industriales	14
2.1.3. Catálisis enzimática	16
2.2. El oro en la catálisis	16
2.3. El níquel en la catálisis.....	19
2.4. Catalizadores bimetálicos	22
2.4.1. Catalizadores bimetálicos Au-Ni	23
2.5. Métodos de preparación	24
2.5.1. Métodos de preparación de catalizadores bimetálicos	28
2.5.2. Tratamiento térmico.....	29
2.6. Mecanismo de reacción para la oxidación de CO	30
2.7. Reactivación del catalizador.....	34
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	38
3.1. Síntesis de catalizadores	38
3.1.1. Síntesis de catalizadores monometálicos	38
3.1.1.1. Síntesis del catalizador Ni/TiO ₂ vía Depósito-Precipitación con hidróxido de sodio (DP NaOH).....	38
3.1.1.2. Síntesis de los catalizadores Ni/TiO ₂ y Au/TiO ₂ vía Depósito-Precipitación con urea (DPU).....	40
3.1.2. Síntesis de catalizadores bimetálicos de oro y níquel.....	40
3.1.3. Síntesis de catalizadores bimetálicos de oro y níquel con variación en la relación molar	43
3.2. Tratamiento térmico	43
3.3. Pruebas de actividad catalítica.....	44
3.4. Pruebas de desactivación	47
3.5. Reactivación del catalizador.....	48
3.6. Pruebas de caracterización.....	49

3.6.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Alta Resolución (HRTEM)	49
3.6.2. Análisis Elemental.....	51
3.6.3. Difracción de Rayos X (DRX)	52
3.6.4. Espectroscopía UV-Vis	53
3.6.5. Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)	54
3.6.6. Área Superficial Específica (BET).....	57
3.6.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	60
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
4.1. Análisis Elemental.....	63
4.1.1. Catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados variando el método de síntesis y manteniendo la relación molar Au:Ni	63
4.1.2. Catalizadores bimetálicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni	64
4.2. Área Superficial Específica (BET).....	66
4.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	66
4.4. Microscopía Electrónica	68
4.4.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	68
4.4.1.1. Tamaño de partícula de los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni.....	68
4.4.1.2. Tamaño de partícula de los catalizadores bimetálicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni.....	70
4.4.1.3. Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni.....	73
4.4.1.4. Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores bimetálicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni.....	74
4.4.2. Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)	76
4.4.2.1. Catalizadores monometálicos de Ni y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni	76
4.4.2.2. Catalizadores bimetálicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni	82
4.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	85
4.5.1. Catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Ni/TiO ₂ sintetizados variando el método de síntesis y manteniendo la relación molar Au:Ni	85
4.5.2. Catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO ₂ sintetizados mediante el mismo método, variando la relación molar Au:Ni	88
4.5.3. Consumo de hidrógeno.....	91

4.5.3.1. Catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados mediante diferente método y misma relación molar Au:Ni	91
4.5.3.2. Catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO ₂ sintetizados empleando el mismo método y diferente relación molar.....	92
4.6. Espectroscopía UV-Vis	93
4.7. Pruebas de actividad catalítica.....	97
4.7.1. Efecto de la temperatura y naturaleza del gas del tratamiento térmico en el desempeño catalítico de los catalizadores para la reacción de oxidación de CO	97
4.7.2. Catalizadores monometálicos (Ni _{DPN_{NaOH}} , Ni _{DPU} y Au _{DPU}) y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y una relación molar Au:Ni de 1:1	101
4.7.3. Catalizadores bimetálicos sintetizados mediante el mismo método y diferente relación molar Au:Ni	103
4.8. Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)	105
4.8.1. Adsorción de CO a temperatura ambiente.....	105
4.8.1.1. Adsorción de CO en catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni.....	105
4.8.1.2. Adsorción de CO en los catalizadores bimetálicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni	111
4.8.2. Desorción de CO en función de la temperatura	114
4.8.2.1. Desorción de CO en los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni.....	114
4.8.2.2. Desorción de CO en los catalizadores bimetálicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni	120
4.8.3. Estabilización de la adsorción de CO en los catalizadores monometálicos y bimetálicos, a temperatura ambiente.....	123
4.9. Pruebas de desactivación	124
4.10. Reactivación del catalizador	127
5. CONCLUSIONES	128
6. REFERENCIAS.....	131
7. ANEXOS	136
A. Cálculos para la preparación de catalizadores monometálicos.....	136
B. Cálculos para la preparación de catalizadores bimetálicos de Au y Ni con relación molar 1:1	138
C. Cálculos para la preparación de catalizadores bimetálicos de Au y Ni con variación en la relación molar	143
D. Cálculos para la conversión de CO.....	145
E. Cálculos para el tamaño promedio de las partículas y la desviación estándar.....	146
F. Cálculos para el consumo de H ₂ teórico determinado a partir del contenido de Au y Ni de acuerdo al análisis elemental	147

RESUMEN

A partir del descubrimiento de que el oro depositado sobre un óxido metálico en forma de pequeñas partículas (<5 nm) presenta alta actividad en la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas (<200 K), existe un enorme interés por estudiar este tipo de materiales. Cabe mencionar que los catalizadores a base de nanopartículas de oro presentan baja estabilidad al someterse a condiciones ambientales y de reacción.

Para evitar el problema de desactivación se propuso la adición de un segundo metal, el cual al interactuar con el primero pueda formar una aleación o una estructura *core-shell*, de tal forma que se modifiquen las propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas de las partículas monometálicas. Por otra parte, estudios previos demuestran que los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO₂ presentan un efecto sinérgico en la reacción de oxidación de CO.

El objetivo del presente trabajo es sintetizar catalizadores bimetálicos Au-Ni soportados en TiO₂, con un porcentaje en peso teórico del 4 % de oro, esto con el fin de analizar el efecto que tiene la presencia de níquel en dichos materiales, así como la temperatura final del tratamiento térmico y la atmósfera en la que se realiza dicho tratamiento, además del método de preparación y la relación molar entre los dos metales.

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por medio de Análisis Elemental, Área Superficial Específica (BET), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Alta Resolución (HRTEM), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía UV-Vis y Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT).

Las pruebas de actividad catalítica muestran que ésta varía en función del método de preparación, la temperatura del tratamiento térmico, así como la atmósfera utilizada y la relación molar Au:Ni. Optimizando estos parámetros se encontró que el catalizador que presentó mayor actividad y estabilidad, en comparación con los catalizadores monometálicos de referencia, es el que se sintetizó mediante depósito-precipitación secuencial, depositando primero el níquel mediante NaOH y posteriormente el oro con urea, para una relación molar Au:Ni de 1:0.5 y tratado térmicamente bajo un flujo de H₂ a 400 °C.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo general

Sintetizar nanocatalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO₂ con diferente relación molar y estudiar la influencia de ésta en su estructura, así como correlacionar dichos cambios con las propiedades catalíticas de los catalizadores para la reacción de oxidación de CO.

1.2. Objetivos particulares

- Sintetizar catalizadores monometálicos Au/TiO₂ y Ni/TiO₂ con una carga teórica del 4 % p/p del metal correspondiente, empleando el método de depósito-precipitación. Además, sintetizar catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO₂, con un contenido teórico del 4% p/p de oro y una relación molar Au:Ni de 1:1, vía el método de depósito-precipitación secuencial y co-precipitación para analizar el efecto del método de preparación, así como la incorporación del Ni en las propiedades catalíticas.
- Sintetizar catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO₂, mediante el método de preparación que resulte ser el óptimo, variando la relación molar para estudiar el efecto de la composición en la actividad catalítica y estabilidad.
- Analizar el efecto que tienen las condiciones de tratamiento térmico (naturaleza del gas y temperatura del tratamiento) en la actividad catalítica de los catalizadores de oro soportados para la oxidación de CO.
- Realizar pruebas de caracterización de los catalizadores sintetizados para conocer la naturaleza de su comportamiento catalítico.
- Mediante pruebas de actividad catalítica y de estabilidad determinar las condiciones óptimas de preparación para obtener un catalizador altamente activo y estable.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Catálisis

A principios del siglo XIX, cuando el estudio científico de la química apenas comenzaba, se observaron una serie de reacciones químicas que dependían de sustancias que se encontraban en pequeñas cantidades y que parecían no participar en la reacción. En 1863, el científico suizo J. J. Berzelius dio una definición a estos fenómenos siendo la descripción textual la siguiente: "Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer, sobre otras sustancias, un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas [...] Esta nueva fuerza desconocida hasta hoy es común a la naturaleza orgánica e inorgánica. Sin embargo, como no podemos ver su conexión y mutua dependencia es más conveniente dar a esta fuerza un nombre separado. La llamaremos *fuerza catalítica* y llamaremos a la descomposición de sustancias por esta fuerza *catálisis*." Aunque el concepto de fuerza catalítica se descartó, el término de catálisis se ha empleado para describir los procesos en los cuales la rapidez de reacción es modificada por una sustancia química o compuesto que permanece en la reacción sin alterarse químicamente, dicha sustancia se denomina catalizador.

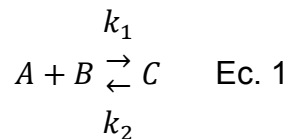
W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la rapidez de transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.^[1]

La catálisis es una rama de la fisicoquímica que estudia el efecto acelerador y/u orientador de una sustancia química (catalizador) en un medio de reacción. Además, está íntimamente relacionada con la cinética química, la cual se encarga del estudio dinámico de las reacciones químicas considerando el mecanismo a nivel molecular de dichas transformaciones. El mecanismo de reacción es la secuencia de eventos químicos individuales (etapas elementales) cuyo resultado global produce la reacción observada. La rapidez de reacción es la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química y se define en términos de parámetros que se pueden medir durante la transformación; por lo tanto, se puede definir como la variación de la

concentración de reactivos y/o productos consumidos o producidos en el sistema por unidad de tiempo. Dentro de los factores de los que depende la rapidez de reacción se encuentran la energía de activación, la cual es la energía mínima necesaria para que los reactivos formen un producto; así como la temperatura del sistema reaccionante y concentración de reactivos.

Las propiedades de un catalizador son las siguientes:

- 1.- Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G^\circ > 0$).
- 2.- Un catalizador promueve un mecanismo de reacción alternativo, en el cual la energía de activación es menor comparada con la que habría en ausencia del mismo.
- 3.- El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador y/o un efecto de selectividad, el último ocurre cuando en un proceso varias direcciones termodinámicas son posibles.
- 4.- El catalizador tiene una vida limitada; sin embargo, para lapsos de tiempo cortos se considera que permanece inalterado.
- 5.- Para una reacción en equilibrio,



el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio, $K_e = k_1/k_2$, esto implica que un aumento de la rapidez en una dirección está acompañado de un aumento similar en la rapidez de la reacción inversa. Esto se deduce del principio de la reversibilidad microscópica, el cual dice que los pasos del mecanismo de reacción deben de ser los mismos en un sentido o en el otro, como consecuencia, en el equilibrio la rapidez de la reacción directa e inversa son iguales. ^[2]

6.- Los sitios activos del catalizador operan de una manera cíclica, es decir, se combinan por lo menos con un reactivo y quedan libres al formarse el producto. El sitio liberado se puede recombinar con otro reactivo para producir otro ciclo, y así sucesivamente.

La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En función del medio reaccionante y del catalizador, la catálisis se clasifica en tres grupos: homogénea, heterogénea y enzimática.

2.1.1. Catálisis homogénea

Tanto el catalizador como las especies reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseosa, líquida o sólida.^[3] Se considera también como catálisis homogénea el caso en el que uno de los reactivos es un gas y los otros junto con el catalizador son líquidos, debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido.

En este tipo de catálisis la naturaleza de los productos no influye, generalmente la rapidez de reacción es grande, se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y no hay envenenamiento. La rapidez de reacción es mayor que la que presentan los catalizadores heterogéneos debido a que los catalizadores homogéneos poseen un alto grado de dispersión y en teoría cada átomo puede ser individualmente activo, además la elevada movilidad de las moléculas en la mezcla de reacción da lugar a más colisiones y los reactivos se pueden aproximar a los centros catalíticamente activos desde cualquier dirección; por lo tanto, la reacción en uno de los centros no impide que se produzcan otras en los centros vecinos. Esto permite el uso de bajas concentraciones de catalizador y condiciones de reacción suaves. Las reacciones catalizadas de manera homogénea están controladas principalmente por la cinética y, en mucha menor medida, por el transporte de materia, ya que el transporte de reactivos hasta el catalizador se produce fácilmente.

Esta catálisis presenta el inconveniente de que es difícil separar el catalizador del medio reaccionante, lo cual resulta más costoso que los procesos heterogéneos convencionales. Debido a esta dificultad se ha intentado diseñar catalizadores heterogéneos soportados, en estos se desea inmovilizar el complejo metálico activo sobre un soporte como sílice, titania, alúmina o carbón. Aunque en muchos casos no es posible, porque la entidad catalítica activa no es el complejo inicialmente introducido en la reacción, sino una especie derivada de él.

2.1.2. Catálisis heterogénea

Los procesos heterogéneos son aquellos en los que el catalizador, reactivos y/o productos se encuentran en distintas fases y, por lo tanto, existe una frontera.^[4] Generalmente el catalizador es un sólido, mientras que los reactivos y/o productos son líquidos y/o gases.

Para que el fenómeno catalítico ocurra, se necesita una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Sin embargo, esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se lleva a cabo en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido, lo cual nos lleva al concepto de adsorción.

El proceso de adsorción en general es exotérmico y un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$).

Todos los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie moléculas, átomos, o iones que se encuentran a su alrededor. Una superficie puede formarse por la ruptura de un cristal perteneciente a un sólido covalente, por ejemplo el diamante o un metal. En el proceso de ruptura del cristal, algunos enlaces covalentes entre átomos se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie tenga una o más valencias libres. El número y tipo de estas valencias depende de la estructura del sólido y del ángulo que haya sido utilizado para provocar la fractura. Cualquier átomo que se localice en la superficie creada se encuentra en una posición poco usual, el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie disminuye y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas (Figura 1). Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un rearrreglo electrónico con el sistema tal como se observa en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una adsorción química o quimisorción.

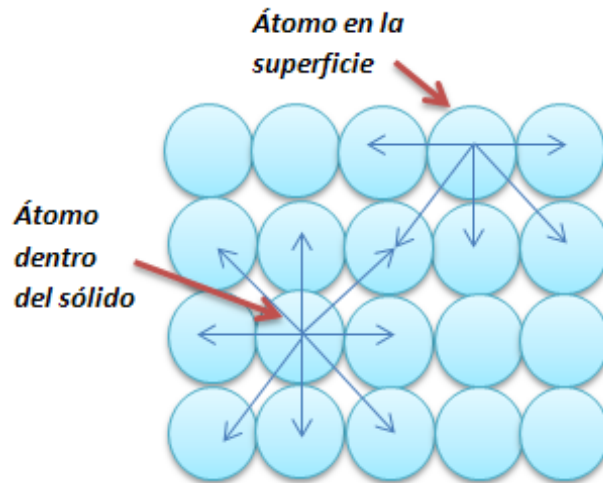


Figura 1. Representación de una superficie y el balance de fuerzas en la superficie y en el interior del sólido.

Algunas características de la quimisorción son las siguientes:

- Especificidad. Sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (fluido) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un enlace químico.
- Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlaces) se desprende una cantidad de calor.
- La quimisorción requiere el suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado.

Otro tipo de adsorción es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe rearrreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación de la molécula se le llama adsorción física o fisorción.

En la quimisorción los nuevos enlaces formados en la superficie metálica son siempre en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. En la fisorción no ocurren tales cambios. ^[5]

Por otro lado, la catálisis heterogénea comprende, por lo general, las siguientes etapas, [6] mostradas en la Figura 2:

- 1.- Transporte de los reactivos del seno del fluido a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
- 2.- Transporte de los reactivos en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
- 3.- Adsorción de los reactivos en puntos internos de la partícula catalítica.
- 4.- Reacción química de los reactivos adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
- 5.- Desorción de los productos adsorbidos.
- 6.- Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula catalizadora.
- 7.- Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido al seno del fluido.

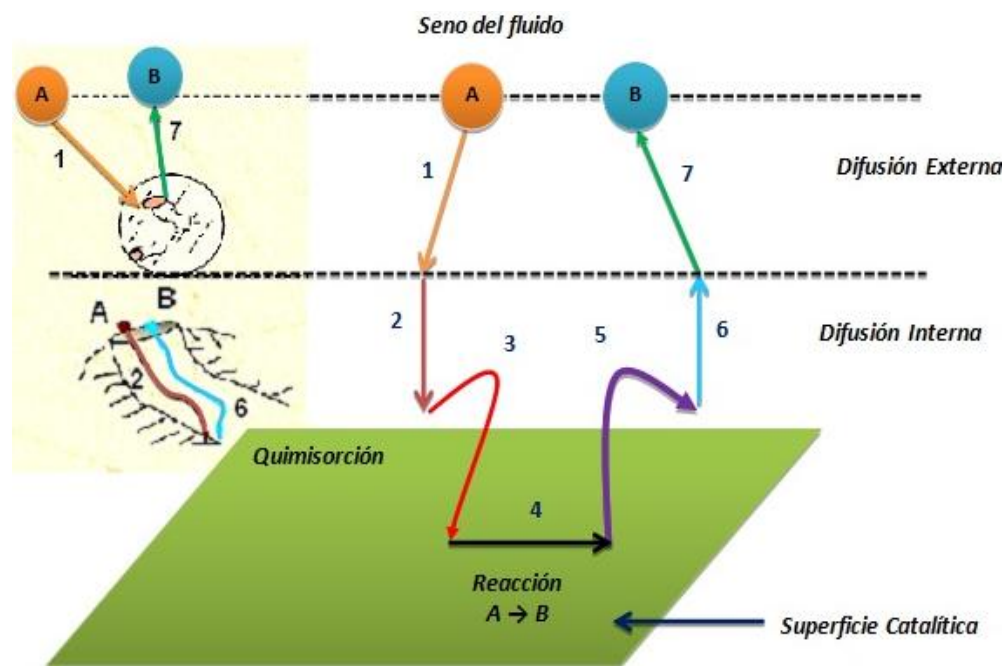


Figura 2. Pasos de una reacción catalítica heterogénea.

2.1.2.1. *Aplicaciones industriales*

La catálisis heterogénea es la más común y de mayor aplicación industrial debido principalmente a la facilidad con la que se pueden separar los productos finales y el catalizador.

Dentro de los catalizadores heterogéneos, se pueden distinguir dos tipos, los catalizadores másicos y los sólidos (soportados). Los catalizadores másicos son aquellos en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador.

Los catalizadores soportados constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tienen el mayor impacto económico, especialmente en procesos de refinado e industria química. Estos sólidos, de composición altamente compleja pueden ser descritos en tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La *fase activa* es directamente la responsable de la actividad catalítica. Dicha fase puede estar compuesta por uno o varios elementos químicos y se caracteriza porque puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Por otro lado, la fase activa puede tener un costo muy elevado o puede ser sensible a las variaciones de las condiciones ambientales como temperatura, humedad, etc., por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y, por lo tanto, presentar un área superficial por gramo elevada. ^[7] Los soportes tienen estados de oxidación que les permite adsorber reactivos y/o especies atómicas disociadas y especies completamente inertes. Es importante que el soporte tenga resistencia mecánica elevada si los flujos son muy altos, o una buena resistencia térmica si la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas.

Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos (zeolitas, Al_2O_3).

El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. ^[7] Se conocen dos tipos de promotores: *texturales*, que son

aquellos que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad.

Por otro lado, la aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de las tres principales características de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

La *actividad* es la consecuencia directa del efecto acelerador y se define como una rapidez de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador.

La *selectividad* de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad se debe a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras proporciona mayor cantidad del producto deseado. La selectividad se puede definir como la cantidad de producto constituido en función de la rapidez total de formación de productos.

La *estabilidad* de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida del catalizador.

La mayor parte de los catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos) con alta energía reticular. Los metales de transición se usan gracias a que presentan diferentes estados de oxidación, con lo cual forman complejos que favorecen las reacciones de óxido-reducción, ya que actúan como donador o receptor de electrones. Cuando son la fase activa quimisorben los reactivos, produciendo especies que favorecen las reacciones. Algunos óxidos de los metales de transición también son usados como soportes, ya que se pueden reducir y por lo tanto adsorber especies atómicas. Los metales más utilizados como fase activa en catalizadores heterogéneos son: Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ag y Pt. El Ru y el Ir tienen pocas aplicaciones. Dos metales que habían sido poco usados en catálisis son el osmio (Os), con sus óxidos que son muy tóxicos, y el oro (Au) que hasta hace poco tiempo se decía que tenía poca o ninguna actividad catalítica.

La elección del catalizador puede estar determinada por las condiciones de reacción.

2.1.3. Catálisis enzimática

La mayoría de las reacciones que ocurren en los organismos vivos están catalizadas por moléculas denominadas enzimas, siendo la mayoría de éstas proteínas. Una enzima es específica en su acción; muchas enzimas catalizan sólo la conversión de un determinado reactivo en un producto (y la reacción inversa); otras enzimas catalizan sólo ciertas clases de reacciones (por ejemplo, la hidrólisis de ésteres). Las enzimas provocan un aumento muy considerable de la rapidez de reacción, y en su ausencia, la mayoría de las reacciones bioquímicas tienen lugar con una rapidez despreciable, por ejemplo la catalasa acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno aproximadamente 370 000 veces, con respecto a la rapidez de descomposición que presenta el H_2O_2 en ausencia de un catalizador, mientras que el catalizador inorgánico más activo (el platino) acelera la reacción 20 000 veces.

La molécula sobre la que actúa una enzima se denomina sustrato. El sustrato se enlaza a un centro activo de la enzima y forma un complejo enzima-sustrato; mientras está enlazado a la enzima, el sustrato se transforma en producto, momento en el cual se libera de la enzima. ^[6]

Este tipo de catálisis se caracteriza por ser altamente selectiva y llevarse a cabo a bajas temperaturas.

2.2. El oro en la catálisis

El oro puede existir como especie metálica debido a que la formación de óxidos de oro es termodinámicamente no espontánea. El oro puede tener valencia 1+ o 3+ en sus compuestos, siendo el estado de oxidación 3+ el más estable y, por tanto, el estado de oxidación que presenta en la mayoría de los complejos que forma. En sus complejos, el oro forma enlaces más estables con los halógenos y el azufre, menos estables con oxígeno y fósforo y muy débiles con nitrógeno. Los enlaces entre oro y carbono son normalmente estables, como en los complejos de cianuro y varios compuestos orgánicos.

Este metal se funde a 1063 °C y ebulle a 2970 °C, es el más maleable y dúctil de todos los metales y es un buen conductor eléctrico y térmico. Finamente pulverizado presenta un color negro, y en suspensión coloidal su color varía entre el rojo rubí y el púrpura. El oro es inalterable por la mayoría de los agentes químicos, aunque es soluble en mezclas que contienen cloruros,

bromuros o yoduros, también es soluble en agua regia y en una mezcla de agua con cianuro de potasio. Debido a su configuración electrónica ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$) el oro presenta una extraordinaria resistencia a la oxidación y a la corrosión bajo condiciones normales, así como su comportamiento químico en general. Todas estas propiedades son conocidas, siempre y cuando se hable a nivel macroscópico.

Con el transcurso del tiempo, el oro se convirtió en el metal más precioso debido a su brillantez y durabilidad. En la antigüedad esta característica atrajo a los gobernadores de comunidades para utilizarlo como un símbolo de juventud eterna, belleza y poder. Actualmente se utiliza para la electrónica, electrodos, sensores, etc.

Hasta hace algunos años el oro había tenido pocas aplicaciones como catalizador heterogéneo debido a su carácter inerte y a su limitada afinidad a la adsorción de gases. Este concepto cambió hasta la década de los 70's cuando Wood y Wise demostraron que una película de oro mostraba actividad catalítica para la reacción de hidrogenación del ciclohexeno,^[8] Cha y Parravano observaron que la afinidad del Au con el oxígeno aumentaba al disminuir el tamaño de las partículas metálicas,^[9] Bond et al. reportaron la hidrogenación de olefinas usando un catalizador de oro,^[10] Stephan y Ponec encontraron que el Pt en aleaciones con Au adsorbía CO^[11] y Ozin demostró que el oro en forma microscópica tenía actividad en la reacción de oxidación de CO.^[12] Todo lo anterior tenía algo en común, la actividad catalítica del Au era inferior a la de otros metales nobles.

Fue hasta los 80's cuando Haruta encontró que el oro depositado como nanopartículas (<5 nm) en un óxido metálico (por ejemplo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2), usando el método de depósito-precipitación con NaOH, presentaba una alta actividad catalítica para la oxidación del monóxido de carbono a temperaturas por debajo de la ambiental.^[13] Con esto se mostró que las propiedades del oro son diferentes cuando se presentan en forma nanométrica en relación a su forma másica e inició el interés en las propiedades catalíticas del oro.

Investigaciones realizadas por Lin et al. en catalizadores Au/ TiO_2 y Au/ SiO_2 , revelaron la participación del oxígeno de la red de TiO_2 en la oxidación de CO,^[14] lo cual sugiere que el oro promueve la formación de vacancias de oxígeno en la superficie de TiO_2 , modificando sus propiedades, lo que incrementa la adsorción de CO. Después de esto, Schubert et al. agruparon

en dos categorías a los soportes: Los inertes o no reducibles, como SiO_2 , MgO y Al_2O_3 , que provocan que los catalizadores sean menos activos aún con una alta dispersión del metal, y que la actividad catalítica tenga dependencia con el tamaño de partícula, tomando lugar la adsorción de O_2 directamente sobre las partículas metálicas. Por otro lado, los soportes activos o reducibles, como Fe_2O_3 , TiO_2 , disminuyen la dependencia de la actividad con respecto al tamaño de partícula y pueden proveer el oxígeno para la reacción.^[15] Esto difiere con lo mencionado por Haruta, quien asegura que la alta actividad catalítica corresponde a la interacción metal-soporte y a la alta dispersión del metal.^[16] Gates et al. han mostrado que la actividad en la oxidación de CO depende de la relación oro metálico a catiónico,^[17,18] mientras tanto, Valden y col. mencionan que los cambios en la estructura electrónica del oro son la principal razón de la alta actividad de este metal en dicha reacción y que estos cambios son debidos al efecto del tamaño de partícula.^[19-21]

Por otro lado, se ha encontrado que la actividad de los catalizadores de oro depende de:^[19, 22, 23] el método y condiciones de síntesis, del tamaño de partícula, la cantidad de fase activa, la adición de promotores, las condiciones del tratamiento térmico, el soporte, las condiciones de almacenamiento de los catalizadores y de las diferentes especies de oro (cúmulos, cationes y nanopartículas). A pesar de esto, los catalizadores reportados son altamente activos a baja temperatura en la oxidación de CO, lo cual representa una opción viable para emplearse en dicha reacción.

Dentro de los estudios que se le han realizado al oro en forma nanométrica se ha encontrado que puede catalizar otras reacciones con aplicaciones importantes en la industria y en la remediación ambiental, por ejemplo la hidroclicación de etileno, oxidación de alcoholes y producción de H_2O_2 a través de la oxidación de H_2 , la reducción de N_2O y de NO tanto con propeno^[24-28] como con CO^[29] y con H_2 ,^[30] la descomposición de ozono,^[31] la oxidación completa de hidrocarburos,^[32-36] la hidrogenación selectiva de aldehídos α , β insaturados, la reacción de desplazamiento del gas de agua^[37] y la epoxidación de propileno,^[38] entre otras.

Una de las principales limitaciones de los catalizadores a base de nanopartículas de oro es la baja estabilidad de dichas partículas en condiciones ambientales, ya que el tamaño de partícula aumenta cuando son expuestas a condiciones ambientales durante periodos de tiempo relativamente cortos (unas cuantas semanas) lo que genera desactivaciones importantes de los catalizadores. Debido a que la actividad catalítica depende fuertemente de este factor, algunos

investigadores han hecho referencia al tema atribuyendo el fenómeno principalmente a la luz, al aire y a la humedad presente en el ambiente. [39-43]

Otros factores que provocan la desactivación de este tipo de catalizadores, es la presencia de carbonatos que bloquean los sitios activos, [44-46] la sinterización de las partículas y la transformación de fases del soporte debida a la temperatura, ya que generan una progresiva disminución de la actividad catalítica. [44,47]

Esto podría explicar, en parte, por qué a pesar de las muy altas actividades mostradas por este tipo de catalizadores, en varias reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica, aún no se aplica comercialmente en dispositivos para tal fin.

2.3. El níquel en la catálisis

El níquel es un metal de transición de aspecto blanco-plateado y puede exhibir un brillo intenso, es duro, maleable, dúctil, resistente a la corrosión, buen conductor de calor y de electricidad, además presenta propiedades magnéticas por debajo de 345 °C. Se funde a 1455 °C y ebulle a 2730 °C. Cuando está finamente dividido es de color negro. En los compuestos se encuentra principalmente con estado de oxidación 2+, aunque también puede presentar estados de oxidación 1+, 3+ y 4+. Además de los compuestos simples, el níquel forma una variedad de compuestos de coordinación o complejos. La mayor parte de los compuestos de níquel son solubles en agua y presentan un color verde o azul debido a la hidratación o a la unión de otros ligandos al metal. El ion hexaacuoníquel (II) presente en soluciones acuosas de compuestos simples es a su vez un complejo, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{2+}$.

El níquel metálico no es muy activo químicamente, sin embargo, es un agente reductor fuerte, es soluble en ácido nítrico diluido y en la mayor parte de los ácidos, no se oxida en frío ni es atacado por el agua, es inerte a las bases y reacciona con el cloro, oxígeno y azufre.

En la naturaleza, el níquel aparece en forma de metal en los meteoritos junto con el hierro (formando las aleaciones kamacita y taenita) y se encuentra en el núcleo de la Tierra con el hierro e iridio, formando entre estos tres metales una aleación increíblemente dura y pesada. Combinado

se encuentra en minerales como garnierita, millerita, niquelita, pentlandita, pirrotina, etc. También está presente en pequeñas cantidades en plantas, animales, en el agua de mar y en el petróleo.

En la antigüedad el níquel se empleó sin conocerlo, ocasionalmente como impureza del cobre debido a que el níquel aparece en algunos minerales de este metal.

En el siglo XVII, los mineros alemanes de la baja Sajonia encontraron un mineral de color rojizo (niquelina) que por su apariencia debía contener cobre, metal muy importante para ellos. Sin embargo, todos los procedimientos empleados para su extracción resultaron baldíos, malgastándose tiempo y dinero.

Este mineral, motivo de tantos problemas mineros, fue objeto de numerosas discusiones científicas. En 1729, Cramer, un minero sajón, sugirió que no podía contener otra cosa que cobalto. Linneo especificó que contenía cobre y arsénico y Wallerius, más tarde, que era un mineral de arsénico, hierro y cobalto. Esto se reforzó al aparecer un mineral semejante, en una mina de cobalto de Helsingland, en Suecia. Fue hasta 1751 que el químico sueco Alex Frederik Cronstedt logró aislar el níquel y determinó que se trataba de un nuevo metal.

Este descubrimiento fue enseguida contestado fuera de Suecia y Alemania. Los químicos franceses, Sage en “Elementos de Mineralogía” (1772) y Monnet en el “Tratado de la disolución de metales” (1775) manifestaron que el cobalto y el níquel eran el mismo elemento. Sólo las investigaciones efectuadas por los químicos de comienzos del siglo XIX confirmaron que Cronstedt estaba en lo correcto.

Anteriormente, el níquel no tenía la menor importancia. No obstante, toda la metalurgia del níquel adquirió un gran desarrollo a partir del premio que la compañía alemana Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses, prometió conceder a quien creara una aleación que igualase en color a la plata de 12 quilates, con la que se pudiera hacer cualquier tipo de utensilio casero. De ahí partió el argentán que después sería la plata alemana.

Entre algunas de las aplicaciones de este metal se encuentran las siguientes:

- Los minerales que contienen níquel, como la niquelina, se emplean para colorear el vidrio

ya que le confiere un color verde.

- Se utiliza como metal base de numerosas aleaciones con múltiples propiedades: Aleaciones resistentes al creep a altas temperaturas (superaleaciones), aleaciones resistentes a medios químicos agresivos (Hastelloy, metal Monel), aleaciones con memoria de forma (nitinols), aleaciones con dureza, maleabilidad, ligereza, cualidades térmicas y eléctricas, etc. ^[48]

Los metales con los que principalmente forma aleaciones son el cobre, cromo, aluminio, cobalto, manganeso, oro y plata.

- En la acuñación de monedas, a veces puro y, más a menudo, en aleaciones como el cuproníquel. ^[48]
- En el cromado de hierro, primero se recubre el metal con cobre, después con níquel y finalmente con cobre de nuevo.
- Los hidróxidos de níquel se emplean en las baterías recargables de níquel-cadmio. ^[48]
- El sulfato de amonio y níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se utiliza en soluciones para galvanizado de níquel, así como el cloruro de níquel (NiCl_2).

Respecto a su uso en la catálisis, se considera al químico francés Paul Sabatier el padre del proceso de hidrogenación, ya que en 1900 descubrió que la presencia de trazas de níquel cataliza la hidrogenación de los alquenos, esto fue un hito en la catálisis heterogénea. Poco después llegaron las aplicaciones industriales importantes. ^[49]

En la actualidad, finamente dividido se emplea como catalizador para la hidrogenación de aceites vegetales para obtener margarinas y grasas sólidas. ^[50] También se utiliza en un gran número de procesos, incluida la hidrogenación del petróleo, ^[50] la reformación de hidrocarburos con vapor de agua, ^[51-55] la descomposición catalítica del metano, ^[56-60] la hidroxigenación de fenol, ^[61] entre otros.

A pesar de que el níquel como catalizador en los procesos químicos ha sido menos investigado en comparación con otros metales, se sabe que los catalizadores a base de níquel con tamaño de partículas pequeñas son la clave para reacciones como las que se mencionaron anteriormente, así como para la producción de fertilizantes, pesticidas y fungicidas. ^[48]

2.4. Catalizadores bimetálicos

En el campo de la catálisis heterogénea se han utilizado catalizadores que contienen dos o más metales. La mayoría de las investigaciones se han realizado en catalizadores bimetálicos que contienen un metal de los grupos 8-10 más uno del grupo 11. ^[1]

La adición de un segundo metal a un catalizador de un metal noble altera el desempeño catalítico por una superposición de propiedades monometálicas. ^[62-66] Una posible interpretación de este comportamiento es un cambio en las propiedades electrónicas de cada componente debido a la formación de una aleación. En una segunda interpretación, la formación de aleaciones cambia la geometría de los sitios disponibles como resultado de la formación de nuevas estructuras. ^[67]

Con relación al factor geométrico se han hecho las siguientes consideraciones: (a) Separación y reordenamiento físico superficial de los átomos de un metal por la presencia de los átomos del otro metal y (b) bloqueo de sitios activos de un metal. ^[68] Goodman y colaboradores han sugerido que los átomos en los bordes y otros sitios de baja coordinación que son altamente activos son los primeros en ser desplazados cuando se adiciona un segundo metal a la superficie monometálica. ^[69] Con respecto al factor electrónico, Hall y Emmett propusieron que la alteración del estado electrónico se debe a la donación de densidad electrónica de metales del grupo 11 a la banda d que no está completamente llena de los metales del grupo 8, 9 y 10. ^[70,71]

Muchas investigaciones exponen la existencia de sinergismo catalítico (aumento de la actividad catalítica de manera considerable y en algunas ocasiones más alta que la suma de las actividades de cada metal), entre componentes de la aleación debido al efecto electrónico. ^[72]

Por consiguiente, la alteración de las propiedades electrónicas o geométricas de un sitio activo puede generar una mayor estabilidad de la fase activa, una mayor actividad debido a cambios en la adsorción de reactivos y productos ^[73] y una mayor selectividad como resultado de la supresión

de reacciones secundarias. ^[74,75] Por otro lado, en los catalizadores bimetálicos el tipo de metal y concentración también pueden ser utilizados para mejorar el desempeño catalítico con respecto a los sistemas monocatalíticos.

La selección de un par de metales como candidatos para un catalizador bimetálico puede clasificarse dentro de los tres siguientes casos:

- 1.- Par de metales que presentan alta miscibilidad.
- 2.- Par de metales que muestran miscibilidad limitada.
- 3.- Par de metales que tienen miscibilidad muy limitada.

Por lo tanto, existen tres posibilidades en torno a la composición de partículas bimetálicas, las cuales son:

- a) Las partículas pueden ser bimetálicas y de composición homogénea (soluciones sólidas).
- b) Los metales pueden existir como fases separadas pero estar en contacto íntimo, por ejemplo estructuras *core-shell* en las cuales uno de los metales queda encapsulado en una fina capa del otro. ^[76-80]
- c) Los metales se segregan en islotes. Cada cristal contiene sólo uno de los metales respectivos (dispersión de fases monometálicas).

Debido a los beneficios que se pueden obtener con los catalizadores bimetálicos, combinar nanopartículas de oro y níquel puede ser una buena alternativa para obtener un catalizador con una mayor actividad en la oxidación de CO, así como una mayor estabilidad del mismo.

2.4.1. Catalizadores bimetálicos Au-Ni

El desarrollo de sistemas bimetálicos Au-Ni ha permitido mejorar la actividad catalítica, selectividad y/o estabilidad de los catalizadores en reacciones como electrooxidación de ácido

fórmico, ^[81] deshidrogenación de propano, reacción de desplazamiento del gas de agua, ^[82] hidrodechloración de 2, 4-diclorofenol, ^[83] hidrogenación selectiva de alquinos ^[84] y la reformación de metano con vapor. ^[85]

Debido al mejoramiento que se ha observado en las propiedades de los catalizadores bimetálicos y a que las partículas de oro (<5 nm) soportadas sobre óxido de titanio presentan alta actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO, ^[86,87] así como una desactivación en cortos periodos de tiempo, como se mencionó anteriormente, es posible que la incorporación de otro metal como fase activa sobre el soporte modifique las propiedades de las partículas como resultado de la interacción entre los metales y el soporte y de esta forma se logre obtener un catalizador de Au más estable y altamente activo.

El uso del catalizador bimetálico Au-Ni/TiO₂ podría ser capaz de combatir los problemas de emisión de CO de la puesta en marcha en frío y la eliminación de óxidos de nitrógeno de los motores de gasolina y diesel. La justificación para el desarrollo de tecnologías basadas en oro es el prometedor funcionamiento técnico, el relativamente estable precio del oro, así como también la disponibilidad en comparación con el platino. Por lo tanto, dichos catalizadores podrían ocupar un lugar importante en la química verde y sustentable.

2.5. Métodos de preparación

Como se mencionó anteriormente, el método utilizado para la preparación de este tipo de catalizadores influye fuertemente en el tamaño y dispersión de las nanopartículas de oro, así como en la cantidad de metal depositado en el soporte; por ende, sus propiedades dependen de éste. ^[1,88, 89]

La importancia de tener partículas pequeñas es debido a que se aumenta el área superficial y con ello, la aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación en la superficie del oro como bordes, esquinas y otros defectos superficiales, los cuales han sido propuestos como los responsables de la actividad del oro a nanoescala. ^[1,90]

El tamaño óptimo de las partículas de oro es <5 nm para aplicaciones catalíticas y para la oxidación del CO es de 2-3 nm, ^[19,22,23] tal tamaño de partícula puede ser obtenido a base de un control cuidadoso de las condiciones de preparación.

En las últimas décadas, se ha visto un crecimiento en la investigación sobre cómo desarrollar o mejorar métodos de síntesis de catalizadores a base de nanopartículas de Au para obtener resultados óptimos. Dentro de los métodos que más se emplean se encuentran los siguientes:

- Impregnación: Consiste en la humectación o mojado de los poros del soporte con una solución del precursor metálico. El disolvente de la solución se elimina por evaporación de modo que la solución concentrada finalmente resida en los poros. Pueden distinguirse dos métodos de contacto, dependiendo del volumen de solución involucrado: impregnación húmeda e impregnación incipiente.

En la impregnación húmeda se utiliza un exceso de solución. Después de un cierto tiempo el sólido es separado y el exceso de disolvente es evaporado. Las condiciones de impregnación modifican la carga y dispersión del agente activo. Se deben controlar peso del soporte, concentración y volumen de la solución impregnante, tiempo de impregnación y pH de impregnación.

Cuando la cantidad de solución corresponde al volumen de los poros del soporte, el método se denomina impregnación incipiente. En este tipo de impregnación, la solubilidad del precursor de la fase activa del catalizador y el volumen de los poros del soporte determinan la carga máxima disponible. Si se necesita una carga alta, se pueden realizar impregnaciones sucesivas. ^[72]

Las ventajas principales de este método son: simplicidad, bajo costo y puede ser empleado con cualquier soporte.

Presenta desventajas en la obtención de fases activas dispersas (sobre todo para grandes contenidos metálicos), por lo que se recomienda en la obtención de catalizadores con baja carga metálica. ^[72]

La preparación de catalizadores de oro soportado por el método de impregnación da como resultado materiales con baja actividad, debido al gran tamaño de partícula de oro obtenido (>10 nm). Ya que generalmente la impregnación se realiza con una solución de ácido cloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y a pH más bajo que en el método de depósito-precipitación, Haruta ^[43] propuso que el tamaño de las partículas sintetizadas por este método resulta del hecho de que la interacción del HAuCl_4 con el soporte es débil y que la presencia de iones cloruro provocan la movilidad de las nanopartículas y aglomeración durante el tratamiento térmico, propiciando la desactivación por sinterización del catalizador. Este efecto se puede disminuir con el lavado de las muestras pero la carga de oro se ve afectada.

- Co-precipitación: Involucra la precipitación simultánea del precursor de la fase activa y del soporte, en forma de nitratos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, entre otros.

El método de co-precipitación, a diferencia del método de impregnación, permite la eliminación de la mayoría de iones cloruro presentes en solución; es un método fácil de realizar que permite la obtención de partículas pequeñas (<10 nm) siendo una opción para la preparación de catalizadores basados en oro; sin embargo, una de las desventajas que presenta es que algunas partículas de oro podrían quedar ocluidas dentro del soporte, disminuyendo la cantidad de oro disponible como fase activa, ^[91] además este método sólo trabaja en ciertos óxidos metálicos debido a que la rapidez de precipitación de los dos hidróxidos y su afinidad determinan el tamaño de las partículas de oro. ^[1] Al igual que el método de depósito-precipitación, este método produce partículas semiesféricas cuyo lado plano se encuentra unido al soporte aumentando el área interfacial, mejorando la interacción metal-soporte y, por consiguiente, la actividad del catalizador. ^[92,93]

- Depósito-Precipitación (DP): Es un método que consiste en una reacción en fase líquida, en el cual el precursor del metal se agrega a una suspensión en donde se encuentra el soporte, y se precipita en forma de hidróxido como resultado del aumento gradual del pH de la suspensión; ^[1] la superficie del soporte actúa como un agente de nucleación para la fase activa. Un factor importante en este método es asegurarse que la rapidez de nucleación sea mayor en la superficie del sustrato que en la solución. ^[94]

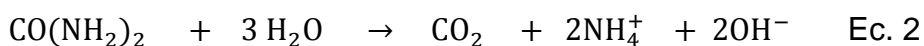
La aplicación del DP depende del punto de carga cero (PZC) del soporte, funcionando bien para aquellos que tienen un valor de PZC mayor a 5, tales como: SiO₂, TiO₂ (usualmente Degussa P25), Al₂O₃, CeO₂, MgO, entre otros. ^[1]

Este método fue desarrollado originalmente por Geus y col. para la elaboración de catalizadores de níquel sobre SiO₂ utilizando ceria. Posteriormente, Haruta utilizó el fundamento de este método para preparar catalizadores de Au soportados empleando hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante. ^[12] Sin embargo, la desventaja que presenta este último (DP NaOH) es que no todo el oro es depositado en el soporte. ^[95]

A pesar de las desventajas mencionadas, el DP NaOH ofrece mejores resultados en términos de actividad catalítica que la impregnación y co-precipitación. ^[95]

Otro procedimiento que es útil para el depósito-precipitación de nanopartículas de oro fue propuesto por Zanella y colaboradores, en éste se emplea urea (CO(NH₂)₂) en lugar de NaOH. Se ha comprobado que el uso de urea permite que casi toda la fase activa se deposite sobre el soporte, obteniéndose aproximadamente un cien por ciento en la carga nominal del metal así como un tamaño de partículas adecuado. ^[96]

El uso de urea en la preparación tiene como ventaja el incremento gradual y homogéneo del pH de la solución, al liberarse lentamente grupos hidróxido (OH⁻) por la hidrólisis de este compuesto que se lleva a cabo al ser calentado a 60°C (Ec. 2), permitiendo que las especies de oro se adhieran al soporte poco a poco y, por lo tanto, se obtenga el depósito casi total del metal en solución; mientras que con el NaOH, el pH aumenta de manera súbita y local perdiéndose la homogeneidad de éste, lo que podría provocar la precipitación en la solución. ^[95]



Los métodos descritos implican precursores clorados tales como el ácido cloroáurico (HAuCl₄) o el cloruro de oro (AuCl₃) y debido a que la sinterización se relaciona con la alta movilidad del Au en el soporte por la presencia de cloruros, los métodos que no involucran este tipo de precursores son más deseables; sin embargo, con estos métodos existe el inconveniente de que la

preparación de catalizadores se debe realizar en ausencia de aire y los precursores son de alto precio.^[95]

Por otro lado, el DP se realiza generalmente a un pH alto, como resultado de esto la mayoría de los enlaces Au-Cl son hidrolizados y una gran cantidad de cloruros pueden ser eliminados eficientemente mediante el lavado de las muestras con agua después del depósito del oro.^[43]

Por lo tanto, de los métodos anteriores se prefiere el depósito-precipitación ya que es una vía para la preparación de catalizadores de oro con tamaños de partículas pequeñas, distribuciones de tamaño más estrechas y baja concentración de cloruros en la muestra, los cuales son aspectos importantes para la actividad del catalizador.

De acuerdo con investigaciones realizadas, un parámetro que tiene una gran influencia en los resultados obtenidos es el tiempo de depósito-precipitación. Para el método de DPU se determinó que el tiempo óptimo es de 16 h, encontrándose que durante la primera hora ocurre la precipitación de casi toda la fase activa y en el resto del tiempo el material madura, disminuyendo el tamaño de partícula.^[90] Para el caso del DP NaOH, se reporta que en un tiempo de reacción de alrededor de 3 horas se logra la máxima cantidad de oro que se puede depositar, así como el tamaño promedio de partículas requerido (<5 nm), para este método también se ha observado que el pH de la solución de oro tiene una gran influencia en los resultados obtenidos. Estos estudios concuerdan en que al incrementarse el pH de la solución, la carga de oro sobre la titania disminuye, así mismo lo hace el tamaño de partícula. Se estableció entonces que el pH que proporciona una mejor correlación entre la carga de oro sobre el soporte y el tamaño de partícula es ~8.^[95]

Dentro de los demás parámetros que influyen en el tamaño de partícula y la cantidad de oro depositado se encuentran la temperatura de reacción y la concentración de la solución que contiene al precursor.^[43]

2.5.1. Métodos de preparación de catalizadores bimetálicos

La síntesis de catalizadores bimetálicos puede involucrar: a) la carga simultánea de ambos precursores de los metales, por ejemplo, por co-impregnación o b) una introducción sucesiva, típicamente por impregnación.^[97] Algunos de los métodos más empleados son los siguientes:

- Co-impregnación: Tiene el mismo principio que el método de impregnación pero en este caso la solución impregnante contiene a los precursores de ambos metales. ^[72]
- Depósito-precipitación secuencial: Consiste en realizar dos veces el método de depósito-precipitación, una para cada metal, esto es, en el primer DP se deposita uno de los metales en el soporte y el producto resultante se utiliza como soporte para el DP del segundo metal. ^[98]
- Co-precipitación: En este caso ocurre la precipitación simultánea de los dos precursores de la fase activa y el soporte. ^[1]

2.5.2. Tratamiento térmico

Uno de los pasos importantes que conlleva la preparación de catalizadores de oro es la activación del material mediante un tratamiento térmico bajo el flujo de un gas y temperatura determinados.

El tratamiento térmico tiene como objetivo estabilizar las propiedades físicas, químicas y catalíticas del catalizador. Durante éste se descomponen compuestos térmicamente inestables (carbonatos, nitratos, hidróxidos, cloruros, etc.) y se modifica la estructura cristalina de los componentes del material, además de formarse la fase activa.

En la mayoría de los métodos de preparación, se ha observado que después del secado el estado de oxidación del oro es 3+. ^[1] Algunos autores aseguran que el oro metálico es la especie activa para la oxidación del CO a bajas temperaturas, mientras que otros han propuesto que las especies de oro que se encuentran en forma catiónica también son activas o incluso que su actividad es superior a la del oro metálico; sin embargo, existe la posibilidad de que estas especies sean inestables. ^[99]

El tratamiento térmico, el cual consiste en someter al catalizador a un aumento gradual de temperatura en presencia de un gas reductor como H₂ u oxidante como aire, se utiliza para reducir Au³⁺ en Au⁰. La formación de Au⁰ en presencia de aire con temperatura se debe a la inestabilidad del óxido áurico, Au₂O₃ ($\Delta H_f = 19.3 \text{ kJ/mol}$). ^[1] Es importante considerar que no necesariamente todo el oro se reduce, ya que pueden llegar a permanecer algunas especies iónicas.

La temperatura y la atmósfera a la cual se somete el catalizador una vez que el oro se ha depositado en el soporte deben ser apropiadas para obtener fases que sean estables en las condiciones de reacción, y que a la vez eviten la sinterización, tanto como sea posible.

Debido a que las condiciones del tratamiento térmico también son determinantes en el tamaño de las nanopartículas de oro, la formación de Au⁰ se debe de realizar bajo condiciones controladas. Dentro de los principales factores a considerar se encuentran los siguientes: ^[1]

- Naturaleza del gas: Con un tratamiento térmico bajo un flujo de H₂ o Ar se consigue la formación de nanopartículas de menor tamaño que cuando se usa aire. Dos interpretaciones fueron propuestas por Haruta et al. para explicar el tamaño de la partícula de oro que se obtiene cuando se utiliza H₂: (i) la reducción comienza a una temperatura menor, lo cual conduce a una fuerte interacción entre las partículas de oro y el soporte TiO₂, y previene la sinterización de las partículas; (ii) la reducción bajo H₂ elimina los cloruros remanentes de la superficie del soporte como HCl. ^[43]
- Rapidez del flujo del gas y peso de la muestra: Se ha observado que el tamaño promedio de la partícula de oro disminuye y la distribución de tamaño empieza a ser más estrecha cuando la rapidez del flujo aumenta para una cantidad determinada o cuando el peso de la muestra disminuye para un flujo de gas determinado, esto debido, probablemente, a la eliminación más eficiente de moléculas de agua o de cloruros presentes en la muestra. ^[43]
- Temperatura de tratamiento: El tamaño de partícula aumenta con el incremento de la temperatura final del tratamiento térmico. Sin embargo, el crecimiento de la partícula no es drástico, incluso a temperaturas cercanas a la de fusión y Tamman de las nanopartículas (~300 °C y ~130 °C, respectivamente, para una partícula de oro de ~2.5 nm), especialmente en el caso del tratamiento bajo H₂. Lo que indica que las partículas son estabilizadas por el soporte. ^[43]

2.6. Mecanismo de reacción para la oxidación de CO

Para la reacción de oxidación de CO varios tipos de mecanismos son posibles debido a que éste puede diferir de un tipo de catalizador a otro, diversos mecanismos pueden funcionar al mismo

tiempo en un catalizador dado y, por consiguiente, un mecanismo en particular puede ser predominante bajo un determinado conjunto de condiciones de reacción.^[1]

Sin embargo, la activación del oxígeno molecular generalmente se considera como la clave del paso catalítico en los catalizadores altamente activos de Au en la oxidación. Para la oxidación de CO, la literatura menciona que la activación del O₂ ocurre en sólo una fracción de los átomos de Au en la superficie, preferentemente en sitios de baja coordinación. Un número de modelos propone que el O₂ es activado en o cerca de la interfase metal-soporte.^[85]

Dentro de los mecanismos de reacción más destacados para la oxidación de CO catalizada con Au/TiO₂ se encuentran los siguientes:

- Un modelo establece que la adsorción del oxígeno ocurre directamente en las partículas de Au (1), el enlace O-O se debilita en un sitio común de adsorción junto con el CO, éste toma una de las partículas de oxígeno y se forma CO₂. En este modelo el soporte toma una participación de estabilización de las partículas de Au.^[20,100] En otro modelo, se asume que el oxígeno en forma superóxida (O₂⁻)^[101] es adsorbido en la interfase del metal-soporte (2), y el CO en la partícula metálica. Para después ocurrir la disociación del O₂ para formarse el CO₂^[102-104] ya sea a través de la partícula metálica (a) o directamente (b). También existe la propuesta de que el O₂ al adsorberse en el soporte, se disocie inmediatamente (3) y reaccione con el CO adsorbido en la partícula metálica.^[103,104] Estas teorías están esquematizadas en la Figura 3.

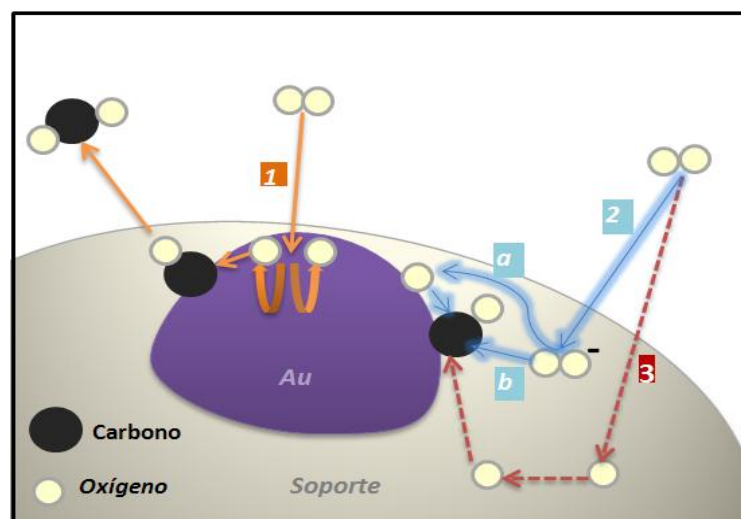


Figura 3. Mecanismo de la oxidación de CO en el catalizador de oro sobre un óxido metálico.

- Otro modelo es el propuesto por Haruta (Figura 4), en éste se considera que todas las partículas de oro se encuentran en estado metálico y ya que el soporte utilizado es un óxido reducible es posible que existan vacancias de oxígeno en su superficie. Dichas vacancias pueden ser más comunes cerca de la partícula de oro que en otras partes. Las moléculas de oxígeno pueden adsorberse en estas vacancias como O_2^- y si no se encuentra cerca de un sitio de oro puede migrar hacia él; la distancia promedio que atraviesa es menor conforme el tamaño de la partícula disminuye, y por lo tanto el número de especies activadas de oxígeno cerca de las partículas de oro puede incrementarse. El ión superóxido puede disociarse en el borde de las partículas antes de reaccionar.^[1]

Para este mecanismo, Haruta propone que a temperaturas debajo de $-73\text{ }^\circ\text{C}$, la superficie de TiO_2 y el área interfacial alrededor de las partículas de Au está cubierta con iones carbonato, formados en la reacción de superficie de CO. A estas condiciones la reacción de CO con O_2 tiene lugar sólo en la superficie de Au, más específicamente en sitios de baja coordinación. En esta reacción pueden estar involucrados dos sitios diferentes pero adyacentes en el borde, esquina o imperfección de la partícula. A temperaturas alrededor de $27\text{ }^\circ\text{C}$ el oxígeno es de alguna forma activado por el soporte ya que éste se adsorbe en las vacancias de oxígeno que se encuentran en la superficie del TiO_2 , mientras que el CO es quimisorbido en la partícula de oro metálico. Este concepto se enfoca en la periferia de la partícula, donde los dos reactivos adsorbidos se pueden encontrar, esto es, en una reacción en la interfase oro-soporte. A temperaturas intermedias entre $-73\text{ }^\circ\text{C}$ y $27\text{ }^\circ\text{C}$, la reacción procede en el área interfacial, la cual está parcialmente cubierta con carbonatos.^[1]

Por otro lado, este modelo también explicaría la desactivación de los catalizadores debida a la existencia de iones carbonato, no reactivos, que bloquean las vacancias impidiendo la adsorción del oxígeno.^[1]

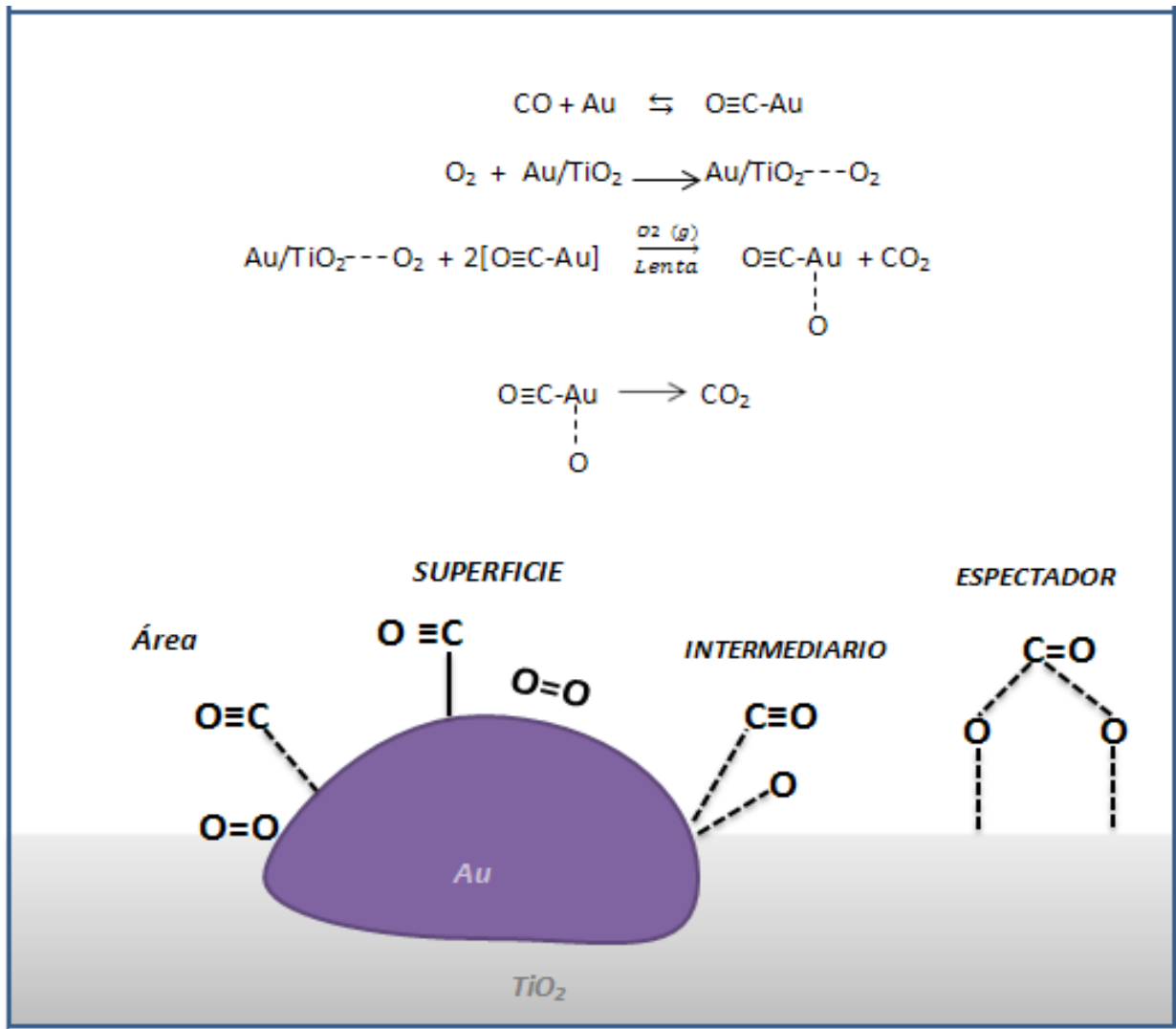


Figura 4. Mecanismo propuesto por Haruta.

- En el mecanismo propuesto por G. C. Bond y D. T. Thompson (Figura 5) se considera que oro catiónico, Au^{3+} u Au^+ , está presente en la interfase entre el metal y el soporte, así como en el borde de la partícula. El proceso supone que estos cationes soportan iones hidroxilo mientras que en el oro metálico se adsorbe el monóxido de carbono, es entonces cuando la reacción procede por la oxidación de un ión hidroxycarbonilo por O_2^- que se adsorbe en las vacancias que tiene el soporte. ^[1,105]

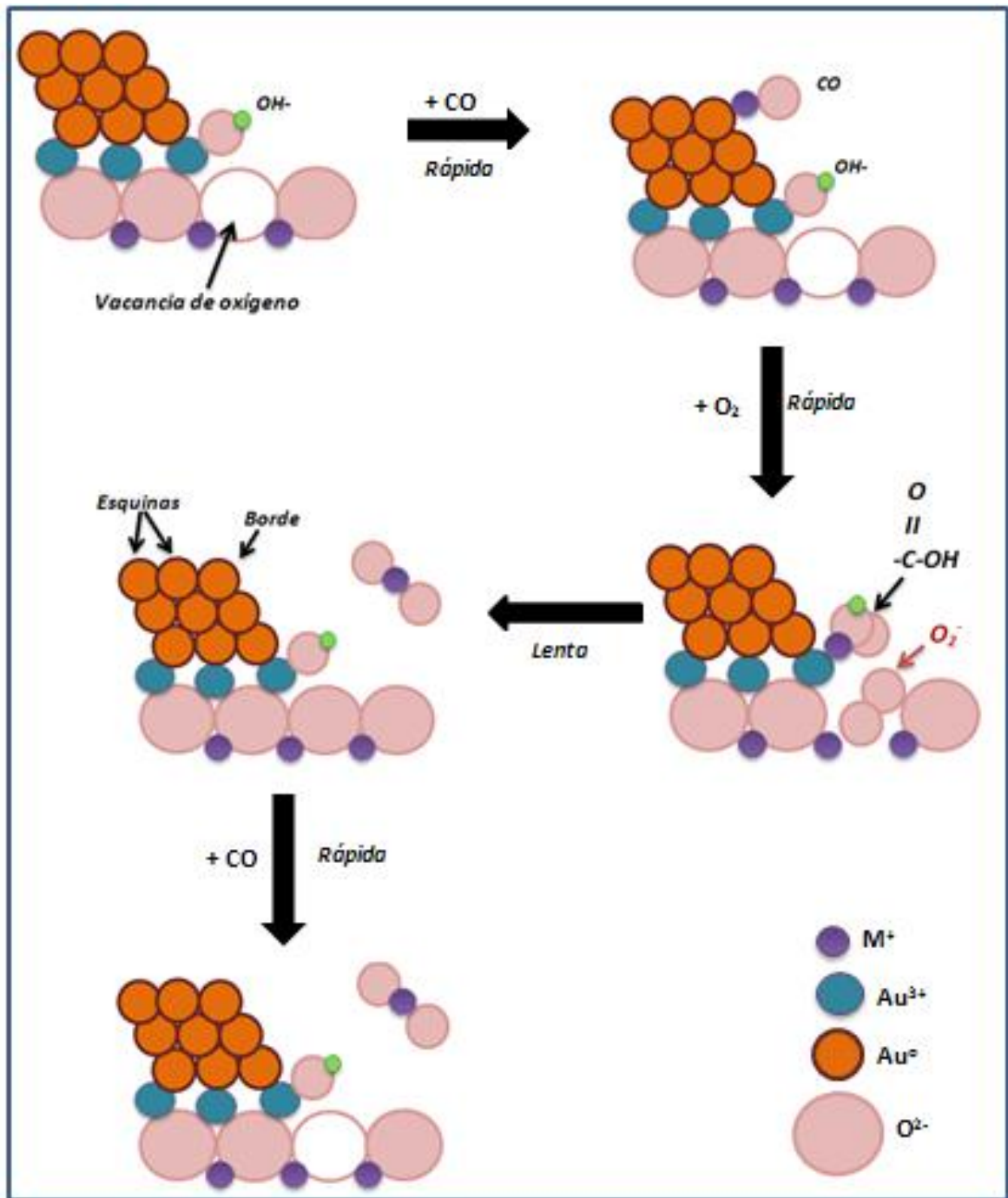


Figura 5. Mecanismo propuesto por Bond y Thompson.

2.7. Reactivación del catalizador

Debido a que un catalizador suele definirse como una sustancia que incrementa la rapidez de una reacción química y que se regenera cíclicamente en la misma, es posible que esta definición pueda hacer pensar que el catalizador no cambia con el tiempo y que permanece inalterado, sin embargo, su regeneración no implica que su capacidad catalítica permanezca siempre constante.

La mayoría de los catalizadores que se utilizan en la industria están sujetos a una mayor o menor pérdida de actividad con respecto al tiempo de uso. Esto es lo que comúnmente se conoce como desactivación y se puede deber a múltiples razones, independientemente de éstas el resultado final es el mismo; una disminución progresiva de la capacidad catalítica del catalizador. En algunas ocasiones esta disminución es muy rápida, del orden de segundos, y en otras es muy lenta, del orden de años.^[3] Por otro lado, la selectividad del catalizador puede aminorarse antes de que se produzca un cambio apreciable en la actividad, lo que en muchas ocasiones es más importante, ya que hace ineficiente la función del catalizador. Por lo tanto, es primordial que el catalizador mantenga su actividad y selectividad por largo tiempo (estabilidad) con el objetivo de que la rentabilidad del proceso sea adecuado, es decir, debe ser resistente a la desactivación.^[106] En estos casos en los que la actividad del catalizador, su selectividad, o ambas, decaen, el catalizador debe ser sustituido o bien, en los casos en los que sea posible, regenerado.

El envenenamiento se define como la desactivación por la adsorción de sustancias (venenos) sobre los sitios activos del catalizador, ya que éstas bloquean dichos sitios, provocando que queden inactivos para efectos catalíticos, esto ocurre debido a una desorción muy lenta o una adsorción permanente. Las sustancias que actúan como venenos pueden ser reactivos, productos intermedios de la reacción o productos, así como impurezas presentes en la alimentación.

Los procesos de envenenamiento pueden ser reversibles o irreversibles. Cuando el envenenamiento es irreversible los venenos inhabilitan a los catalizadores de forma permanente, sin que sea posible su recuperación, por lo que es necesario reemplazar el catalizador. Mientras que en los procesos reversibles se puede reactivar el catalizador, es decir, restaurar la actividad catalítica mediante un tratamiento térmico o químico adecuado.^[3]

Las posibilidades de regeneración del catalizador y minimización de los efectos de la pérdida de actividad dependen, en gran parte, del tipo de desactivación. Dentro de los diferentes tipos de envenenamiento se encuentran los siguientes:^[2]

- **Ensuciamiento:** Consiste en un depósito físico de especies procedentes de la fase fluida sobre la superficie del catalizador dando lugar a la pérdida de actividad por bloqueo de los centros activos del catalizador y/o por disminución del radio efectivo de los poros donde

tiene lugar la reacción catalítica deseada. Por lo general, con este tipo de envenenamiento la desactivación es rápida.

Según su naturaleza se pueden diferenciar dos tipos de ensuciamiento. El primero debido al depósito de metales o compuestos metálicos como depósitos de níquel, vanadio o hierro; y el segundo consiste en el depósito de material carbonoso o "coque" en el catalizador.

La regeneración de catalizadores coquizados se basa en el calentamiento de los mismos a temperatura moderada en una atmósfera con cierto contenido en oxígeno (aire y/o vapor) con el fin de producir la combustión o quema del coque depositado, permitiendo así, que la superficie activa del catalizador quede libre para actuar de nuevo.

- Quimisorción: Considera la fuerte quimisorción de reactivos, productos o impurezas, sobre un centro catalíticamente activo. Al bloquear los centros activos no es posible la adsorción de las moléculas reaccionantes.

Los compuestos de azufre y otros materiales son frecuentemente quimisorbidos en catalizadores de níquel, cobre y platino.

- Selectividad. Se sabe que algunos materiales presentes en las corrientes de los reactivos se adsorben en la superficie, catalizando después otras reacciones no deseables, con lo cual se disminuye la selectividad. Las pequeñas cantidades de níquel, vanadio, hierro, etc., presentes en el petróleo, pueden actuar como venenos por medio de este mecanismo.

La desactivación de un catalizador también puede ocurrir por sinterización. En este caso, la pérdida de sitios activos se debe a la alteración de la estructura del catalizador. El proceso puede ocurrir en catalizadores con soporte metálico o sin él. Este tipo de desactivación es de naturaleza física, consiste en la pérdida progresiva de superficie catalítica como consecuencia de la aglomeración de partículas.

El proceso de sinterización de metales soportados es afectado, en general, por los siguientes factores: naturaleza del metal, naturaleza química y morfología del soporte, impurezas o depósitos

en la superficie, naturaleza de los gases presentes, temperatura, presión y tiempo. Para un soporte dado, la estabilidad de un metal contra la sinterización generalmente incrementa con el aumento del punto de fusión del metal, así como con una fuerte interacción entre éste y el soporte.

[106]

La sinterización es irreversible, por lo que es necesario reemplazar el catalizador.

En el caso de los catalizadores basados en oro, uno de los factores a los que se atribuye la desactivación es la presencia de carbonatos que bloquean los sitios activos de éstos, como se mencionó en la sección 2.2, y al ser un proceso de envenenamiento reversible, es posible reactivar el catalizador mediante un tratamiento térmico adecuado.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis de catalizadores

Para realizar el depósito de Au y/o Ni se utilizó óxido de titanio (TiO_2 Degussa P25, $S_{\text{BET}} = 53 \text{ m}^2/\text{g}$, 70 % anatasa y 30 % rutilo) como soporte. Antes de cada preparación, el TiO_2 se sometió a un proceso de secado en aire a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por lo menos durante 24 h, para eliminar la humedad y cualquier sustancia que pudiera estar adsorbida en éste. Como precursores se emplearon ácido cloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), para el caso del Au, y nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), para el Ni. Mientras que la urea e hidróxido de sodio se utilizaron como agentes precipitantes.

A continuación se describen los pasos seguidos en cada método para la síntesis de los catalizadores.

3.1.1. Síntesis de catalizadores monometálicos

3.1.1.1. *Síntesis del catalizador Ni/TiO₂ vía Depósito-Precipitación con hidróxido de sodio (DP NaOH)*

La preparación del material por este método se llevó a cabo en un reactor tipo batch de vidrio de doble pared, el cual se cubrió completamente con papel aluminio para evitar el paso de la luz (Figura 6).

Para sintetizar el catalizador se preparó una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$, de tal forma que al depositarse el metal sobre el soporte el porcentaje en peso teórico fuera de 4 % (ver anexo A).

La solución se vertió en el reactor, a ésta se le agregó 1g de TiO_2 y se le ajustó el pH a ~ 8 mediante el goteo de una solución de NaOH 0.5 M. La suspensión obtenida se mantuvo en agitación vigorosa y constante a una temperatura de 80°C durante 3 h (Figura 6).

Al finalizar el tiempo de reacción, la suspensión se centrifugó a 10 600 rpm durante 5 min para separar el sólido. Posteriormente, el sedimento obtenido se lavó cuatro veces con el fin de eliminar

residuos tales como iones Cl^- , Na^+ (ya que en este caso se utilizó NaOH como base precipitante) y otras especies que no interaccionaron con el soporte, para esto, en cada lavado se resuspendió el sólido en un volumen de agua destilada equivalente a 100 mL por gramo de TiO_2 utilizado y se agitó durante 10 min a una temperatura de $\sim 50^\circ\text{C}$, esta suspensión se centrifugó nuevamente bajo las condiciones mencionadas anteriormente.

Después de los lavados, la muestra se secó al introducirla en una estufa a vacío donde fue calentada gradualmente desde temperatura ambiente hasta 80°C y permaneció a esta temperatura durante 2 h. El material obtenido fue finamente pulverizado, etiquetado y almacenado en un frasco ámbar, el cual se colocó en un desecador a vacío a temperatura ambiente y aislado de la luz para prevenir cualquier alteración.^[43]

La muestra se mantuvo almacenada hasta que fue necesario someterla a un tratamiento térmico, ya sea para realizar pruebas de actividad catalítica o de caracterización, este tema se discutirá de forma independiente más adelante.

La muestra obtenida por este método se identificó como $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$.

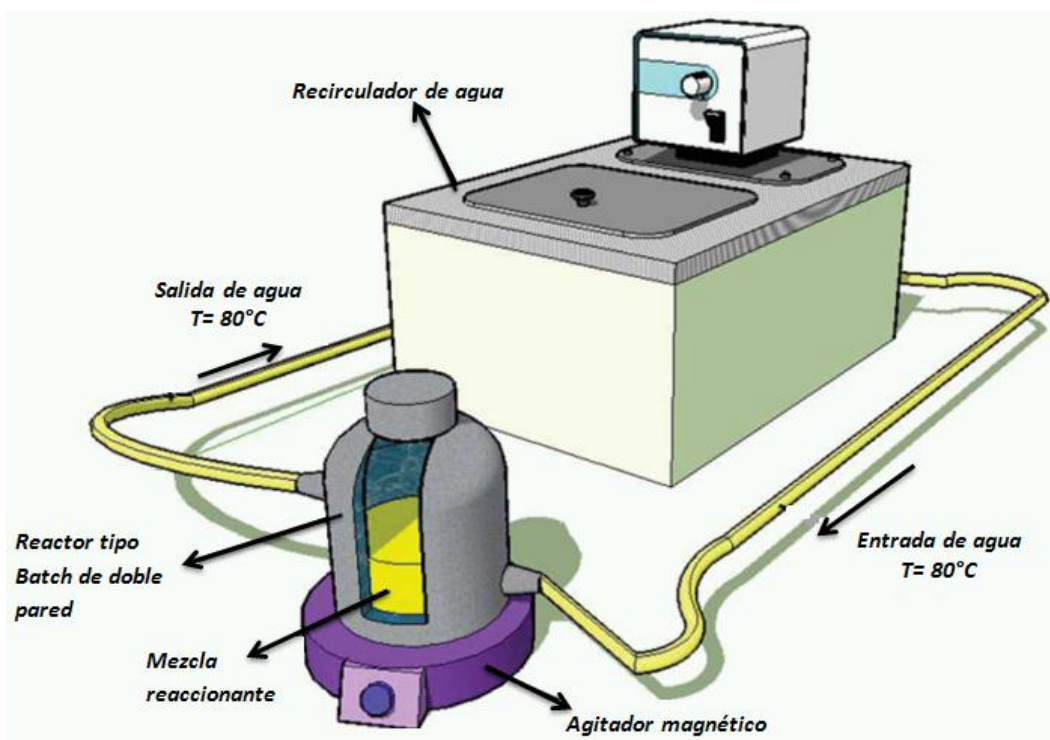


Figura 6. Reactor tipo Batch de doble pared y esquema del sistema empleado para la síntesis de los catalizadores.

3.1.1.2. Síntesis de los catalizadores Ni/TiO₂ y Au/TiO₂ vía Depósito-Precipitación con urea (DPU)

Al igual que en el método anterior la síntesis se realizó en un reactor tipo batch de vidrio de doble pared cubierto con papel aluminio.

Para sintetizar los catalizadores con una carga teórica del 4 % del metal (Au ó Ni) se prepararon soluciones de urea y de las sales precursoras de los metales correspondientes (ver Anexo A). En el caso del Au se preparó una solución de H₂AuCl₄·3H₂O 4.2 x10⁻³ M, porque se ha comprobado que a esta concentración el complejo de oro que se forma puede precipitar en un tiempo de ~1 h y madurar en el tiempo restante, ^[95] también se preparó una solución de urea 0.42 M, ya que la relación molar empleada de Urea: Au³⁺ fue de 100:1, puesto que se ha demostrado que con esta relación se logra el depósito casi completo del oro que se encuentra en la solución y permite la formación de partículas con tamaño promedio de ~2 nm. ^[96] Para el níquel se preparó una solución de Ni(NO₃)₂·6H₂O 4.2x10⁻³ M y de urea 0.21 M, la concentración de la solución de urea fue menor debido a que si se utilizaba una relación de Urea: Ni²⁺ de 100:1 la cantidad de urea requerida era muy grande lo que podría llevar a la formación de una suspensión difícil de agitar.

La solución del precursor de Au ó Ni con urea se vertió en un reactor y se agregó 1 g de TiO₂. La suspensión obtenida se agitó vigorosamente y de forma constante a una temperatura de 80 °C durante 16 h. El producto resultante se centrifugó, se lavó para eliminar iones OH⁻ y NH₄⁺ que se forman en la descomposición de la urea, además de iones Cl⁻ y otras especies que no presentaron interacciones con el soporte, posteriormente la muestra se secó y almacenó siguiendo el método descrito en la sección 3.1.1.1 y bajo las condiciones mencionadas en dicha sección.

Las muestras obtenidas por este método se identificaron como Ni_{DPU} y Au_{DPU}.

3.1.2. Síntesis de catalizadores bimetálicos de oro y níquel

Para sintetizar este tipo de catalizadores se utilizó el método de depósito-precipitación secuencial por DP NaOH y/o DPU así como el método de co-precipitación.

Como se mencionó en la sección 2.5.1, el método de depósito-precipitación secuencial (DPS) consiste en realizar dos veces el DP, es decir, se realiza el primer DP del Au ó el Ni, según sea el

caso, y posteriormente el producto que se obtiene después de realizar el secado se utiliza como soporte para el DP del segundo metal. Mientras que en el método de co-precipitación la solución reaccionante contiene a los dos precursores metálicos.

Utilizando el método de depósito-precipitación secuencial se hicieron variaciones respecto a la secuencia y método de DP por el cual se depositó cada metal, dichas variaciones son descritas a continuación.

Se sintetizó un catalizador en el que primero se depositó el Ni y posteriormente el Au, ambos por DPU, otro catalizador se preparó al depositar el Au por DPU y después el Ni por DP NaOH y en un tercer catalizador el primer metal depositado fue el Ni por DP NaOH y el segundo metal fue el Au por DPU. Estos catalizadores se identificaron como $Au_{DPU}-Ni_{DPU}$ 1:1, $Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU}$ 1:1 y $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1, respectivamente.

En todos los catalizadores preparados por el método de DPS la concentración de las soluciones que contenían a los precursores fue 4.2×10^{-3} M, de la solución de hidróxido de sodio 0.5 M y de urea 0.42 M. Asimismo, todos los catalizadores se sintetizaron con una carga teórica de 4 % p/p de Au y se empleó una relación molar Au:Ni de 1:1 (ver Anexo B).

El procedimiento seguido para la síntesis de los catalizadores bimetálicos empleando el método de DPS es el siguiente.

Primero se preparó una solución de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ó $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, dependiendo del metal que se iba a depositar, y urea ó sosa, según el método empleado, a las concentraciones mencionadas anteriormente.

La solución del precursor y de la urea (empleando el método de DPU) ó sólo del precursor (utilizando el método DP NaOH) se vertió al reactor descrito anteriormente, a ésta se le agregaron 1.8 g de TiO_2 y dependiendo del método que se usó para realizar el depósito se siguió el procedimiento indicado en la sección 3.1.1.1 y 3.1.1.2. Cabe mencionar que para el depósito del segundo metal se utilizó 1 g del material obtenido después del secado y se realizó el procedimiento correspondiente (DP NaOH ó DPU).

Para el depósito de oro y níquel por el método de co-precipitación se preparó una solución en la cual el $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se encontraban a una concentración de 4.2×10^{-3} M, además se preparó una solución de urea 0.42 M para garantizar el depósito del oro. En la síntesis de este catalizador también se utilizó una relación molar Au:Ni de 1:1 y la cantidad de oro presente en el material correspondía a una carga teórica de 4 % p/p (Ver Anexo B).

Para lograr el depósito de oro y níquel por este método, la solución que contenía a los dos precursores se vertió en el reactor, el cual ya fue descrito, posteriormente se agregó la solución de urea y se añadieron 1.5 g de TiO_2 . La suspensión obtenida se sometió a agitación vigorosa y constante a una temperatura de 80 °C durante 16 h. Después del depósito del metal se realizó el procedimiento que se ha mencionado anteriormente, el cual incluye la separación del sólido de la solución precursora, lavados, secado y almacenamiento.

Este catalizador se identificó como AuNi_{COP} 1:1.

Debido a que en estudios previos ^[107] se encontró que el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1 presentó mayor actividad catalítica en comparación con los demás catalizadores bimetalicos descritos anteriormente, este catalizador se sometió a un tratamiento térmico in-situ a diferentes temperaturas utilizando aire e H_2 para posteriormente realizar pruebas de actividad catalítica, con el fin de determinar las condiciones óptimas para el tratamiento térmico (temperatura y gas). Como se mencionó anteriormente, las pruebas de actividad catalítica así como el tratamiento térmico se explicarán más adelante.

Para corroborar que el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1 era el que presentaba mayor actividad catalítica de los catalizadores tanto metálicos como bimetalicos, todos los catalizadores se sometieron a un tratamiento térmico in-situ a las condiciones que se encontraron como óptimas y se realizaron pruebas de actividad catalítica. Finalmente, se determinó que efectivamente éste era el catalizador que presentaba mayor actividad para la reacción de oxidación de CO.

Este resultado también sirvió para determinar el método de preparación de los catalizadores bimetalicos de oro y níquel con variación en la relación molar, la síntesis de éstos se explica en la siguiente sección.

3.1.3. Síntesis de catalizadores bimetalicos de oro y níquel con variación en la relación molar

Con la finalidad de analizar el efecto que tiene la variación de la relación molar Au:Ni sobre las propiedades de los catalizadores, se prepararon cuatro catalizadores bimetalicos con diferente relación molar.

En general, las muestras bimetalicas de oro y níquel se prepararon por el método de depósito-precipitación secuencial mediante el cual se sintetizó el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$, es decir, primero se depositó el níquel por el método DP NaOH y después el oro por el método DPU siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente, incluyendo lavados, secado y almacenamiento.

Cada solución que contenía a la sal precursora del metal correspondiente ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ó $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) se encontraba a una concentración de 4.2×10^{-3} M, mientras que la concentración de NaOH fue 0.5 M y la de urea 0.42 M. En este caso se mantuvo fijo el contenido de oro en los catalizadores, siendo la carga teórica de 4% p/p, y se hicieron variaciones en la relación molar Au:Ni, las cuales fueron 1:0.25, 1:0.5, 1:1.5 y 1:2 (ver Anexo C), estos catalizadores se identificaron como $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.25, $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.5, $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1.5 y $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:2, respectivamente.

Cabe mencionar que para realizar la preparación de estos catalizadores se emplearon 2.5 g de TiO_2 y 2 g del primer metal depositado, el cual, como ya se mencionó, después del secado se utilizó como soporte para depositar el oro (ver Anexo C).

3.2. Tratamiento térmico

Para realizar el tratamiento térmico se utilizó un reactor de cuarzo en forma de U, el cual tiene un plato poroso (Figura 7). En este reactor se colocó una determinada cantidad de catalizador (0.25 g) y se introdujo a un horno, posteriormente se pasó N_2 como gas de arrastre durante 10 min, pasado ese tiempo a la muestra se le hizo circular un flujo constante de H_2 , empleando una relación de flujo de gas y cantidad de muestra de 1 mL/min por cada miligramo de material. Mientras pasaba el flujo de H_2 la muestra fue calentada gradualmente, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, desde temperatura ambiente hasta llegar a la temperatura deseada

(400 °C) y permaneció a esa temperatura durante 2 h. Después se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente para luego ser almacenada en un frasco ámbar y en un desecador a vacío, a temperatura ambiente y en ausencia de luz para prevenir cualquier alteración.

Antes de realizar las pruebas de caracterización en los catalizadores mono y bimetálicos preparados, es necesario activarlos mediante el tratamiento térmico descrito anteriormente, ya que al realizarlo las especies de Ni y Au presentes en el soporte se pueden reducir a su forma metálica.^[108]

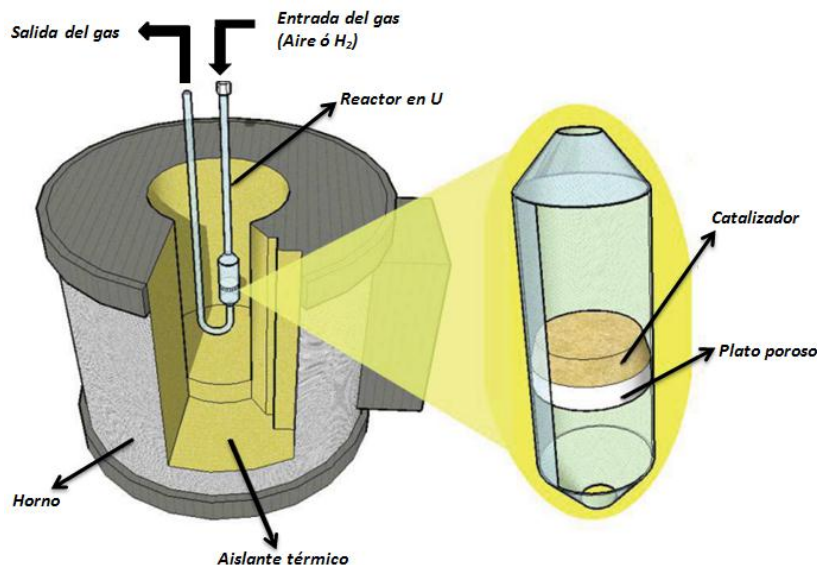
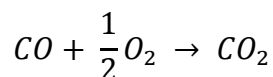


Figura 7. Dispositivo empleado para tratar térmicamente los catalizadores.

3.3. Pruebas de actividad catalítica

A cada uno de los catalizadores sintetizados se le realizaron pruebas de actividad catalítica con el objetivo de conocer el desempeño de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO:



Las pruebas catalíticas constaron de dos etapas: en la primera etapa se sometió la muestra a un tratamiento térmico o activación *in-situ*, con la finalidad de evitar posibles cambios del material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o a las de reacción y que, como consecuencia, pudieran afectar los resultados. La segunda consistió en realizar la reacción de oxidación de monóxido de carbono, en presencia del catalizador, bajo condiciones adiabáticas, no isotérmicas.

Para realizar el tratamiento térmico *in-situ*, una determinada cantidad de muestra (ver Tabla 1) se colocó en una cama de fibra de vidrio, la cual se encontraba sobre un plato poroso que tenía el reactor que se empleó para llevar a cabo esta prueba; la fibra de vidrio se utilizó para evitar la contaminación del plato, por el contacto directo, con el catalizador. Después, se pasó N₂ como gas de arrastre con un flujo de 100 mL/min durante 10 min y posteriormente se hizo pasar un flujo de gas utilizando una relación de 1 mL de gas por cada mg de catalizador. Con ayuda de una chaqueta de calentamiento, la muestra se calentó, con una rampa de temperatura de 2 °C/min, desde temperatura ambiente a la temperatura deseada. Manteniéndose a esta temperatura durante 2 h. Al término de este tiempo la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Una vez que se llegó a temperatura ambiente, al reactor se le colocó una chaqueta de enfriamiento y nuevamente se purgó el microreactor con un flujo de 100 mL/min de N₂ durante 10 min. Cuando se alcanzó una temperatura por debajo de 0 °C (~-5 °C), se hizo pasar N₂ con un flujo de 60 mL/min, 5 % CO/N₂ con un flujo de 20 mL/min y 5 % O₂/N₂ con un flujo de 20 mL/min; por lo tanto, el flujo total de la mezcla gaseosa reactiva fue de 100 mL/min con una composición de 1 % de CO, 1 % de O₂ y 98 % de N₂. Estos gases se pasaron inicialmente a través del by-pass para conocer la concentración inicial del CO, después se permitió el paso de estos gases por el reactor y se aumentó la temperatura 6 °C en cada medición. A una temperatura de ~15 °C se cambió el dispositivo de enfriamiento por el de calentamiento (chaqueta) y empleando una rampa de calentamiento de 2 °C/min se elevó la temperatura gradualmente hasta alcanzar el 100 % de conversión; para los materiales con baja conversión, la temperatura se llevó hasta que llegaron a su temperatura del tratamiento térmico.

Mediante esta prueba se elaboró un perfil de conversión respecto a la temperatura de reacción. Los cálculos para la conversión de CO se encuentran en el Anexo D.

Como se mencionó en la sección 3.1.2, al catalizador Au_{DPU}-Ni_{DNaOH} 1:1 se le realizaron varias pruebas de actividad catalítica variando las condiciones del tratamiento térmico *in-situ*, es decir, el tratamiento se realizó a diferentes temperaturas (200, 250, 300, 400 y 450 °C) y se utilizó aire o hidrógeno para oxidar o reducir las especies de Ni, respectivamente, así como reducir las especies de Au. Esto se hizo con el fin de conocer el efecto que tiene tanto la naturaleza del gas del tratamiento térmico como la temperatura de éste en la actividad del material, y de esta forma determinar las condiciones óptimas del tratamiento térmico para aplicarlas a todos los

catalizadores. Las condiciones empleadas para el tratamiento térmico de cada catalizador se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones para pruebas de actividad catalítica de catalizadores mono y bimetálicos.

Catalizador	Cantidad de muestra (mg)	Temperatura del tratamiento térmico <i>in-situ</i> (°C) ^c	Gas
Ni _{DPNaOH}	30 ^a	400	H ₂
Ni _{DPU}	30 ^a	400	H ₂
Au _{DPU}	30 ^a	400	H ₂
Au _{DPU} -Ni _{DPU} 1:1	30 ^a	400	H ₂
Ni _{DPNaOH} -Au _{DPU} 1:1	30 ^a	400	H ₂
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:1	40	200	Aire
		250	
		300	
		400	
		450	
	40	200	H ₂
		250	
		300	
		400	
	30 ^{a, b}	400	H ₂
AuNi _{COP} 1:1	30 ^a	400	H ₂
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:0.25	30 ^a	400	H ₂
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:0.5	30 ^a	400	H ₂
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:1.5	30 ^a	400	H ₂
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:2	30 ^a	400	H ₂

a. La cantidad de muestra se fijó en 30 mg para observar mejor el comportamiento catalítico.

b. Se utilizaron 30 mg de muestra con el fin de realizar el tratamiento térmico bajo las mismas condiciones que se emplearon para los demás catalizadores, de esta forma los resultados pudieron ser comparables.

c. Cada temperatura enlistada corresponde a un tratamiento térmico diferente.

Cabe mencionar que las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un sistema de micro-reacción (*in-situ* research, RIG-150), a la salida de éste se encontraba acoplado un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890N) equipado con un metanizador, un detector de ionización de flama (FID) y una columna HP PLOT Q. Además, el sistema de micro-reacción estaba provisto de un reactor de cuarzo de plato poroso en el que se realizó *in-situ* el tratamiento térmico de los materiales. Durante la prueba, la mezcla gaseosa a la salida del reactor fue analizada por el cromatógrafo obteniéndose las proporciones de CO y CO₂, lo cual permitió cuantificar el grado de reacción y evaluar el funcionamiento del catalizador. En la Figura 8 se muestra un esquema del sistema descrito anteriormente.

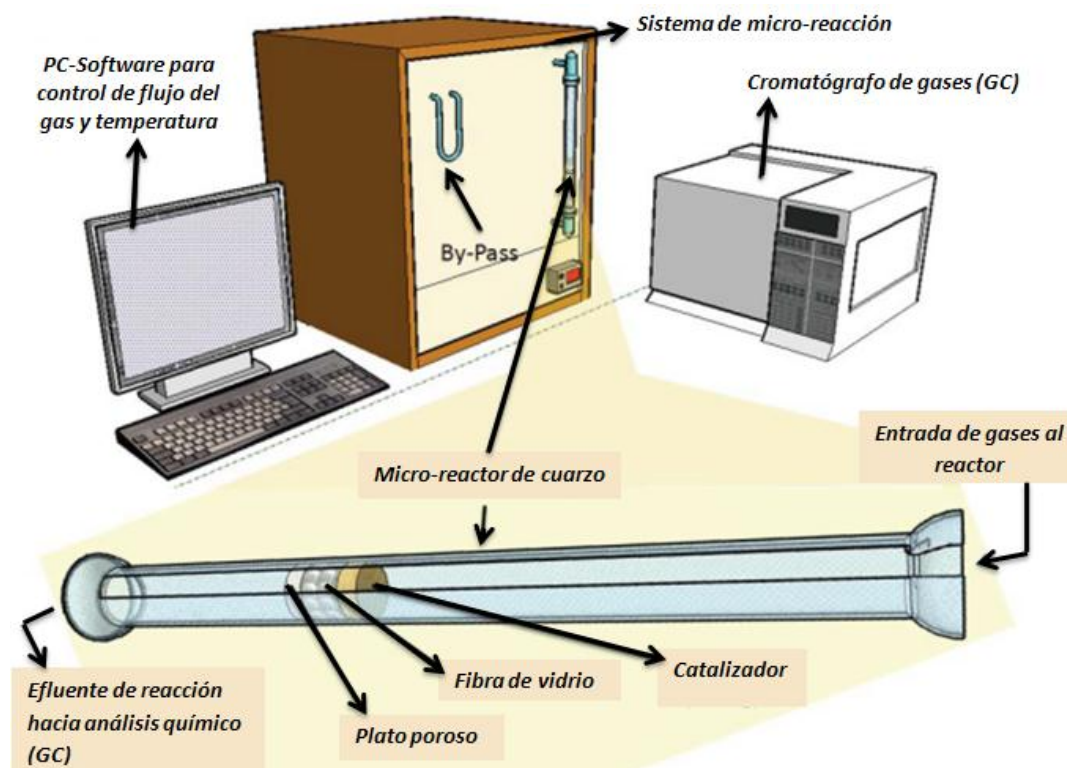


Figura 8. Esquema del sistema que se empleó para realizar el tratamiento térmico *in-situ* y las pruebas de actividad catalítica.

3.4. Pruebas de desactivación

Este tipo de pruebas se llevaron a cabo en el sistema de micro-reacción descrito en la sección anterior. El objetivo era conocer la estabilidad que presentaban los catalizadores bajo una corriente de mezcla de reacción durante un determinado tiempo (24 h).

La prueba consistió en tratar térmicamente el catalizador *in-situ* de acuerdo a las condiciones óptimas; 30 mg de muestra, 400 °C y un flujo de H₂, siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente. Después de que finalizó el tratamiento térmico y la muestra llegó a temperatura ambiente, se colocó el dispositivo de enfriamiento para mantener la muestra a una temperatura constante (10 °C) y se purgó el microreactor con N₂. Al llegar a la temperatura a la que se realizó la prueba de desactivación, el catalizador se sometió a las condiciones de reacción de oxidación de CO, es decir, se hizo pasar un flujo de 100 mL/min de una mezcla compuesta por 1 % de CO, 1 % de O₂ y 98 % de N₂. En este caso también se determinó la concentración inicial de CO haciendo uso del by-pass. El comportamiento del catalizador se monitoreó durante 24 h y debido a que la reacción se llevó a cabo a una sola temperatura se evaluó la conversión de CO en función del tiempo (ver Anexo D).

Las muestras que se sometieron a pruebas de desactivación fueron el catalizador de referencia de oro (Au_{DPU}), Au_{DPU}-Ni_{DPU} 1:1, Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU} 1:1, Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1, AuNi_{COP} 1:1, Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 y Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2.

3.5. Reactivación del catalizador

Debido a que se ha propuesto que la desactivación de los catalizadores basados en nanopartículas de oro, para la reacción de oxidación de CO, se debe a la presencia de carbonatos, los cuales bloquean los sitios activos, ^[44-46] se realizó una reactivación del catalizador Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU} 1:1 con el fin de observar su comportamiento en la reacción después de la reactivación.

La prueba consistió en realizar un tratamiento térmico *in-situ*, a 400 °C con H₂, para eliminar los posibles carbonatos que se encuentren adsorbidos, posteriormente el catalizador se sometió a las condiciones de reacción de oxidación de CO. El procedimiento que se empleó para llevar a cabo el tratamiento térmico y la desactivación es el mismo que se describió en la sección 3.4 y bajo las mismas condiciones.

3.6. Pruebas de caracterización

3.6.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Alta Resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica es una técnica que se utiliza para obtener información de partículas soportadas, principalmente sobre su morfología y tamaño, aunque también nos da información de la composición química y estructura de los materiales.

En un microscopio, el límite de resolución (distancia mínima a la que se pueden distinguir claramente dos puntos como entidades separadas) está determinado por la longitud de onda de la fuente de radiación; por lo tanto, éste puede disminuirse si se emplea una radiación con una longitud de onda (λ) menor. En un microscopio óptico el límite de resolución se ubica alrededor de 400 nm, debido a que la fuente de radiación es la luz visible. En cambio, para los microscopios electrónicos, donde la fuente de radiación es un haz de electrones, el límite es de aproximadamente 0.1 nm, ya que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, por esta razón, con microscopía electrónica se pueden observar estructuras mucho más pequeñas. La ventaja que tienen los electrones sobre otras partículas de pequeña λ es que los electrones son fácilmente acelerados mediante una diferencia de potencial y además es posible, al estar cargados, modificar su trayectoria en presencia de campos eléctricos o magnéticos.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) trabaja bajo los mismos principios básicos de un microscopio óptico debido a que los electrones se pueden comportar como ondas. Este instrumento está formado por una columna que se encuentra a vacío ya que el aire dificulta la movilidad de los electrones, dentro de ésta se encuentra un cañón de electrones y una serie de lentes electromagnéticas (lente condensador, objetiva, intermedia y proyectora) que permiten dirigir y enfocar el haz de electrones, además, éstas pueden amplificar una imagen hasta un millón de veces. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

En un microscopio electrónico de transmisión, al irradiar una muestra con un haz de electrones, éste la atraviesa produciéndose interacciones elásticas e inelásticas (rayos X característicos, electrones retrodispersados, electrones Auger y electrones secundarios) útiles para determinar las características químicas y estructurales del material. La formación de imágenes por TEM se da

mediante dos señales elásticas, las cuales al pasar a través de la muestra portan información sobre las características estructurales de ésta; los electrones transmitidos, es decir, aquellos que pasan por la muestra sin ser desviados de su dirección incidente, y los electrones difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia.^[109]

Cuando la imagen se forma a partir del haz transmitido, la imagen del objeto es oscura sobre un fondo brillante. Y cuando se utilizan los electrones dispersados, la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. Por ello, estas dos técnicas se denominan formación de imagen en campo claro y en campo oscuro, respectivamente. El modo de formación de este tipo de imágenes es conocido como contraste de amplitud.

Otro modo de operación del microscopio electrónico de transmisión que está directamente relacionado con la difracción de electrones se denomina contraste de fase. Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM). Este contraste se utiliza ampliamente de las siguientes formas: a) imágenes que se relacionan directamente con la estructura periódica de una muestra cristalina y b) imágenes de franjas de Moiré (se forman cuando se superponen dos conjuntos de líneas paralelas).

Para realizar estas pruebas de caracterización la muestra debe ser lo suficientemente delgada (menor a 100 nm de grosor) para que sea posible que los electrones la atraviesen, además debe de ser estable al bombardeo de electrones bajo vacío. También se tiene que considerar que el catalizador observado al microscopio tiene que ser tratado térmicamente, en este caso a 400 °C bajo un flujo de hidrógeno, antes de realizar la prueba.

El análisis de las muestras se realizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HRTEM) utilizando un microscopio electrónico STEM JEM 2010 Fast TEM equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z, del Instituto de Física de la UNAM. Mediante las imágenes obtenidas por TEM se determinó el tamaño promedio y distribución de tamaño de las partículas de oro y níquel soportadas en TiO₂ (ver Anexo E), mientras que con las imágenes de HRTEM se obtuvieron los planos cristalográficos de oro y níquel.

3.6.2. Análisis Elemental

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite la caracterización superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos; a partir de ésta es posible conocer su morfología y composición. La información se obtiene a partir del análisis de las señales emitidas por la muestra al hacerle incidir un haz de electrones que recorre (barre) la muestra de manera puntual. Las señales emitidas provienen de las interacciones elásticas (no hay pérdida de energía) e inelásticas (hay una pérdida de energía) entre la materia y el haz incidente; siendo estas últimas las que proporcionan la mayor parte de la información de la muestra. Entre las interacciones inelásticas se puede encontrar la emisión de rayos X, mediante la cual se puede realizar un análisis químico cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra. Para esto el microscopio electrónico cuenta con un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer), el cual permite coleccionar los rayos X generados por la muestra. ^[110]

Los rayos X se producen cuando un electrón de una capa interna de un átomo es expulsado por un electrón de alta energía del haz que se ha incidido; en ese momento el átomo se encuentra en un estado excitado. El átomo ionizado regresa a su estado basal al sustituir el hueco con un electrón de una capa externa emitiéndose un fotón (rayos X). Dado que la energía de los rayos X es única para cada elemento, se puede usar la detección de los rayos X para establecer los elementos presentes en la muestra. ^[109]

El EDS produce un espectro en el cual se grafica la cantidad de rayos X contados (también denominadas arbitrariamente intensidad) contra la energía de éstos. Sabiendo que la intensidad de los picos generados es proporcional a la cantidad presente de un elemento que se encuentra en la muestra es posible obtener un análisis cuantitativo. Cabe mencionar que cada pico corresponde a las radiaciones características de cada elemento presente en la muestra.

El contenido real de Au y Ni presente en los catalizadores se determinó una vez que éstos fueron tratados térmicamente a 400 °C bajo un flujo de H₂. La prueba se realizó mediante EDS en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900-LV con sistema de microanálisis, marca Oxford, modelo ISIS. Dicho análisis se llevó a cabo en el laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Química en la UNAM.

3.6.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante esta técnica de caracterización es posible determinar el grado cristalino de una muestra, así como la identificación de las fases cristalinas presentes en ésta. La difracción de rayos X también se utiliza para determinar el tamaño de cristal, las dimensiones de la celda unitaria, la estructura cristalina en la que se ordenan los distintos átomos y la ordenación en el espacio de éstos.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de alta energía, con una longitud de onda de 0.01 a 10 nm y una energía del orden de 0.1 a 100 keV, esta radiación se encuentra en el espectro electromagnético entre la radiación de rayos gama y ultravioleta.

Los rayos X son producidos por la pérdida de energía que sufren electrones altamente acelerados al colisionar con un ánodo metálico. Cuando un electrón incidente tiene la energía suficiente para expulsar un electrón de una capa interna, se genera un átomo que se encuentra en estado excitado con un hueco en su capa electrónica; al llenar este hueco con un electrón de una capa superior se produce un fotón de rayos X con una energía igual a la diferencia entre los niveles de energía, siendo la energía de este fotón característica del blanco metálico.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, los electrones de los átomos que forman el material oscilan con la misma frecuencia de la radiación incidente. Las ondas provenientes de cada átomo que se encuentran en fase se interfieren entre sí de manera constructiva para formar una onda que corresponde al átomo. El haz difractado en una dirección específica es el que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos que forman al cristal; si todas las ondas se encuentran en fase sobre un plano perpendicular a una dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande, pero si existe una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, las ondas se anulan entre sí por interferencia destructiva. Por lo tanto, el cristal sólo difracta haces en ciertas direcciones.

Esta técnica se utilizó con el fin de determinar las fases cristalinas presentes en los catalizadores. Las muestras analizadas fueron previamente tratadas a 400 °C con hidrógeno. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron empleando un instrumento BRUKER AXS, modelo D8

ADVANCE, con radiación Cu-K α , del laboratorio de rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

3.6.4. Espectroscopía UV-Vis

La radiación UV-Vis presenta longitudes de onda entre 200 y 800 nm. Al interactuar la radiación UV-Vis con la materia se producen transiciones electrónicas, esto es, un electrón es promovido desde un orbital de baja energía a un orbital desocupado de alta energía; siendo las transiciones más favorecidas las que se dan del orbital HOMO al orbital LUMO.^[111] Estas transiciones ocurren como resultado de la radiación electromagnética que es absorbida por el material.

La espectroscopía de UV-Vis ha sido de gran ayuda para realizar el análisis químico de soluciones de metales de transición y compuestos orgánicos conjugados, ya que con esta técnica es posible determinar las especies presentes así como su concentración. Por otro lado, se han desarrollado técnicas a base de esta radiación para la determinación de propiedades ópticas de nanopartículas metálicas, debido a que la incidencia de radiación electromagnética a estas partículas permite la absorción de ciertos fotones los cuales ayudan al monitoreo de dichas propiedades; por lo tanto, también es posible detectar la presencia de partículas metálicas mediante esta técnica.

Cuando una nanopartícula metálica es irradiada por luz, la oscilación del campo eléctrico de ésta provoca que los electrones libres de los átomos entren en resonancia (Figura 9). Cuando la nube electrónica es desplazada respecto al núcleo surge una fuerza electrostática, la cual restaura la atracción entre el núcleo y la nube de electrones, generando la oscilación de la nube electrónica.

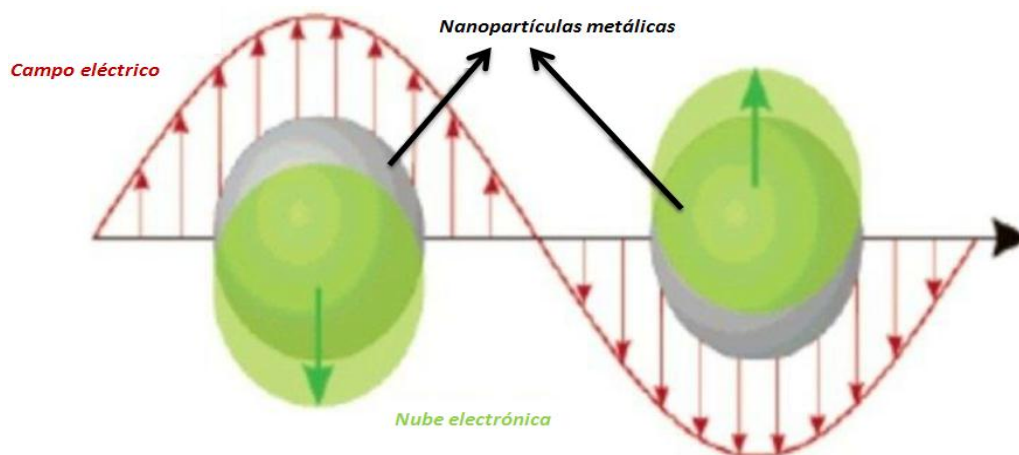


Figura 9. Esquema de la oscilación de la nube electrónica de nanopartículas metálicas, mostrando el desplazamiento de la nube respecto al núcleo.

La frecuencia de esta oscilación está determinada por: la densidad electrónica, la masa efectiva del electrón y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación que presenta la nube de electrones libres de un metal aparece en forma de una banda que se conoce como resonancia del plasmón de superficie.^[112] Esta banda es característica para cada metal con electrones libres, en donde la forma y posición del plasmón dependen del tamaño y forma de las nanopartículas del metal.^[78,116-118] Para el oro metálico esta banda se encuentra entre 550 y 560 nm,^[116] mientras que para el níquel metálico sobre un soporte inerte se ha reportado que la banda de plasmón se encuentra en 485 nm.^[97]

Esta técnica se empleó para la caracterización de las muestras preparadas con la finalidad de detectar la presencia de nanopartículas de oro y níquel metálico en los catalizadores o para conocer la influencia que tiene el níquel sobre las nanopartículas de oro soportadas.

Antes de analizar las muestras por espectroscopía UV-Vis éstas se sometieron a un tratamiento térmico a 400 °C bajo un flujo de hidrógeno. La prueba se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis de fibra óptica, marca Ocean Optics, modelo USB 2000.

3.6.5. Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)

La materia al absorber energía de una radiación electromagnética puede sufrir transiciones o excitaciones (electrónicas, vibracionales, rotacionales o de ionización).

Para que ocurra una excitación es necesario aplicar una energía determinada (cuantizada), es decir, cada modo de excitación requiere una cantidad específica de energía. Por lo tanto, para que se dé una transición, la molécula absorbe energía de cierta longitud de onda.

Una de las aplicaciones de la espectroscopía infrarroja se encuentra en el análisis cualitativo, debido a que se emplea para la detección de las moléculas presentes en un material. Siendo la zona del infrarrojo medio (4000 a 400 cm^{-1}) la que suele utilizarse para observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre los átomos de una molécula.^[117]

Por lo general, las longitudes de onda en la región IR se dan en micrómetros y las frecuencias (posición de las bandas de absorción) en números de onda en lugar de hertz. El número de onda (ν) es el recíproco de la longitud de onda en centímetros, por consiguiente, se expresa en unidades de cm^{-1} .^[117]

La espectroscopía infrarroja se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula. Sin embargo, no todas las vibraciones provocan una absorción de la radiación incidente, ya que cuando se irradia una molécula con radiación infrarroja, la energía se absorbe si dicha energía es igual a la necesaria para que ocurra una transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Esto es, si la frecuencia de radiación incidente sobre la molécula se acopla a la frecuencia de vibración;^[117] por lo tanto, la molécula comienza a vibrar de una determinada forma como resultado de la energía suministrada mediante luz infrarroja. Siendo sólo activos al infrarrojo los modos vibracionales de las moléculas con momento dipolar diferente de cero o aquellos modos que inducen un momento diferente a cero en la molécula.

Dentro de las vibraciones que se presentan entre los átomos de las moléculas pueden distinguirse dos categorías básicas (Figura 10): de tensión; simétricas y asimétricas, y de flexión; simétrica y asimétrica en el plano (scissoring y rocking, respectivamente), y simétrica y asimétrica fuera del plano (wagging y twisting, respectivamente). Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión son originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.^[118]

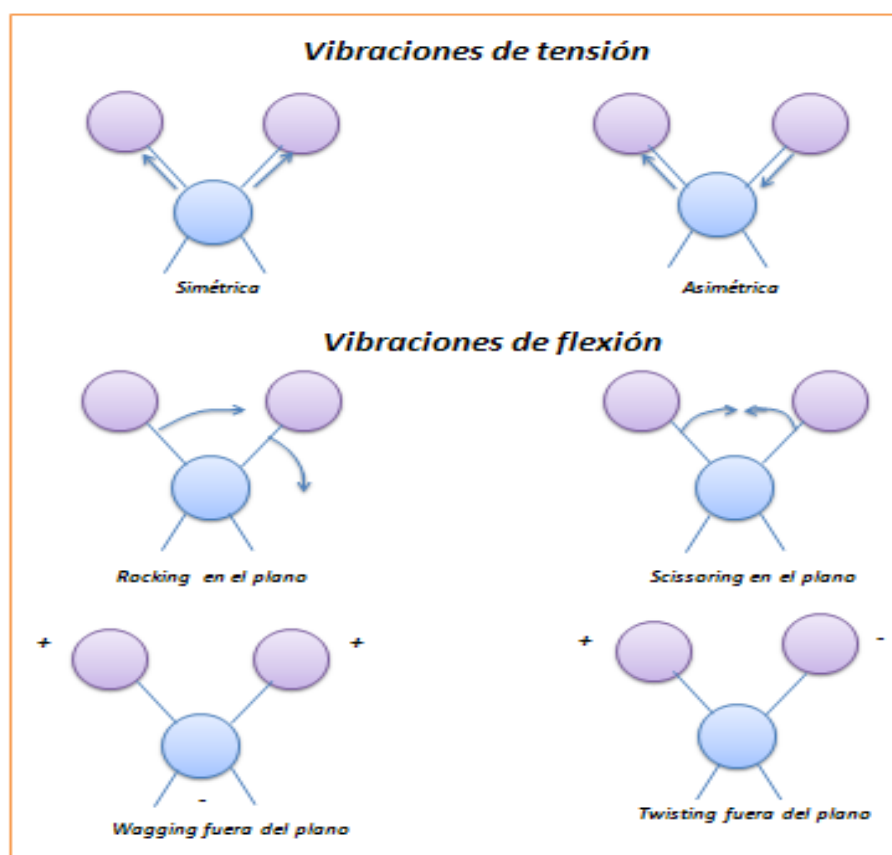


Figura 10. Tipos de vibraciones moleculares.

Cada molécula presenta un espectro IR característico debido a que la combinación de masas atómicas y energías de enlaces constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias, provocando la absorción a un determinado número de onda al hacer incidir un haz de radiación infrarroja. Es decir, cada frecuencia absorbida por una molécula corresponde a un movimiento vibracional específico de los átomos de ésta. Así, de acuerdo a la posición e intensidad de la banda de absorción vibracional, es posible encontrar qué tipos de movimientos tiene una molécula midiendo su espectro en el IR y al interpretar estos movimientos, se puede encontrar qué tipos de enlaces (grupos funcionales) están presentes en la molécula.^[117]

Por otro lado, la espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT por sus siglas en inglés) es una técnica eficaz para obtener directamente espectros infrarrojos de sólidos y muestras en forma de polvos. Al irradiar la muestra con IR, la radiación incidente puede ser reflejada por la superficie de la partícula o transmitida a través de la partícula. Normalmente, la energía reflejada por la superficie se pierde, mientras que la que pasa a través de la partícula puede ser reflejada por una siguiente partícula o transmitida. Este fenómeno de reflectancia-transmitancia puede presentarse en la muestra varias veces. Las reflexiones generadas, son recolectadas por medio de un espejo esférico para ser enviadas hacia el detector y dar como resultado un espectro.

La aplicación más común de espectroscopía infrarroja en catálisis es identificar las especies adsorbidas y estudiar la manera en la que éstas son quimisorbidas en la superficie del catalizador y/o en los sitios activos. Además, analizar la fuerza con que las especies se adsorben a la superficie del catalizador a diferentes condiciones de temperatura. Esta información se obtiene mediante el monitoreo de la adsorción de una molécula específica (CO, NO, etc.) sobre el material.

Esta prueba se realizó empleando 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} .

Para realizar el análisis se colocó una determinada cantidad de muestra en el portamuestra de la celda DRIFT, después de cerrar la celda la muestra se sometió a un tratamiento térmico *in-situ* con un flujo de 40 mL/min de una mezcla de 10% H_2/Ar ; el material se calentó gradualmente, empleando una rampa de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C/min}$, desde temperatura ambiente hasta una

temperatura de 400 °C, manteniéndose a esta temperatura durante 40 min. Al finalizar el tratamiento térmico, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente en la atmósfera de H₂/Ar. Posteriormente, se hizo pasar un flujo de N₂ (40 mL/min) durante 20 min para purgar el sistema. Previo a la adsorción del CO se tomó un espectro de referencia del catalizador aún bajo el flujo de N₂, después se inició con la adsorción de CO al hacer pasar una mezcla de 5 % CO/N₂ con un flujo de 30 mL/min, a partir de ese momento se tomaron espectros cada 5 min por alrededor de 20-45 min. Cuando ya no se observó variación en el espectro a temperatura ambiente se retiró el flujo de la mezcla de CO/N₂, ya que la estabilización del espectro indicó que se había alcanzado la adsorción máxima de CO, e inmediatamente se realizó la desorción, para esto se incrementó la temperatura a 50 °C, posteriormente se continuó aumentando la temperatura y se tomaron espectros cada 50 °C hasta alcanzar la temperatura a la cual se realizó el tratamiento térmico ó hasta que la banda característica de CO desapareció.

3.6.6. Área Superficial Específica (BET)

La actividad de los catalizadores depende, en parte, de la extensión de su área superficial ya que es un parámetro al que se le atribuye la dispersión de la fase activa. [2] Por lo tanto, la determinación del área superficial específica es un aspecto importante en la caracterización de los catalizadores, ésta se expresa en términos de área por unidad de masa del catalizador (m²/g).

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la fisisorción de un gas sobre la superficie de un sólido, [2] debido a que el conocimiento de la capacidad de adsorción de una sola capa de moléculas en un sólido se puede traducir en una medida del área superficial.

Al poner en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, el cual depende de la presión del gas, de la temperatura y de las propiedades del gas y del sólido. De la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión, a temperatura constante, se puede obtener una curva llamada isoterma de adsorción.

Para determinar el área superficial de catalizadores se utilizan isotermas de Brunauer, Emmet y Teller (BET). En este tipo de isotermas se forma una capa de gas inerte de espesor monomolecular y sobre ella se depositan multicapas de gas que interaccionan débilmente

mediante fuerzas del tipo Van der Waals. Para conocer el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. [2]

La teoría BET tiene como fundamento la teoría de Langmuir. Langmuir considera la formación de una monocapa mediante quimisorción, para esto idealiza la superficie de un sólido al considerarlo como una serie de centros activos, cada uno de los cuales es capaz de adsorber una sola molécula. Cualquiera de estos sitios activos tiene igual probabilidad de adsorber la molécula que llega a la superficie. Cuando esto ocurre, choca con uno de estos sitios, pudiendo condensar allí y permanecer en él durante un tiempo hasta que se reevapora. La teoría BET extiende la teoría de Langmuir a la formación de multicapas mediante fisisorción, suponiendo que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la monocapa, son iguales entre sí, el cual corresponde al calor latente de condensación. Así, la primera capa adsorbida se comporta como una serie de centros activos sobre los que se puede formar la segunda capa, y sobre ésta la tercera, y así sucesivamente. Además, se amplía el concepto desarrollado por Langmuir sobre el mecanismo de condensación- evaporación a la segunda y demás capas adsorbidas, por lo que en todo momento existe un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. También se hace la suposición de que no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial), que el sólido es homogéneo y que no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.

Como se mencionó anteriormente, el área superficial se puede determinar a partir de los datos de una isoterma de BET, empleando un modelo matemático, el cual se basa en la siguiente expresión: [2]

$$\frac{p}{v(p^{\circ}-p)} = \frac{1}{v_m C} + \left(\frac{C-1}{v_m C}\right) \left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) \quad \text{Ec. 3}$$

Donde p es la presión del gas, v es el volumen de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente a la presión p y temperatura T , p° es la presión de vapor o de saturación del adsorbato a la misma T , v_m es el volumen del gas adsorbido sobre una monocapa y C es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido.

La expresión para la constante C es:

$$C = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde E_1 es el calor de adsorción de la primera capa y E_L es el calor de condensación del gas a la temperatura de adsorción, correspondiente a la adsorción de las capas posteriores. R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura de adsorción en escala absoluta.

Para aplicar la ecuación Ec. 3 a los datos experimentales es necesario realizar una gráfica $p/[v(p^\circ - p)]$ vs p/p° , de la cual se obtendrá una recta con una pendiente $m = (C-1)/v_m C$ y una ordenada al origen $b = 1/v_m C$. La solución simultánea de estas dos últimas ecuaciones permite saber el valor de v_m y C .

Para obtener el área superficial BET del sólido, una vez conocido el volumen de la monocapa, v_m , se utiliza la siguiente expresión:

$$S_{BET} = \alpha \left[\frac{v_m N_A}{\bar{v}} \right] \quad \text{Ec. 5}$$

Donde S_{BET} es el área específica superficial en m^2/g , v_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa, N_A es el número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/mol), \bar{v} es el volumen molar del gas adsorbido a las condiciones de v_m y α es el área superficial por molécula, es decir, el área que cada molécula ocupa en la superficie del sólido.

Debido a las premisas de la teoría de BET, existen limitaciones en la aplicación. El modelo se ajusta bien cuando $E_1 > E_L$ y $0.05 < p/p^\circ < 0.3$.

A pesar de las limitaciones, la mejor forma que se conoce para calcular el área específica de sólidos porosos y no-porosos es mediante la isoterma de BET, frecuentemente, con nitrógeno como adsorbato, el cual presenta un área molecular de 0.162 nm^2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (punto de ebullición).

Por lo general, se determina la cantidad de nitrógeno adsorbido en equilibrio en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Cabe mencionar que el área superficial medida por el método BET puede no ser la viable para la catálisis. Por ejemplo, sólo algunas partes de la

superficie, esto es, los sitios activos, pueden ser viables para una quimisorción de un reactivo, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor. Además, cuando el catalizador está dispersado en un soporte de área considerable, es posible que sólo una parte del área del soporte esté recubierta con átomos catalíticamente activos y esta área puede ser de varios átomos de profundidad. Por lo tanto, los átomos activos pueden estar juntos en grupos de modo que la superficie catalítica sea menor que si los átomos estuviera más dispersos o completamente separados. [2]

En el presente trabajo se determinó el área superficial de algunos catalizadores, con el propósito de saber si existe un cambio significativo en el área superficial del catalizador debido a la presencia del níquel y en consecuencia, conocer la relación entre este parámetro y la actividad del catalizador.

El área superficial se determinó mediante adsorción de N_2 y el método BET. Para realizar esta prueba se utilizaron 240 mg de muestra, los cuales previo al análisis se secaron a vacío a temperatura ambiente. El secado y el análisis de la muestra se realizó en un equipo de adsorción de gases Quantachrome Autosorb.

3.6.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

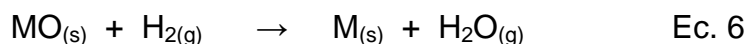
Esta técnica es útil para conocer los cambios en el estado de oxidación, es decir, la reducibilidad de las especies (óxidos metálicos básicos o soportados) presentes en las muestras a medida que aumenta la temperatura.

La reducción a temperatura programada es de gran interés cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el metal correspondiente, siendo éstos la fase activa de los catalizadores. La técnica de TPR nos permite conocer el grado de reducción del catalizador, así como las condiciones en las que las especies son reducidas, además, nos aporta información sobre las propiedades superficiales y de reducibilidad del precursor catalítico. Los datos obtenidos son de ayuda para entender el comportamiento catalítico de los materiales ya que éste es consecuencia de las características superficiales, las cuales dependen de las propiedades del óxido metálico precursor y del soporte; aunque el procedimiento de reducción puede modificar las características superficiales y morfológicas. [119] Con esta técnica también es

posible realizar la caracterización de sistemas bimetálicos para determinar el efecto del segundo metal y conocer el grado de aleación existente entre las especies, en dado caso de que ocurra.

Por otro lado, debido a que la temperatura de reducción de una especie, en atmósfera reductora, depende de su estado de oxidación, del tamaño de la partícula y de su naturaleza química, es decir, del compuesto que éste está formando, es posible obtener un termograma característico mediante el cual se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la reducción.

En esta técnica, la muestra se somete a un calentamiento controlado mientras se hace pasar una mezcla que contiene al gas reductor (por lo general, hidrógeno diluido en un gas inerte como el argón). La reducción se mide de manera continua mediante el seguimiento de los cambios en la conductividad térmica del gas reductor a la salida del reactor, con un detector de conductividad térmica (TCD), obteniéndose una señal, la cual puede traducirse como la concentración de dicho gas a través de una calibración. Ya que generalmente los compuestos metálicos presentes en el soporte antes de la reducción son óxidos metálicos, la reducción de éstos por hidrógeno se puede describir con la siguiente reacción:



Donde MO es un óxido metálico y M es un metal.

Dicha reacción permite que la reducción del óxido se pueda determinar por la cuantificación del hidrógeno consumido. Como se mencionó anteriormente, la concentración de hidrógeno es monitoreada y registrada en función de la temperatura, cuando una sustancia se reduce se detecta un consumo de hidrógeno y la diferencia de concentración de éste se relaciona con la estequiometría de la reacción de reducción, lo que permite inferir de qué especie se trata.

El perfil de reducción de una muestra depende de varios parámetros. Por ejemplo, la rapidez del aumento de la temperatura; donde el incremento del gradiente conduce a un refinamiento y desplazamiento de los picos de reducción hacia valores altos de temperatura mientras que la resolución se hace menor.^[120] Por otra parte, un aumento de la concentración de hidrógeno dentro de la mezcla con gas diluyente (Ar, He o N₂) provoca un desplazamiento de los picos de reducción

hacia temperaturas bajas y un tamaño de partícula elevado conduce a un alargamiento y desplazamiento de los picos de reducción hacia altas temperaturas.^[121]

Los experimentos de TPR se realizaron en un sistema de micro-reacción (*in-situ* research, RIG-150) equipado con un detector de conductividad térmica. En este caso se analizaron los catalizadores sin previo tratamiento térmico.

Para cada catalizador se colocaron 50 mg de muestra sobre una cama de fibra de vidrio en un microreactor de cuarzo con un plato poroso, haciéndose pasar un flujo de 100 mL/min de una mezcla de 10 % H₂/Ar. La muestra se calentó de temperatura ambiente a 600 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min.

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 debido a que es un material totalmente reducible bajo estas condiciones. Mediante esta calibración se estimó el hidrógeno consumido durante la prueba por las muestras analizadas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis Elemental

A esta prueba se sometieron todos los catalizadores sintetizados con el fin de determinar el contenido (porcentaje en peso) de Au y/o Ni en éstos.

4.1.1. Catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados variando el método de síntesis y manteniendo la relación molar Au:Ni

En la Tabla 2 se presenta una comparación de los datos teóricos con los resultados experimentales obtenidos por análisis elemental de las muestras monometálicas de Au y Ni, así como de los catalizadores bimetálicos preparados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni.

Tabla 2. Análisis elemental, determinado por EDS, de los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni.

Catalizador	Teórico			Experimental		
	Relación molar Au:Ni	% p/p Au	% p/p Ni	Relación molar Au:Ni	% p/p Au	% p/p Ni
Ni _{D_PNaOH}	-	-	4	-	-	3.2
Ni _{D_P}	-	-	4	-	-	2.8
Au _{D_P}	-	3.9	-	-	3.7	-
Au _{D_P} -Ni _{D_P} 1:1	1:1	3.9	1.3	1:0.8	3.5	0.8
Ni _{D_PNaOH} -Au _{D_P} 1:1	1:1	4	1.2	1:1	3.6	0.9
Au _{D_P} -Ni _{D_PNaOH} 1:1	1:1	4	1.2	1:0.7	3.7	0.8
AuNi _{COP} 1:1	1:1	4	1.2	1:0.8	3.7	0.8

En la Tabla 2 puede observarse que en el caso de los catalizadores Ni_{D_PNaOH} y Ni_{D_P} se alcanza un depósito del 80 y 71 %, respectivamente; por lo tanto, se obtiene un mayor depósito de Ni cuando se emplea NaOH como agente precipitante. En el catalizador monometálico de Au se obtiene un depósito muy cercano al teórico (95 %), lo cual indica que el método DPU es efectivo para el depósito de este metal.

Por otro lado, para los catalizadores bimetálicos sintetizados por DPS se puede ver que en el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPU}$ 1:1 el depósito de Au es del 90% y de Ni del 62%, mientras que para el catalizador $Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU}$ 1:1 se logra un depósito del 91 y 77% para el Au y Ni, respectivamente, finalmente, para el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 se alcanza un rendimiento del 93 % para el Au y del 69 % para el Ni.

Los resultados obtenidos para el depósito de níquel en los catalizadores $Au_{DPU}-Ni_{DPU}$ 1:1 y $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 confirman que se consigue un mayor rendimiento cuando este metal se deposita empleando NaOH. Además, la comparación de los resultados de los catalizadores $Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU}$ 1:1 y $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 sugieren que se logra un mayor depósito de Ni cuando se deposita primero el Au y posteriormente el Ni; sin embargo, esto provoca que el depósito de Au sea menor.

Para el catalizador preparado mediante co-precipitación, $AuNi_{COP}$ 1:1, se obtiene un depósito de Au del 93 % y de Ni del 67 %.

Cabe mencionar que ningún catalizador bimetálico presenta un mayor depósito de Au y Ni del que muestran los catalizadores monometálicos correspondientes. No obstante, el método de preparación influye en la cantidad depositada de los metales.

4.1.2. Catalizadores bimetálicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni

Los resultados del análisis elemental para los catalizadores bimetálicos sintetizados mediante el mismo método y diferente relación molar se presentan en la Tabla 3. En dicha tabla se incluyen los resultados de los catalizadores monometálicos y del catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 con el objetivo de realizar una comparación.

Tabla 3. Análisis elemental, determinado por EDS, de los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados mediante el mismo método y diferente relación molar Au:Ni.

Catalizador	Teórico			Experimental		
	Relación molar Au:Ni	% p/p Au	% p/p Ni	Relación molar Au:Ni	% p/p Au	% p/p Ni
Ni _{DPNaOH}	-	-	4	-	-	3.2
Ni _{DPU}	-	-	4	-	-	2.8
Au _{DPU}	-	3.9	-	-	3.7	-
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:0.25	1:0.25	4	0.3	1:0.17	3.9	0.2
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:0.5	1:0.5	4	0.6	1:0.3	3.7	0.4
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:1	1:1	4	1.2	1:0.7	3.7	0.8
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:1.5	1:1.5	4	1.8	1:1.2	4.3	1.5
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:2	1:2	4	2.4	1:1.5	3.9	1.8

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 3, se puede ver que para el caso del catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.25 se tiene un rendimiento del 98 % para el Au y del 67 % para el Ni; para el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 se logra un depósito para el Au del 93 % y para el Ni del 67 %; por otra parte, para el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1.5 la cantidad de Au depositada es ligeramente mayor a la teórica, esto se debe a que la técnica de caracterización empleada realiza el análisis de la muestra de manera puntual y presenta un error de ± 10 %; por tanto, todo el oro presente en la solución fue depositado sobre el catalizador, mientras que el rendimiento para el depósito del Ni es del 83 %; por último, el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2 presenta un depósito de Au del 98 % y de Ni del 75 %.

Al comparar los resultados obtenidos de los catalizadores Au_{DPU} y Ni_{DPNaOH} con los resultados de los catalizadores bimetálicos descritos anteriormente, se aprecia que en las muestras Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.25, Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1.5 y Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2 el depósito de Au es mayor que el que presenta la muestra de referencia de Au, mientras que para el caso del Ni el único catalizador que presenta mayor depósito de este metal con respecto al monometálico de Ni es el Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1.5. Por otro lado, no se observa una tendencia clara de la cantidad de metales depositados, Au y Ni, con el aumento en la relación molar.

Es importante mencionar que la variación entre el contenido real y teórico tanto de Au como de Ni se puede atribuir a errores experimentales y/o a las condiciones a las que se realizó la síntesis de los catalizadores, las cuales pudieron haber provocado pérdida de los metales.

4.2. Área Superficial Específica (BET)

Mediante el método BET fue posible obtener información del área específica de dos catalizadores sintetizados mediante diferente método y misma relación molar Au:Ni. Los catalizadores que se analizaron fueron el AuNi_{COP} 1:1 y el Au_{DPU}-Ni_{DPU} 1:1. Los resultados obtenidos de esta técnica de caracterización, se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Área superficial específica de los catalizadores.

Muestra	BET (m ² /g)
TiO ₂ Degussa P25	53
AuNi _{COP} 1:1	59
Au _{DPU} -Ni _{DPU} 1:1	57

Al analizar los datos de la tabla anterior, se observa que las áreas específicas de los catalizadores bimetálicos son muy cercanas a la del TiO₂ Degussa P25 (53 m²/g), ya que presentan una variación de aproximadamente el 10% con respecto al área superficial que presenta el TiO₂, dicha variación puede atribuirse a errores experimentales. Estos resultados indican que la presencia de Au y Ni, así como las condiciones y métodos de síntesis empleados no provocan un cambio en la estructura del soporte.

4.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Por medio de difracción de rayos X se determinaron las fases cristalinas de los diferentes compuestos presentes en los catalizadores.

En la Figura 11 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las muestras monometálicas y bimetálicas sintetizadas con diferente método y misma relación molar Au:Ni (Au_{DPU}-Ni_{DPU} 1:1, Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU} 1:1, Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 y AuNi_{COP} 1:1), mientras que en la Figura 12 se muestran los patrones que corresponden a los catalizadores bimetálicos preparados empleando el mismo método y variando la relación molar (Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.25, Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5, Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}

1:1, Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1.5 y Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2). Cabe mencionar que en la Figura 12 se encuentran nuevamente los resultados de DRX de los catalizadores Au_{DPU}, Ni_{DPNaOH} y Ni_{DPU} para realizar una comparación.

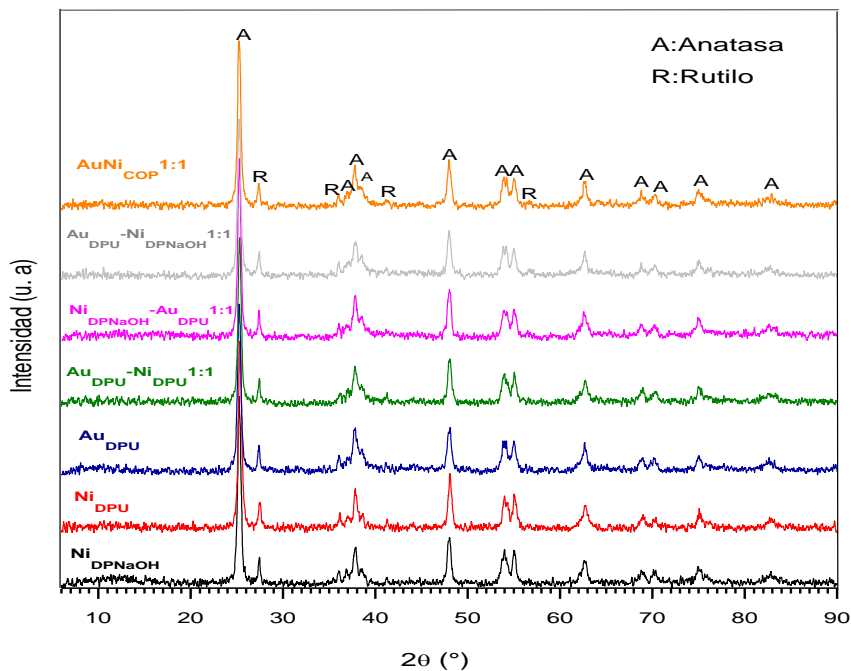


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores monometálicos y bimetálicos preparados empleando diferente método y una relación molar Au:Ni de 1:1.

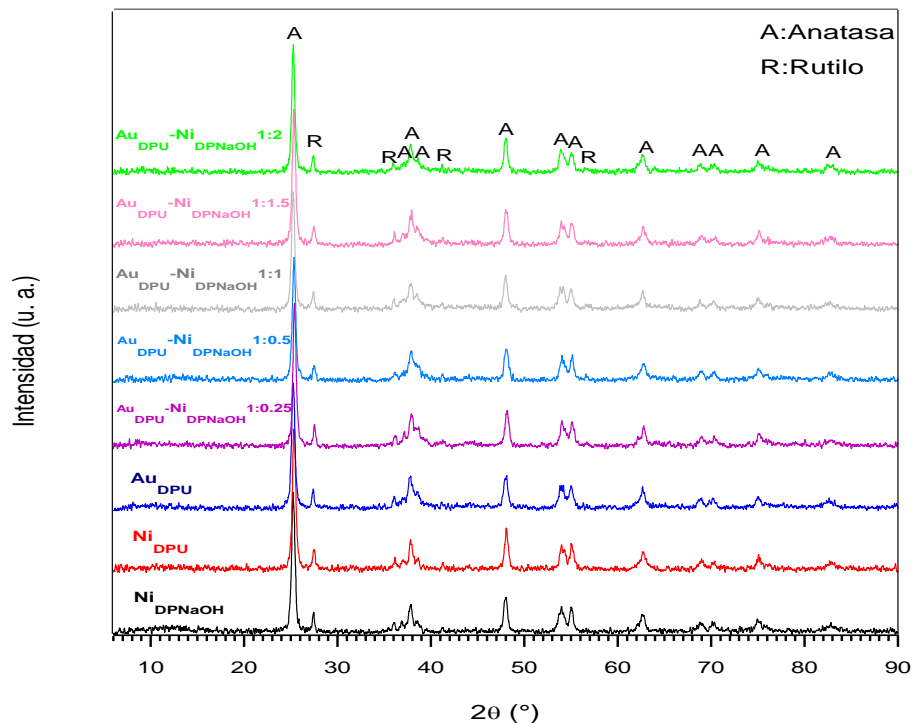


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados mediante el mismo método y diferente relación molar Au:Ni.

En los difractogramas tanto de los catalizadores monometálicos como de los bimetálicos que presentan una relación molar Au:Ni de 1:1 y diferente relación molar, sólo se observan picos característicos de las fases anatasa y rutilo debido a que el soporte utilizado, TiO₂ Degussa P25, contiene 75% de anatasa y 25 % de rutilo.

La ausencia de reflexiones correspondientes al oro y níquel en su forma oxidada o reducida, indica que el tamaño de las partículas es pequeño, como se verá en la sección 4.4.1, siendo éste menor al límite de detección del equipo. Por otro lado, de los resultados obtenidos de análisis elemental se sabe que tanto el Au como el Ni están presentes en los materiales sintetizados; por consiguiente, los resultados de difracción de rayos X sugieren que los metales presentan una buena dispersión sobre el soporte, lo que provoca que éstos no sean detectados por esta técnica.

4.4. Microscopía Electrónica

4.4.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

A esta prueba de caracterización se sometieron los catalizadores de referencia Au_{DPU} y Ni_{DPNaOH}, además de los catalizadores Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU} 1:1, Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 y AuNi_{COP} 1:1, los cuales corresponden a la serie de catalizadores bimetálicos sintetizados utilizando diferente método y misma relación molar Au:Ni. Por otro lado, de los catalizadores preparados con el mismo método y diferente relación molar Au:Ni, se analizaron los catalizadores Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 y Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2. Previo al análisis, a los materiales se les realizó un tratamiento térmico a 400 °C con H₂ durante 2 horas.

Las imágenes obtenidas de contraste Z se emplearon para realizar un conteo de las nanopartículas con el fin de determinar el tamaño promedio y la distribución de tamaños de éstas.

4.4.1.1. *Tamaño de partícula de los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni*

En la Tabla 5 se muestran los resultados del tamaño promedio de las partículas de los catalizadores Ni_{DPNaOH}, Au_{DPU}, Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU} 1:1, Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 y AuNi_{COP} 1:1.

Tabla 5. Tamaño promedio de partícula y desviación estándar de los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados mediante diferente método y misma relación molar Au:Ni.

Catalizador	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)
Ni _{D_PNaOH}	7.3	1.6
Au _{D_PU}	3.0	0.8
Ni _{D_PNaOH} -Au _{D_PU} 1:1	2.8	0.3
Au _{D_PU} -Ni _{D_PNaOH} 1:1	3.6	0.3
AuNi _{COP} 1:1	3.2	0.4

En la Tabla 5 se puede ver que para el catalizador monometálico de Ni el tamaño promedio de partícula es de 7.3 nm. Cabe mencionar que en este caso el número de partículas que se usó para determinar el tamaño promedio fue menor en comparación con el utilizado para las demás muestras como resultado del bajo contraste de las imágenes, posiblemente, debido a que el níquel y el TiO₂ no presentan un buen contraste provocando que resulte difícil observar las partículas (Figura 13a); ^[107] por lo tanto, dicho valor es poco confiable. Por otra parte, para el catalizador Au_{D_PU} se obtuvo un tamaño de partícula de 3 nm.

Para el caso de los catalizadores bimetálicos se observa que el tamaño promedio de partícula es menor con respecto al catalizador Ni_{D_PNaOH} pero mayor en comparación con el catalizador Au_{D_PU}; esto no se cumple para la muestra Ni_{D_PNaOH}-Au_{D_PU} 1:1, la cual tiene un tamaño promedio de partícula de 2.8 nm, mientras que los catalizadores Au_{D_PU}-Ni_{D_PNaOH} 1:1 y AuNi_{COP} 1:1 presentan un tamaño de 3.6 y 3.2 nm, respectivamente.

Estos resultados indican que el método de síntesis influye en el tamaño de partícula, ya que al comparar los valores que conciernen a los catalizadores preparados mediante depósito-precipitación secuencial se aprecia que éste es mayor cuando se deposita primero el Ni (Au_{D_PU}-Ni_{D_PNaOH} 1:1, 3.6 nm); mientras tanto, el tamaño que corresponde al catalizador sintetizado empleando el método de co-precipitación se encuentra entre los valores que presentan los catalizadores sintetizados por DPS.

4.4.1.2. *Tamaño de partícula de los catalizadores bimetalicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni*

En la Tabla 6 se muestran los tamaños promedio de las partículas de los catalizadores bimetalicos sintetizados utilizando el mismo método y diferente relación molar. En esta tabla se incluyen los valores que corresponden a los catalizadores monometalicos y al catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 para realizar una comparación; por tanto, sólo se mencionarán cuando sea necesario.

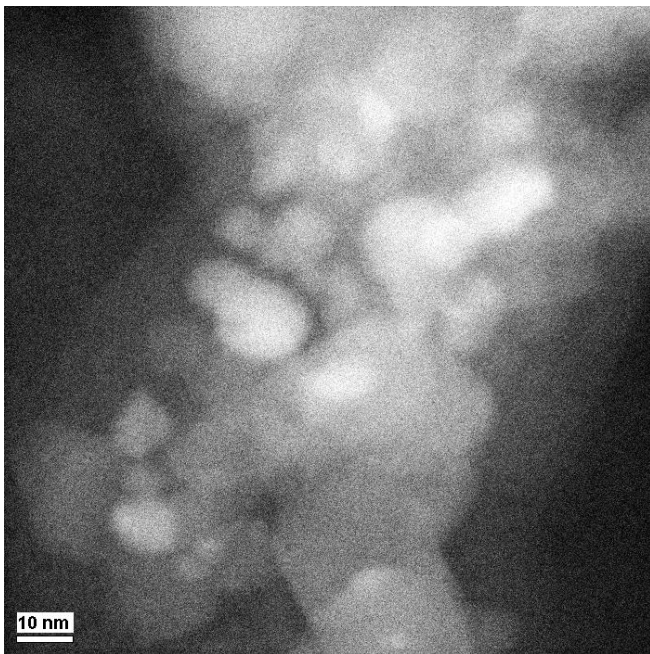
Tabla 6. Tamaño promedio de partícula y desviación estándar de los catalizadores bimetalicos sintetizados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni.

Catalizador	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)
Ni_{DPNaOH}	7.3	1.6
Au_{DPU}	3.0	0.8
$Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.5	4.0	0.5
$Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1	3.6	0.3
$Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:2	3.2	0.3

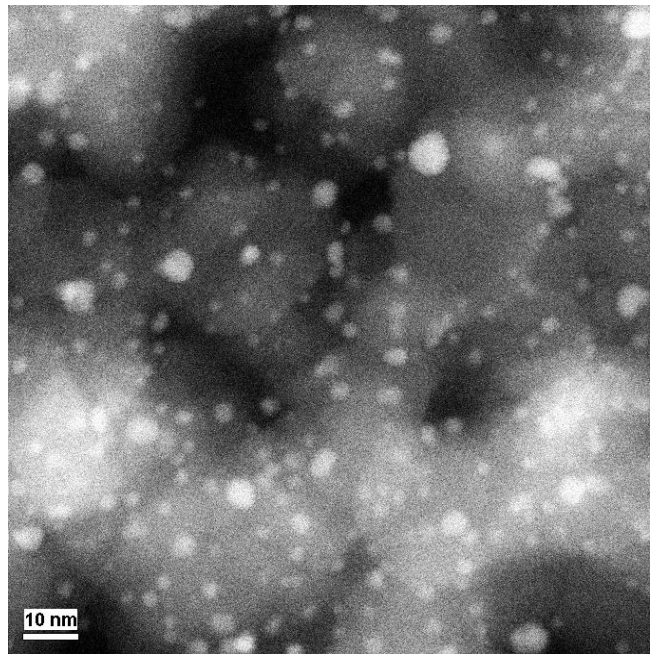
De acuerdo a la Tabla 6, hay una ligera disminución en el tamaño promedio de las partículas al aumentar la relación molar, dado que éstos son de 4, 3.6 y 3.2 nm para las muestras $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.5, $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 y $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:2, respectivamente. Cabe señalar que dichos valores son menores en comparación con el tamaño de partícula que presenta el catalizador de referencia de Ni (7.3 nm), pero mayores al del catalizador monometalico de Au (3 nm).

La Figura 13 muestra las imágenes en contraste Z de los catalizadores seleccionados, en éstas se observa que tanto en la muestra monometalica Au_{DPU} como en las bimetalicas, $Au-Ni/TiO_2$, las partículas presentan una dispersión adecuada en el soporte y un tamaño pequeño.

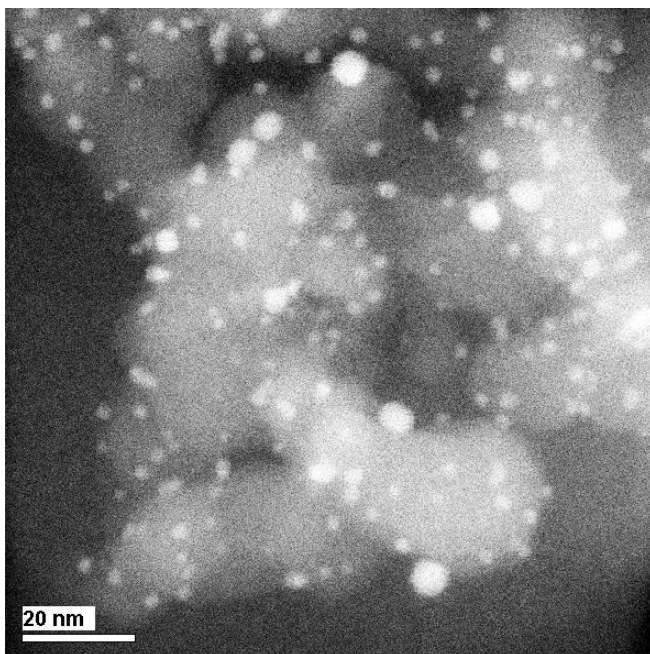
a) Ni_{DPNaOH}



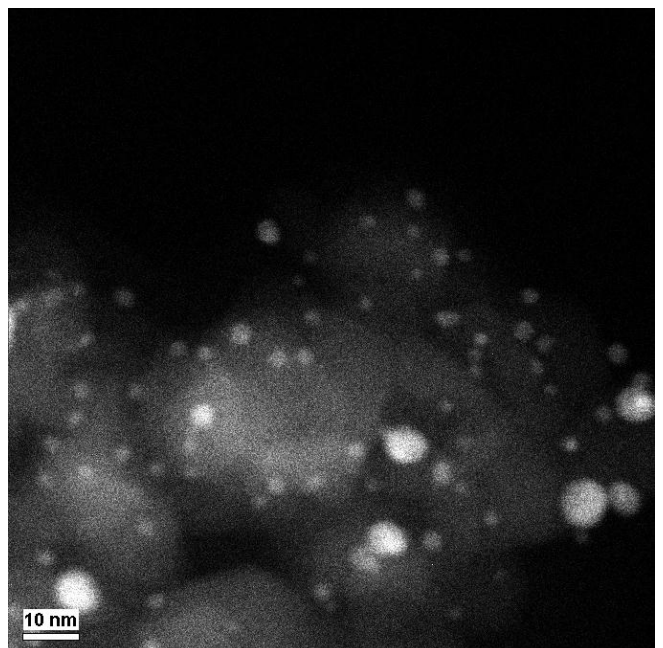
b) Au_{DPU}



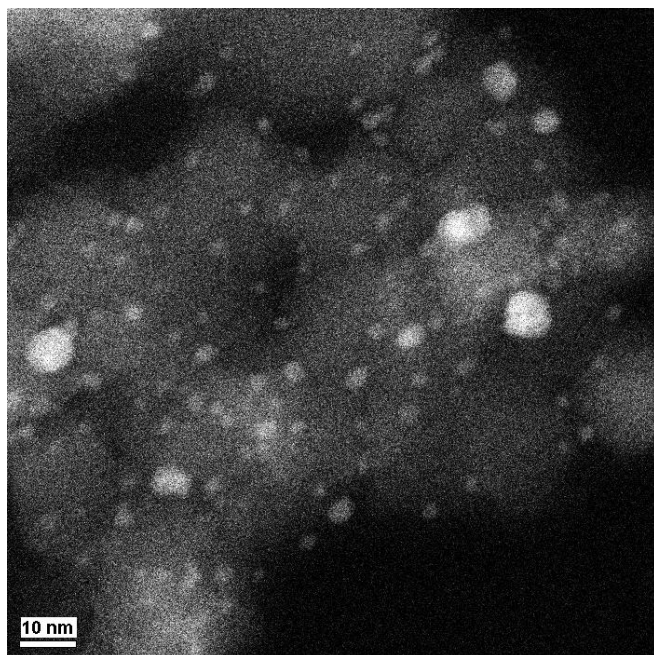
c) Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU} 1:1



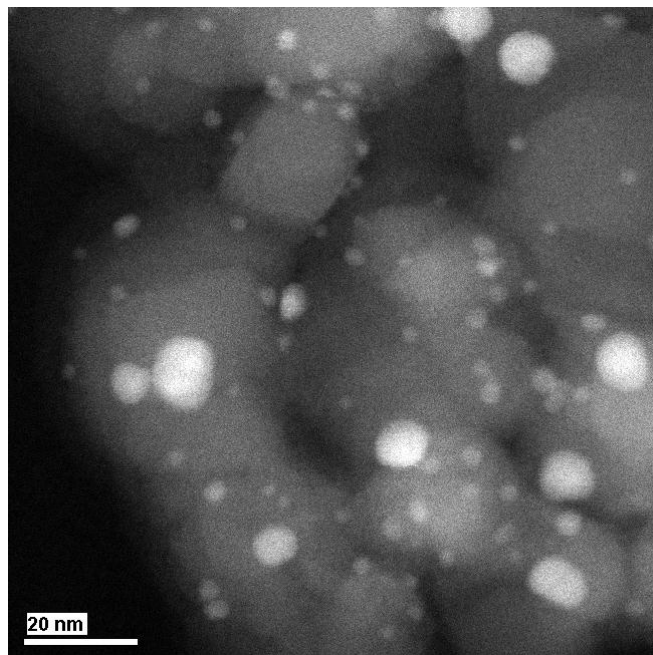
d) Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1



e) AuNi_{COP} 1:1



f) Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5



g) Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2

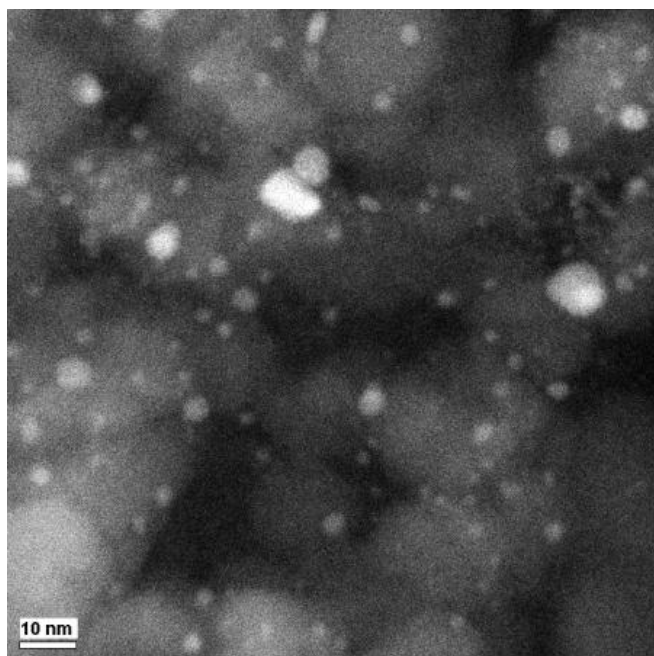


Figura 13. Imágenes de contraste Z (HAADF) de los catalizadores monometálicos Ni_{DPNaOH} y Au_{DPU}, así como de los catalizadores bimetálicos Au-Ni soportados en TiO₂, tratados térmicamente a 400 °C con H₂ por 2 horas.

4.4.1.3. Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni

Las distribuciones de tamaño de partícula para los catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Ni/TiO₂ sintetizados empleando diferente método y misma relación molar que fueron analizados mediante TEM, se presentan en la Figura 14.

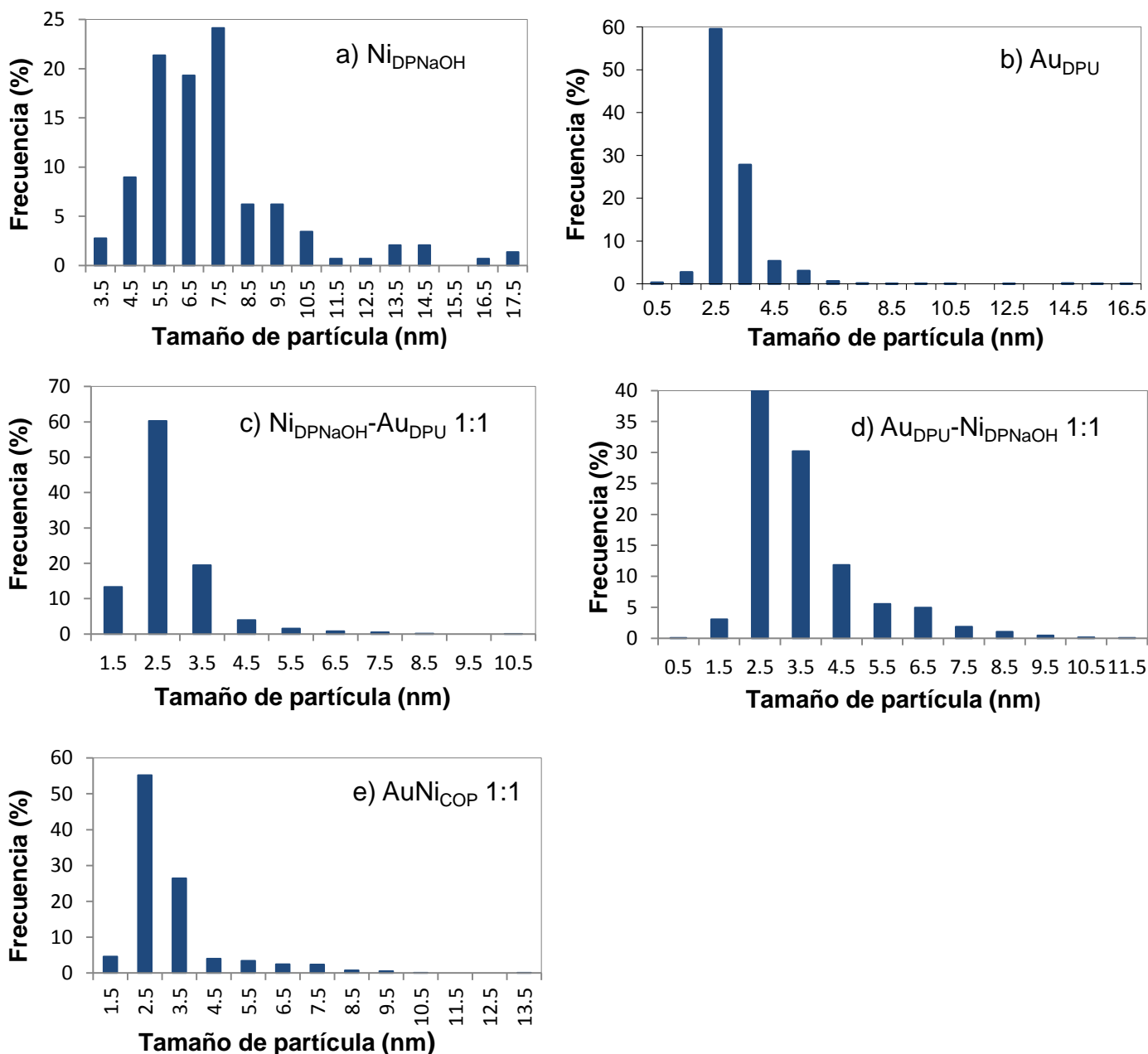


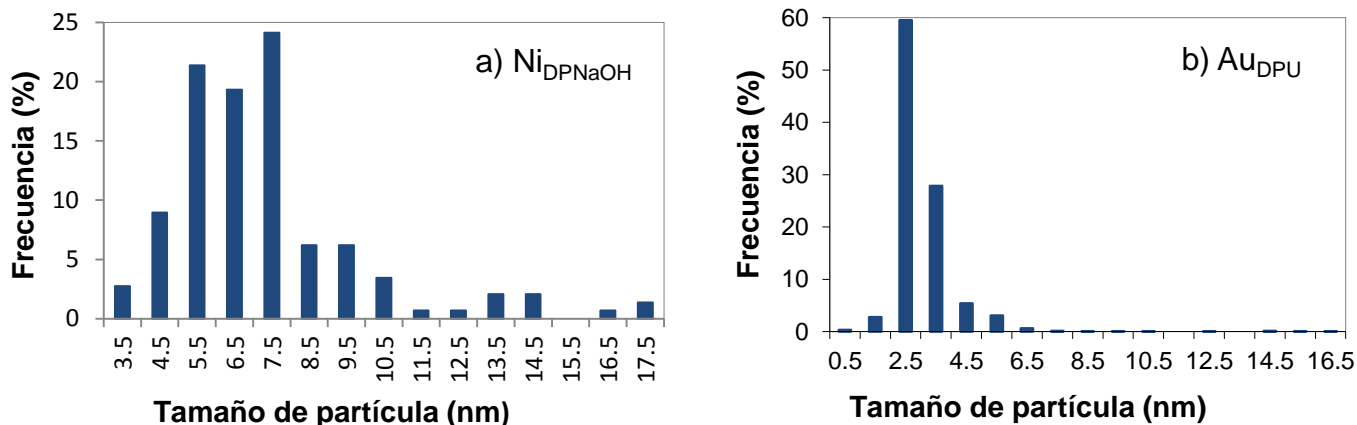
Figura 14. Distribución de tamaño de partícula de los catalizadores monometálicos (Ni_{DPNaOH} y Au_{DPU}) y de los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO₂ sintetizados empleando diferente método y misma relación molar.

En los histogramas anteriores se observa que el catalizador de referencia de Ni (Figura 14a) presenta una distribución entre 3.5 y 17.5 nm, mientras que para el catalizador monometálico de Au (Figura 14b) la distribución está entre 0.5 y 16.5 nm; sin embargo, para este último se aprecia que el porcentaje de frecuencia de tamaños de partícula entre 6.5 y 16.5 nm es bajo. Por otra parte, para las muestras bimetalicas la distribución es más estrecha, ya que para el catalizador Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU} 1:1 (Figura 14c) la distribución se encuentra entre 1.5 y 10.5 nm, estando el porcentaje de frecuencia mayor entre 1.5 y 5.5 nm; el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 (Figura 14d) tiene una distribución mayor, la cual va de 0.5 nm hasta 11.5 nm, con un porcentaje de frecuencia mayor entre 1.5 y 8.5 nm; finalmente, para el catalizador AuNi_{COP} 1:1 (Figura 14e) la distribución es de 1.5 a 13.5 nm, éste presenta un porcentaje de frecuencia menor entre 8.5 y 13.5 nm.

4.4.1.4. *Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores bimetalicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni*

Para determinar la distribución de tamaño de partícula se contaron 1500 cristales en cada muestra, excepto para el catalizador Ni_{DPNaOH} en el que sólo se contaron 200 cristales debido al bajo contraste de las imágenes.

En la Figura 15 se presentan las distribuciones de tamaño de partícula de los catalizadores bimetalicos Au-Ni/TiO₂ sintetizados mediante el mismo método y diferente relación molar que se analizaron por TEM. En esta figura se incluyen las distribuciones que corresponden a los catalizadores monometálicos y al catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 para realizar una comparación.



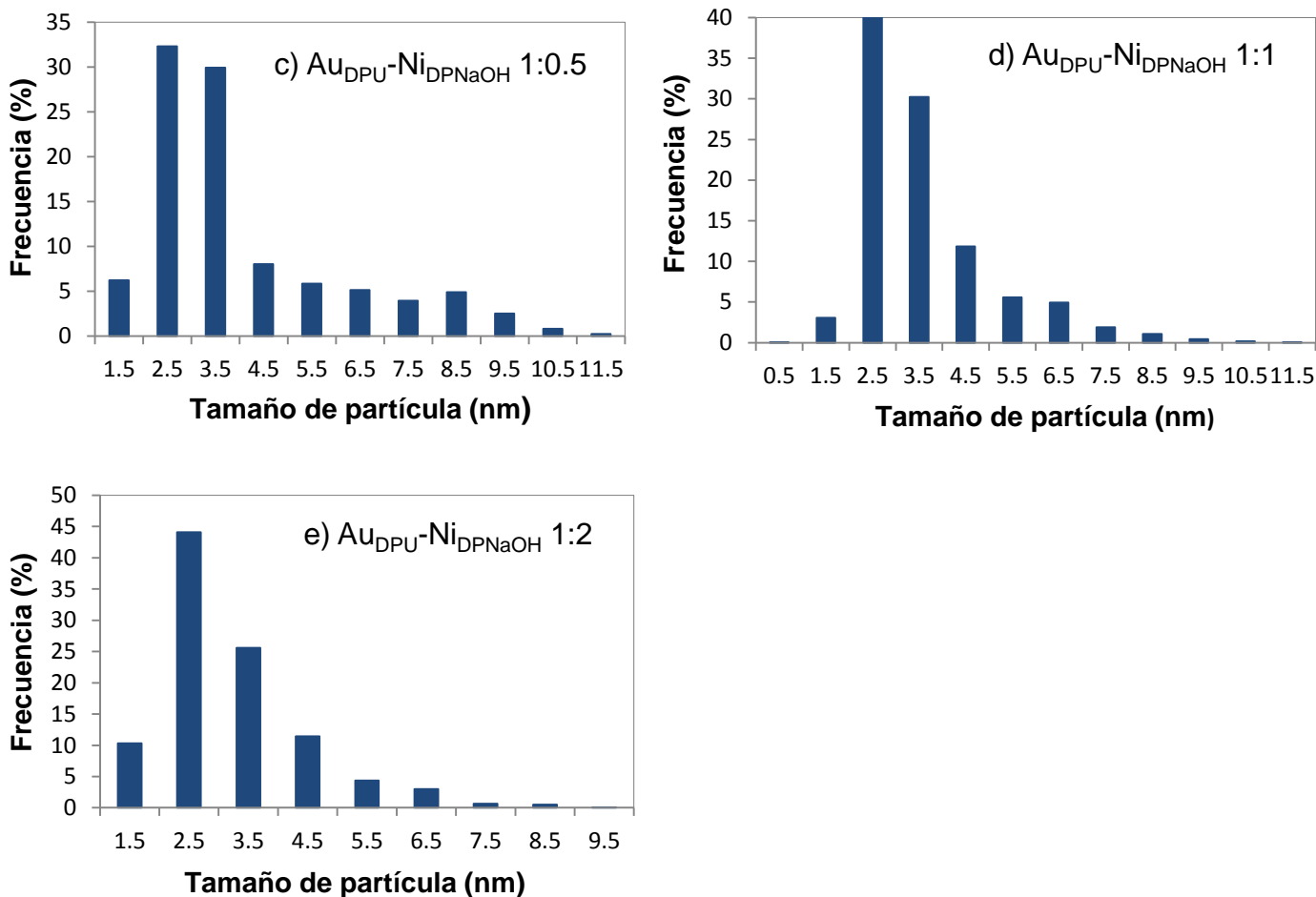


Figura 15. Distribución de tamaño de partícula de los catalizadores monometálicos (Ni_{DPNaOH} y Au_{DPU}) y de los catalizadores bimetalicos Au-Ni/TiO₂ sintetizados mediante el mismo método y diferente relación molar.

En los histogramas de la Figura 15 se observa que la muestra Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 (Figura 15c) tiene una distribución de tamaños entre 1.5 y 11.5 nm, la distribución del catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 (Figura 15d) se encuentra entre 0.5 y 11.5 nm, como se mencionó anteriormente, mientras que el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2 (Figura 15e) presenta una distribución más estrecha, siendo ésta de 1.5 a 9.5 nm con un porcentaje de frecuencia mayor entre 1.5 y 6.5 nm. Las distribuciones de estos catalizadores son menos amplias que las que corresponden a los catalizadores monometálicos.

4.4.2. Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)

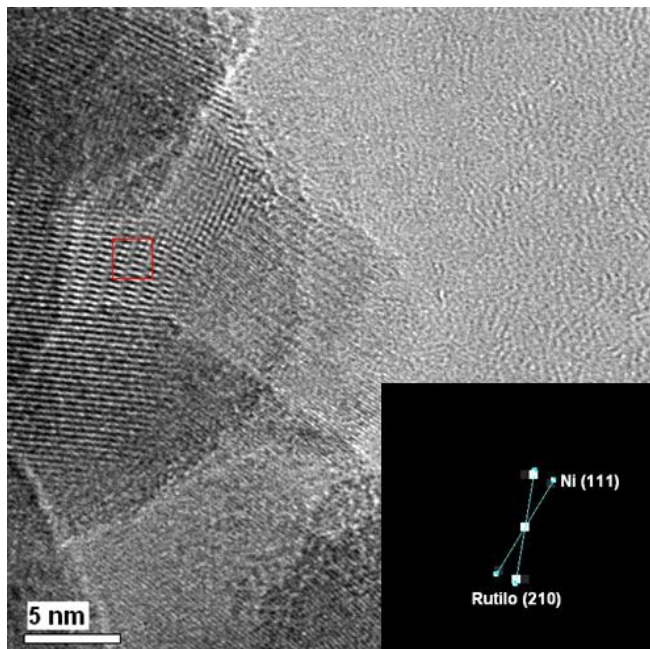
Las muestras que se analizaron mediante HRTEM fueron el catalizador monometálico de Ni ($\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$), así como los catalizadores bimetálicos $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}\text{-Au}_{\text{DPU}}$ 1:1, $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1, AuNi_{COP} 1:1, $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:0.5 y $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:2.

Las imágenes obtenidas por HRTEM muestran la presencia de óxidos de Ni, en los catalizadores mencionados anteriormente, probablemente, como resultado de la interacción entre los dos metales o los metales con el soporte.

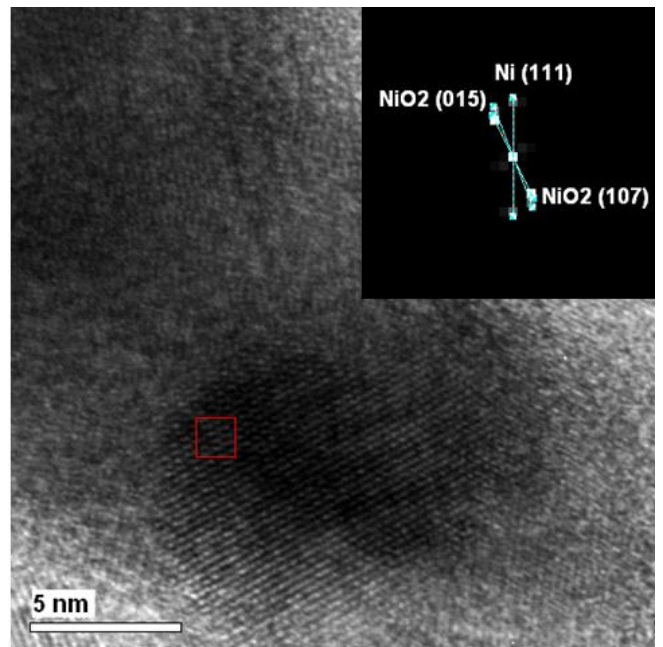
4.4.2.1. Catalizadores monometálicos de Ni y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni

En el catalizador $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ (Figura 16) se puede observar la formación de Ni° , NiO_2 y NiO , siendo el plano preponderante tanto para el Ni° depositado sobre rutilo como para el Ni° que se encuentra con NiO_2 el (1 1 1) (Figura 16a y 16b, respectivamente); el (1 1 0) para el NiO_2 depositado sobre anatasa (Figura 16c), así como los (1 0 7) y (0 1 5) para la misma especie encontrada junto con Ni° (Figura 16b) y, finalmente, el (1 1 1) para el NiO depositado sobre anatasa (Figura 16d).

a)



b)



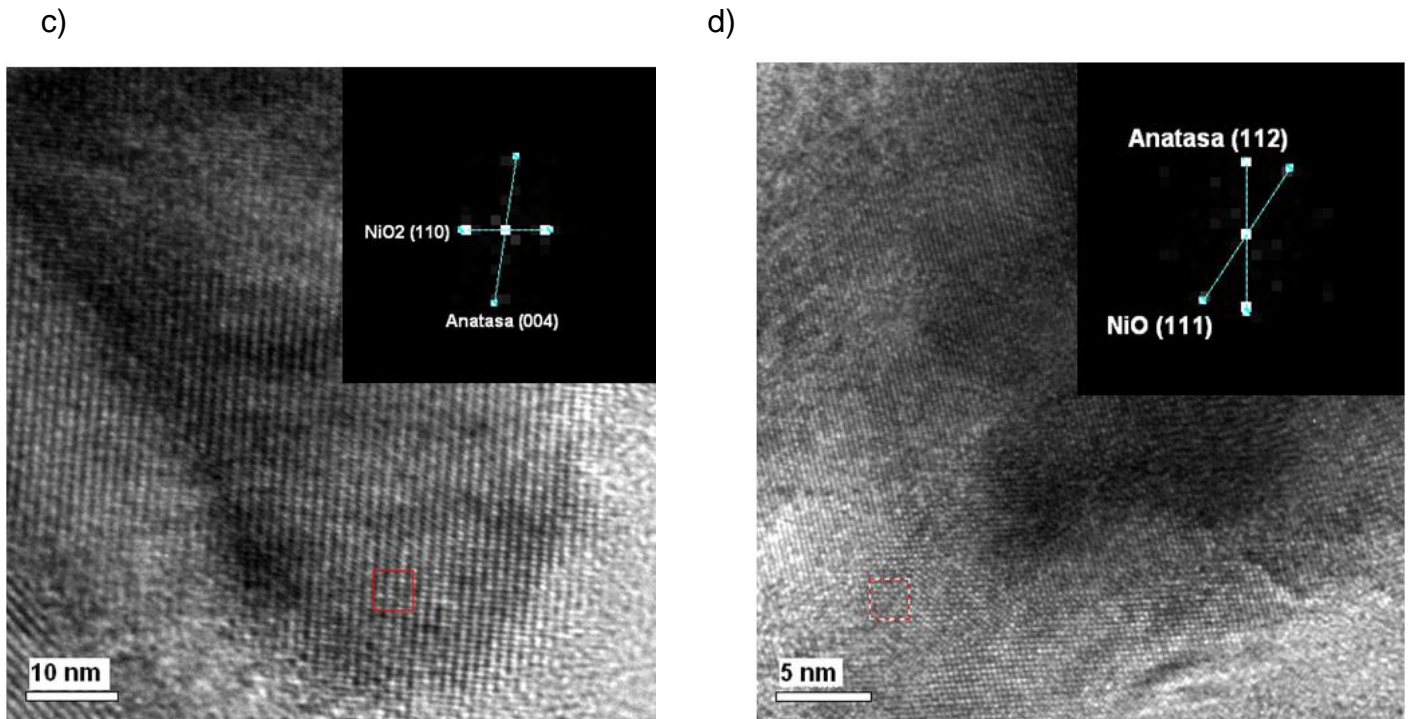


Figura 16. Imágenes de HRTEM del catalizador $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$, tratado térmicamente en H_2 a 400°C .

En los catalizadores bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar $\text{Au}:\text{Ni}$, $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}\text{-Au}_{\text{DPU}}$ 1:1, $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1 y AuNi_{COP} 1:1 (Figura 17, 18 y 19, respectivamente), se encontraron especies de NiO_2 , Ni° y Au° en todas las muestras; sin embargo, los planos que indican la presencia de dichas especies no son los mismos en todos los casos. Para el catalizador $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}\text{-Au}_{\text{DPU}}$ 1:1, el NiO_2 exhibe el plano (1 0 7) al encontrarse con Ni° (Figura 17a) y el (0 1 11) al estar depositado sobre rutilo (Figura 17b); el Ni° muestra el plano (1 1 1) tanto al estar con NiO_2 (Figura 17a) como al estar depositado en anatasa (Figura 17c); por último, el Au° presenta el plano (4 2 2) al encontrarse depositado sobre anatasa (Figura 17d). Para el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1, el NiO_2 muestra el plano (1 0 7) al depositarse sobre rutilo (Figura 18a) y el (0 1 5) al estar con Ni° (Figura 18b); el Ni° presenta el plano (1 1 1) al estar depositado sobre rutilo (Figura 18c) y al encontrarse con NiO_2 (Figura 18b), mientras que exhibe el plano (2 0 0) al estar con Au° (Figura 18d); finalmente, el Au° muestra el plano (4 2 2) al depositarse sobre rutilo (Figura 18e) y al estar con Ni° (Figura 18d). Por otro lado, en el catalizador AuNi_{COP} 1:1 el NiO_2 presenta el plano (1 0 7) y el (0 1 11) al depositarse sobre anatasa (Figura 19a) y al estar con Ni° (Figura 19b), respectivamente; el Ni° muestra el plano (1 1 1) al depositarse sobre rutilo (Figura 19c) y el plano

(2 0 0) al estar con Au° (Figura 19d); además, el Au° exhibe el plano (4 2 2) tanto al estar con Ni° (Figura 19d) como al estar depositado sobre anatasa (Figura 19e).

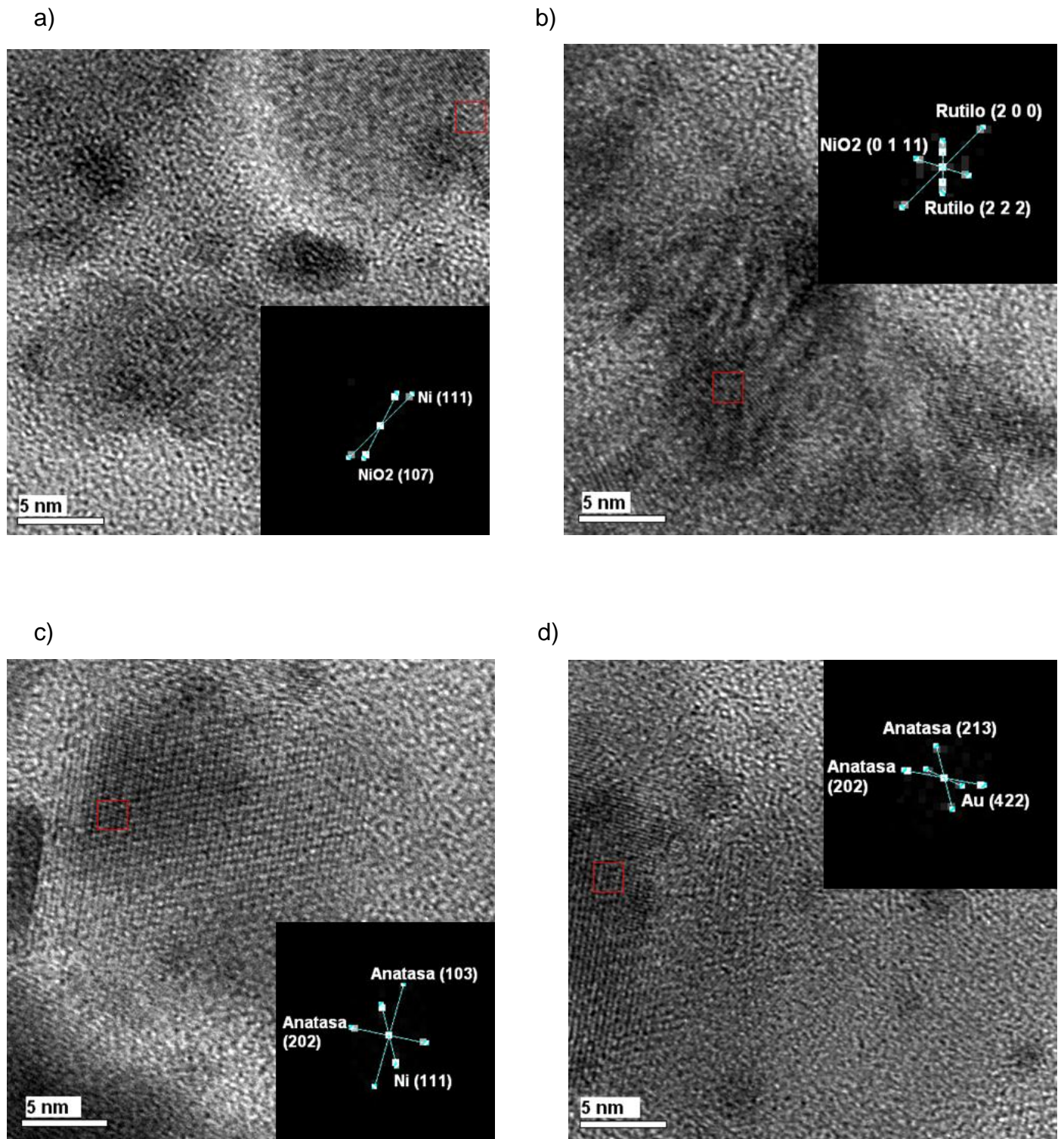
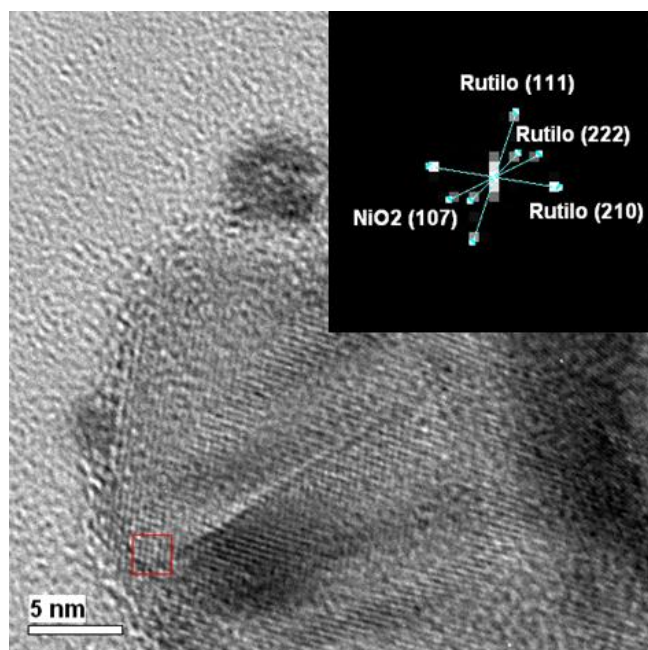
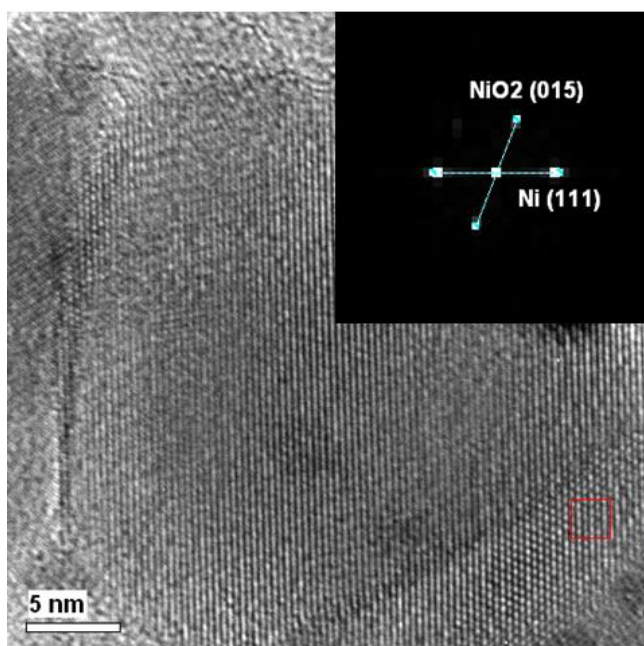


Figura 17. Imágenes de HRTEM del catalizador Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU} 1:1, tratado térmicamente en H₂ a 400 °C.

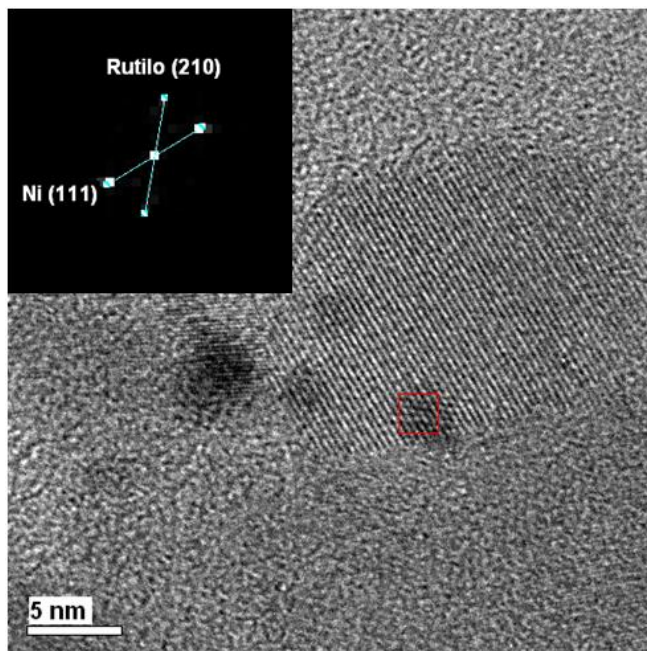
a)



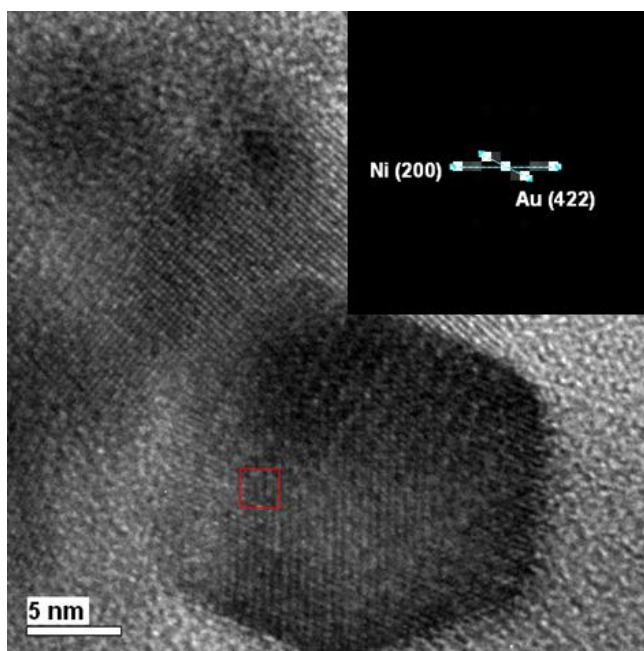
b)



c)



d)



e)

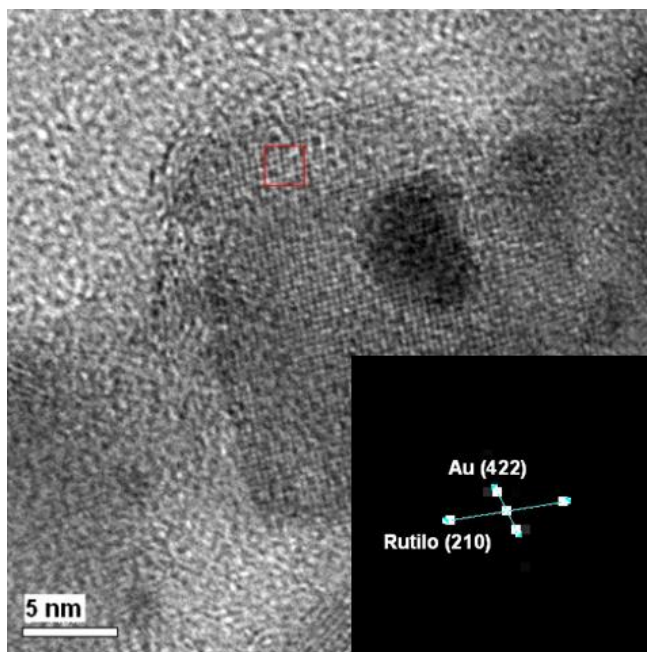
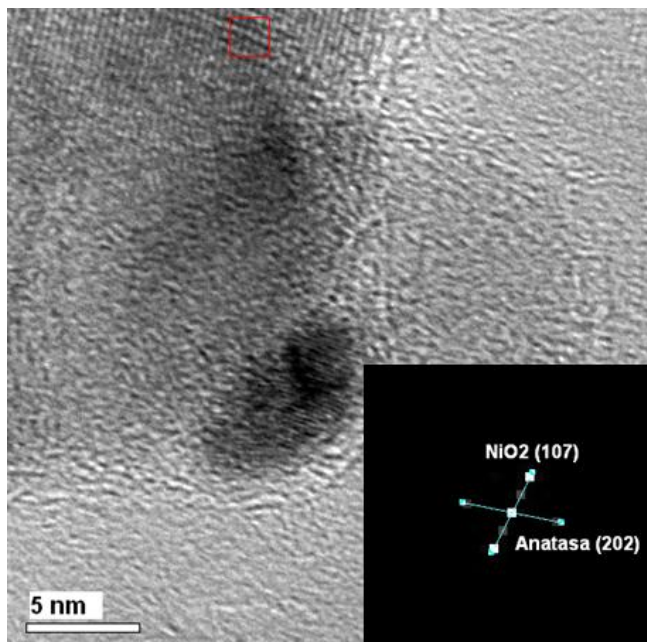
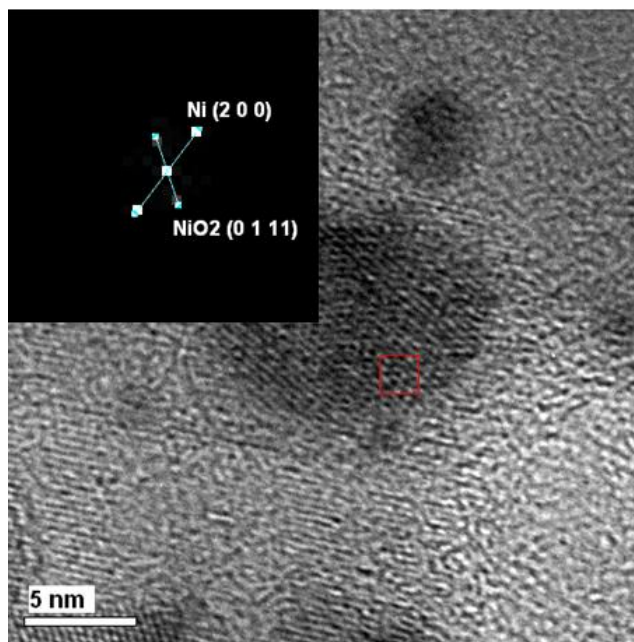


Figura 18. Imágenes de HRTEM del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1, tratado térmicamente en H_2 a 400 °C.

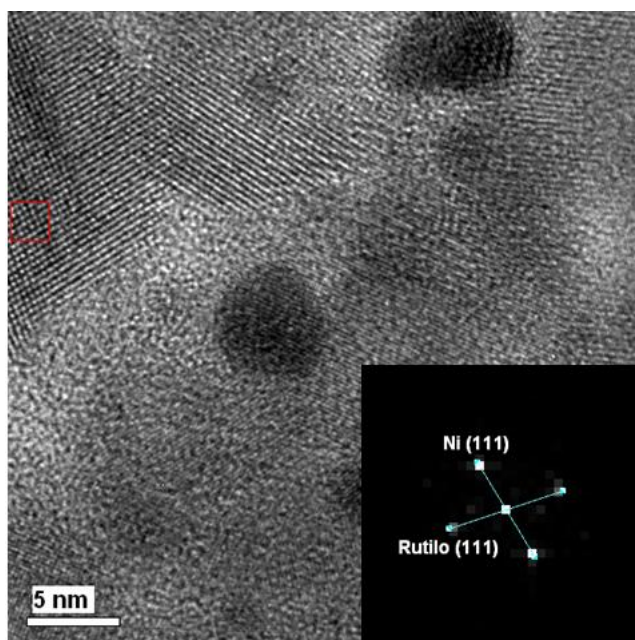
a)



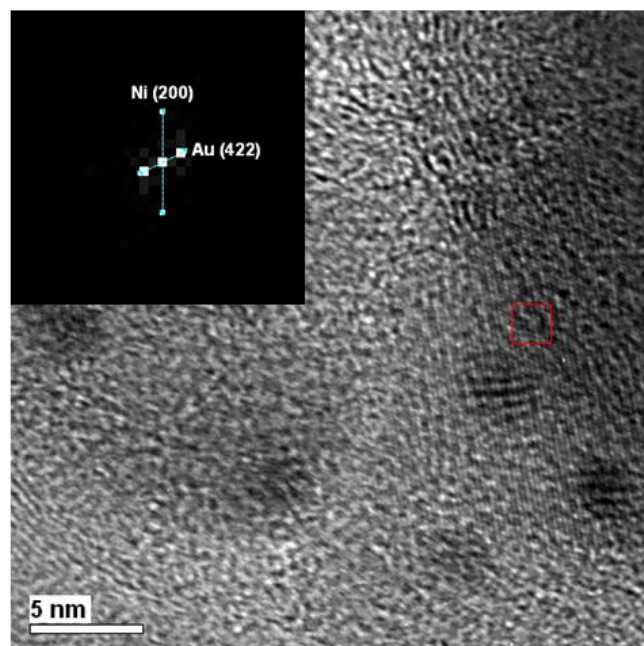
b)



c)



d)



e)

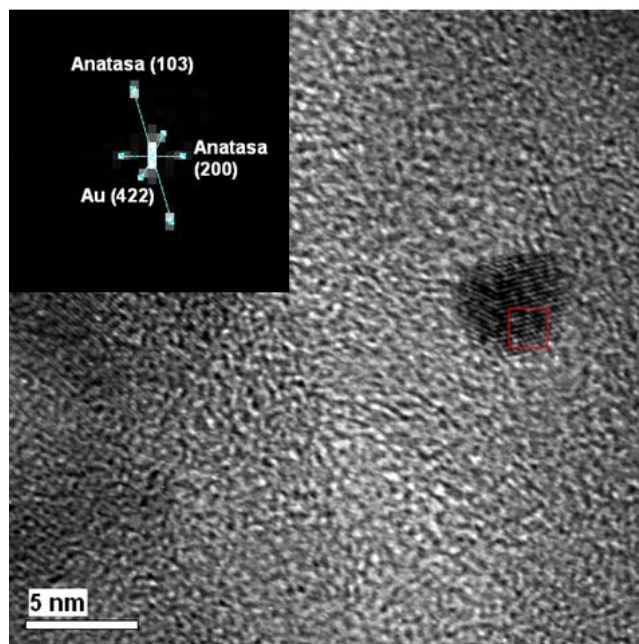
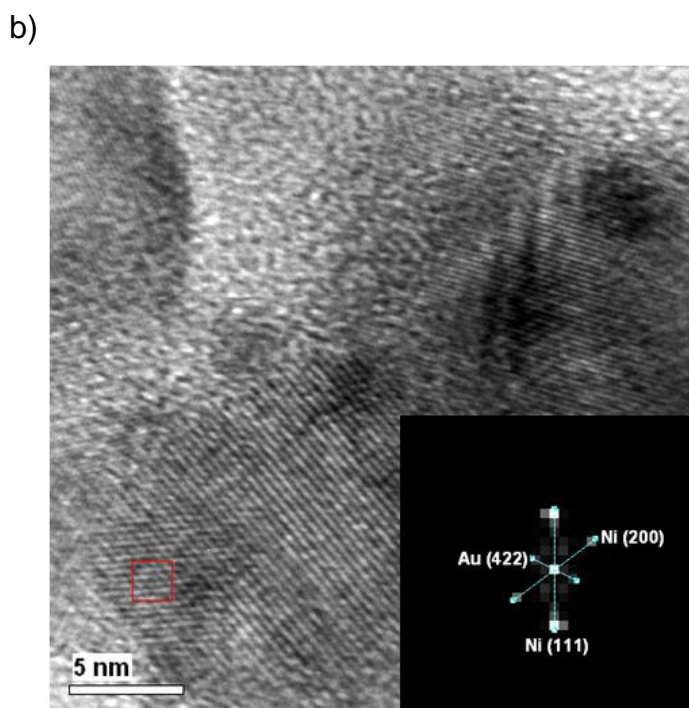
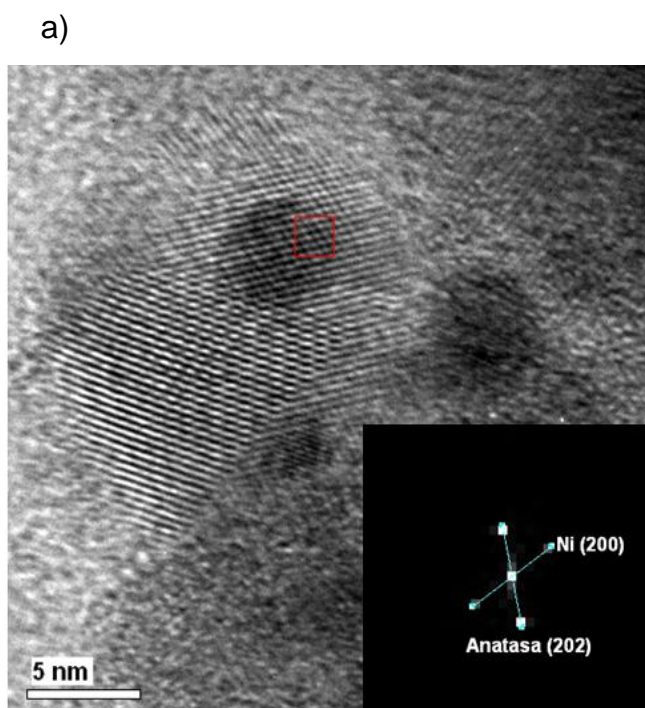


Figura 19. Imágenes de HRTEM del catalizador AuNi_{CoP} 1:1, tratado térmicamente en H₂ a 400 °C.

4.4.2.2. Catalizadores bimetalicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni

En los catalizadores $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:0.5 (Figura 20) y $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:2 (Figura 21) que fueron preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni, se observa la formación de Ni° , NiO_2 y Au° , al igual que en los catalizadores bimetalicos descritos anteriormente, las especies no siempre presentan los mismos planos cristalograficos. En el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:0.5 se puede ver Ni° depositado sobre anatasa (Figura 20a), con Au° (Figura 20b) y con NiO_2 (Figura 20c) mostrando el plano (2 0 0), los planos (1 1 1) y (2 0 0) y el plano (1 1 1), respectivamente; el NiO_2 exhibiendo el plano (0 1 5) al estar con Ni° (Figura 20c) y con Au° (Figura 20d), sin embargo, al estar depositado en anatasa muestra el plano (0 1 11) (Figura 20e); finalmente, el Au° presenta el plano (4 2 2) al estar con Ni° y NiO_2 (Figura 20b y 20d, respectivamente), así como al encontrarse depositado sobre anatasa (Figura 20f). Por otra parte, para el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:2 el Ni exhibe el plano (2 0 0) (Figura 21a) y el Au el plano (4 2 2) (Figura 21b) al estar depositados sobre rutilo, mientras que el NiO_2 muestra el plano (1 0 7) al depositarse sobre anatasa (Figura 21c).



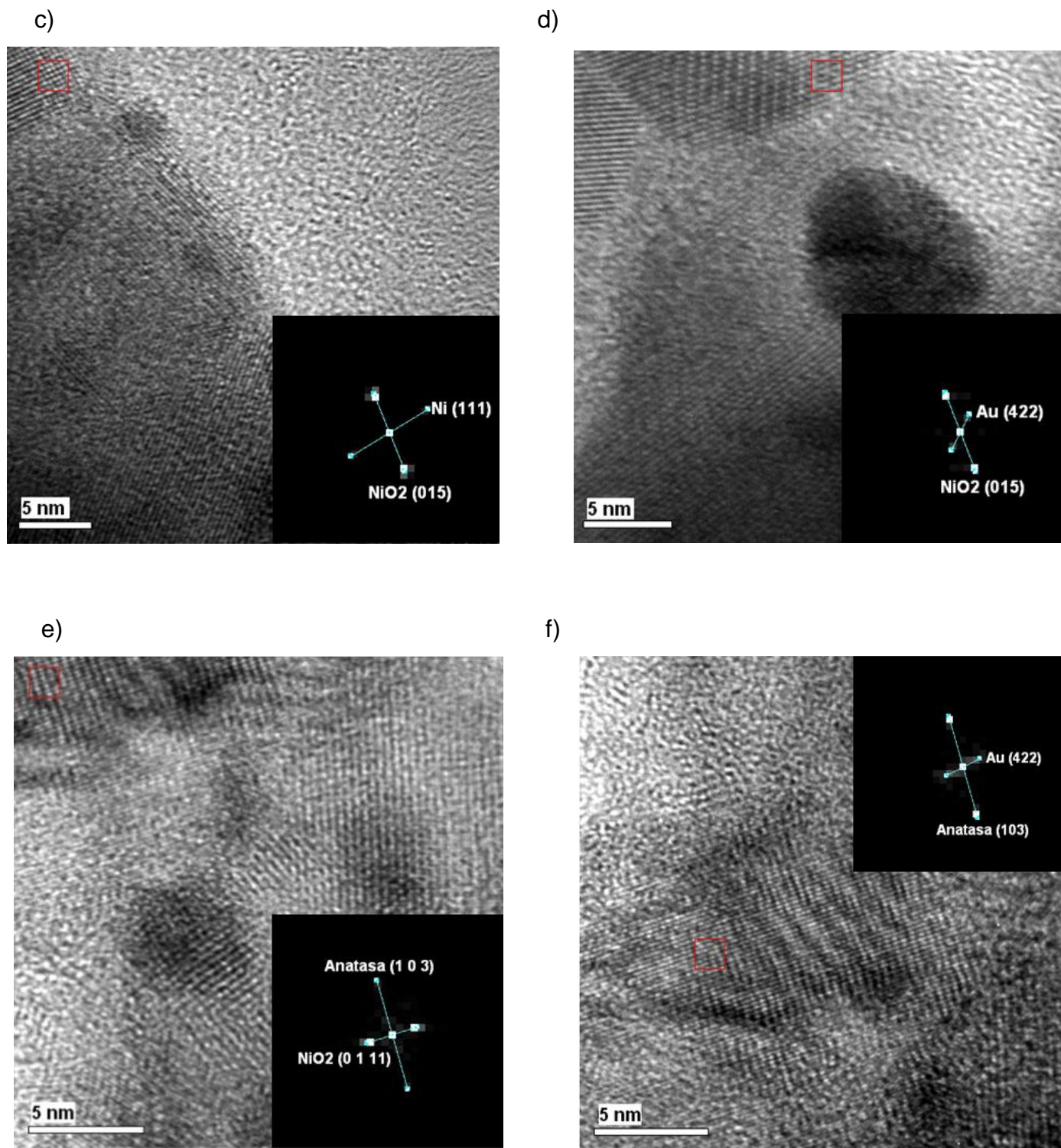


Figura 20. Imágenes de HRTEM del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:0.5$, tratado térmicamente en H_2 a 400°C .

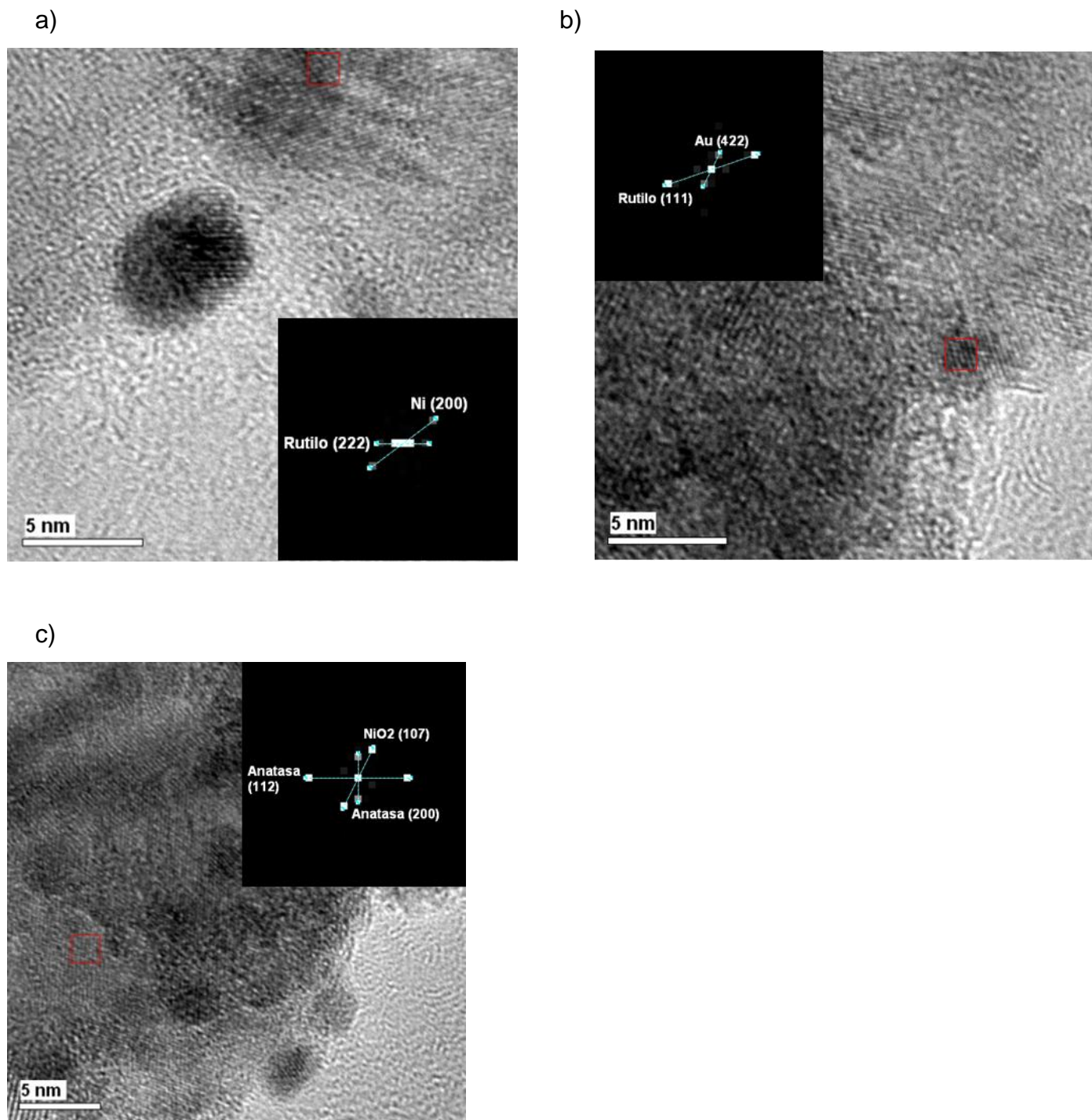


Figura 21. Imágenes de HRTEM del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:2, tratado térmicamente en H_2 a 400 °C.

Al comparar las imágenes de HRTEM de los catalizadores bimetálicos se aprecia que el NiO_2 , Ni° y Au° se encuentran depositados sobre rutilo y anatasa, esto sugiere que no hay preferencia por alguna de las fases del soporte para que ocurra el depósito de dichas especies.

4.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Como se mencionó en la sección 3.6.7, la reducción a temperatura programada es una prueba mediante la cual es posible determinar el grado de reducción de las especies presentes en el catalizador, así como la temperatura a la cual se reducen éstas.

4.5.1. Catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Ni/TiO₂ sintetizados variando el método de síntesis y manteniendo la relación molar Au:Ni

En la Figura 22 se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos (Au_{DPU}, Ni_{D_PNaOH} y Ni_{D_PU}) y bimetálicos Au-Ni/TiO₂ sintetizados mediante diferente método con una relación molar Au:Ni de 1:1. Por otro lado, en la Tabla 7 se presentan las temperaturas iniciales, máximas y finales aproximadas de los picos de reducción de dichos catalizadores.

En los perfiles se puede ver que para la muestra Ni_{D_PNaOH} se presentan dos picos que se traslapan; el primero inicia en 194 °C y termina en 268 °C, mientras que el segundo tiene un máximo en 323 °C y finaliza en 473 °C. Esto se atribuye a que la reducción de Ni, probablemente, ocurre en dos etapas; por lo tanto, el pico de menor temperatura podría representar la reducción de Ni²⁺ a Ni⁺ y el de mayor temperatura la reducción de Ni⁺ a Ni⁰. Es importante mencionar que para el primer pico resulta difícil determinar la temperatura máxima debido a que éste aparece en forma de hombro.

Para la muestra Ni_{D_PU} se observa un pico muy ancho que empieza a 193 °C, presenta un máximo a 298 °C y termina a 406 °C, éste se atribuye a la reducción de Ni²⁺ a Ni⁰. Cabe señalar que el intervalo de temperatura es muy parecido al del catalizador Ni_{D_PNaOH} si se considera la temperatura inicial y final a la que se lleva a cabo la reducción del Ni (194 °C-473 °C). La diferencia entre los dos catalizadores monometálicos de Ni, respecto al número de etapas de reducción de este metal, se puede asociar al método de preparación.

En el caso del catalizador de oro monometálico, Au_{D_PU}, se presenta un solo pico que inicia a 84 °C y finaliza a 168 °C, localizándose el máximo a 115 °C, dicho pico se asocia a la reducción de las especies Au³⁺ a especies Au⁰. [89,95]

En los termogramas de TPR de los catalizadores bimetálicos se observan tres picos. El pico que se presenta a menor temperatura se atribuye a la reducción de Au^{3+} a Au^0 ya que el máximo se encuentra entre 116 y 133 °C, la reducción empieza entre 88 y 97 °C y termina entre 166 y 241 °C, cabe mencionar que la intensidad de este pico, en todos los catalizadores bimetálicos, es mayor que la intensidad que presenta la muestra monometálica de oro y debido a que la intensidad está relacionada con la cantidad de especies reducidas se puede suponer que el Au cataliza la reducción de Ni; por consiguiente, el primer pico involucra la reducción de Au y parte de la reducción de Ni. Los dos picos restantes se encuentran traslapados al igual que en el catalizador $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$, lo que sugiere que éstos corresponden a la reducción de Ni^{2+} a Ni^+ y de Ni^+ a Ni^0 , respectivamente, para el primero de estos picos la reducción inicia entre 208 y 248 °C y finaliza alrededor de 296 y 337 °C, mientras que para el segundo pico el máximo se localiza aproximadamente entre 339 y 364 °C y la temperatura final se presenta entre 382 y 423 °C. Es importante señalar que la intensidad de los picos asignados a la reducción de Ni es menor que la intensidad que presenta el catalizador $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ debido a que la cantidad de este metal es menor en los catalizadores bimetálicos que en los monometálicos, lo que ocasiona que la cantidad de H_2 requerida para reducir el Ni sea menor. Por otro lado, a pesar de que en las muestras $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1 y AuNi_{COP} 1:1 los picos relacionados con la reducción del níquel son casi imperceptibles, el análisis elemental confirma la presencia de este metal en dichos catalizadores. Como resultado de la anchura, traslape y baja intensidad de los picos que se relacionan con la reducción de Ni resulta difícil determinar las temperaturas iniciales, máximas y finales; sin embargo, para el primer pico de todos los catalizadores bimetálicos las temperaturas iniciales y finales son mayores que las que presenta el catalizador $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$. Para el segundo pico, las temperaturas máximas también son mayores que para el catalizador monometálico de Ni, por el contrario, las temperaturas finales de reducción son menores. La variación en las temperaturas de los catalizadores bimetálicos con respecto a los catalizadores monometálicos Au_{DPU} y $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ podría deberse a las interacciones que se presentan entre el Au y Ni.

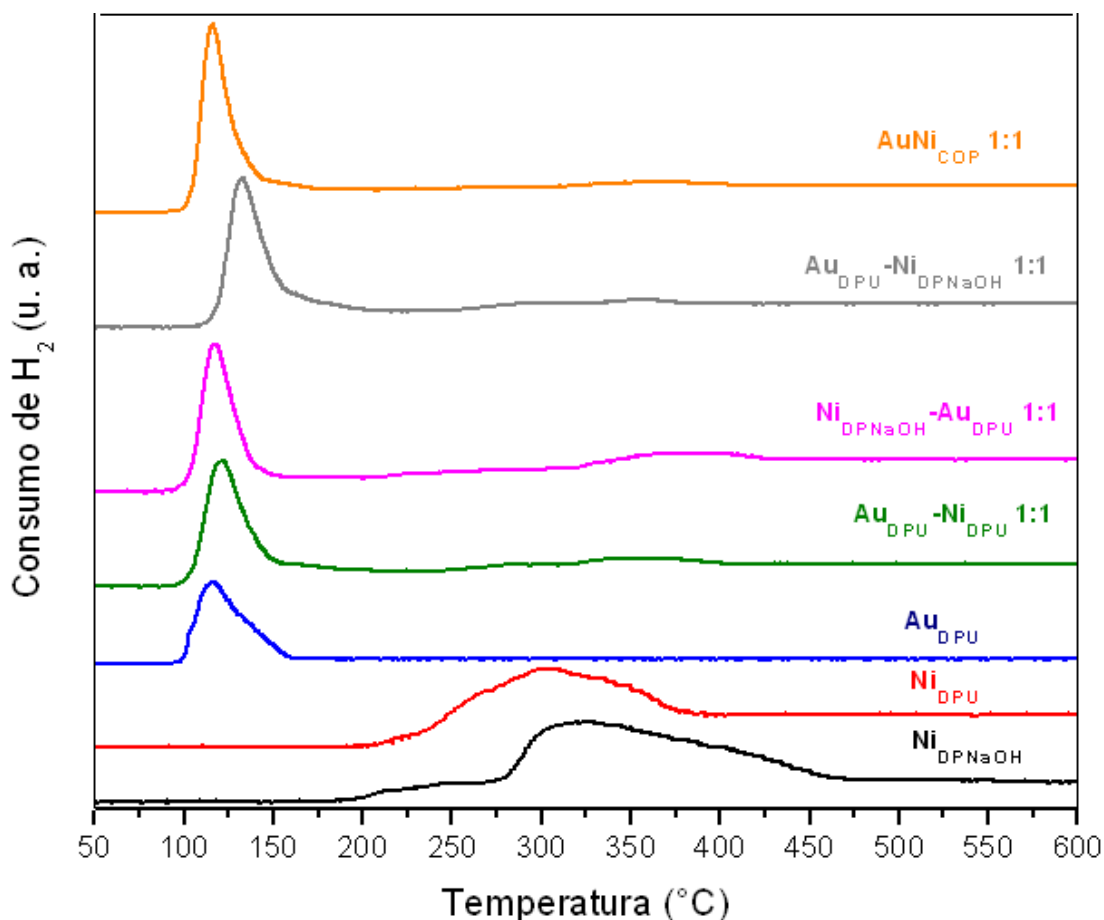


Figura 22. Termogramas de TPR de los catalizadores monometálicos ($\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$, Ni_{DPU} y Au_{DPU}) y bimetalicos sintetizados con diferente método y una relación molar Au:Ni de 1:1.

Tabla 7. Temperaturas de los picos de reducción de los catalizadores monometálicos y bimetalicos sintetizados mediante diferente método y una relación molar Au:Ni de 1:1.

Catalizador	Pico 1			Pico 2			Pico 3		
	$T_{\text{ini.}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máx.}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ini.}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máx.}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ini.}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máx.}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$
$\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$	-	-	-	194	-	268	268	323	473
Ni_{DPU}	-	-	-	193	298	406	-	-	-
Au_{DPU}	84	115	168	-	-	-	-	-	-
$\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPU}}$ 1:1	89	120	215	244	-	323	323	339	401
$\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}\text{-Au}_{\text{DPU}}$ 1:1	88	117	166	208	-	296	296	364	423
$\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1	97	133	241	248	-	337	337	349	382
AuNi_{COP} 1:1	92	116	180	234	-	318	318	362	409

4.5.2. Catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO₂ sintetizados mediante el mismo método, variando la relación molar Au:Ni

Los perfiles de TPR y las temperaturas de los picos de reducción (inicial, máxima y final) de los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO₂ preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni, se muestran en la Figura 23 y en la Tabla 8, respectivamente. Los resultados que corresponden a las muestras monometálicas de Au y Ni se incluyen para realizar una comparación.

En este caso los catalizadores bimetálicos también presentan tres picos, la asociación de éstos es la misma que para los catalizadores bimetálicos mencionados anteriormente (sección 4.5.1), es decir, el pico de menor temperatura se relaciona con la reducción de las especies Au³⁺ y parte de la reducción de Ni, debido a que al igual que para los catalizadores bimetálicos sintetizados con diferente método la intensidad de este pico, en todos los catalizadores bimetálicos, es mayor que la intensidad que presenta la muestra Au_{DPU}, sugiriendo que la presencia de Au cataliza la reducción de Ni, además de que hay un desplazamiento de las temperaturas a valores mayores en comparación con las que presenta el catalizador de referencia de Au, ya que los catalizadores bimetálicos tienen una temperatura inicial de reducción entre 87 y 104 °C, un máximo entre 120 y 133 °C y una temperatura final entre 173 y 241 °C, cabe señalar que las variaciones en las temperaturas de este pico no presentan una tendencia con respecto al cambio en la relación molar Au:Ni. Los dos picos que aparecen a mayor temperatura se encuentran traslapados y se atribuyen a la reducción de Ni en dos etapas. El primero de éstos se puede asociar a la reducción de Ni²⁺ a Ni⁺, presentando una temperatura inicial entre 215 y 255 °C y una temperatura final entre 260 y 370 °C; el segundo podría representar la reducción de Ni⁺ a Ni⁰, el máximo de este pico se localiza alrededor de 297 y 408 °C y la temperatura final de reducción entre 322 y 508 °C. Es importante indicar que para el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2 se tiene una excepción respecto a los picos asociados a la reducción de Ni, ya que para este catalizador sólo se aprecia un pico muy definido con una temperatura inicial a 219 °C, un máximo a 281 °C y una temperatura final a 359 °C, la ausencia del otro pico se puede deber a que en esta muestra la reducción de Ni se lleva a cabo en una sola etapa (Ni²⁺ a Ni⁰) o que se lleva a cabo en dos etapas; pero, como resultado de la alta intensidad del pico asociado a la reducción de Ni, éstas no se aprecian. Cabe mencionar que la intensidad de los picos relacionados con la reducción de Ni es menor que la intensidad que presenta el catalizador Ni_{DPNaOH} debido a que la cantidad de este metal es menor en los

catalizadores bimetalicos, y a pesar de que estos picos son prácticamente imperceptibles en las muestras $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.25, $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.5 y $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1, se sabe de la presencia de Ni por los resultados obtenidos en el análisis elemental. Por otro lado, como resultado de la anchura, baja intensidad y traslape de los picos que corresponden a las dos etapas de la reducción de níquel es difícil realizar la determinación de las temperaturas iniciales, máximas y finales; sin embargo, se puede apreciar que para el primer pico la temperatura a la que inicia la reducción es mayor en todos los catalizadores bimetalicos que la temperatura a la que se presenta en el catalizador Ni_{DPNaOH} , mientras que la temperatura final del catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.25 (260 °C) es menor que la del catalizador monometalico de Ni (268 °C), para el resto de los catalizadores esta temperatura es mayor; para el segundo pico, el cual se asocia a la reducción de Ni^{+} , la única muestra que presenta menor temperatura máxima de reducción es el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.25, siendo de 297 °C para esta muestra y de 323 °C para el Ni_{DPU} , además, las temperaturas finales son menores en comparación con la que presenta la muestra de referencia de Ni (473 °C), excepto para el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1.5, en el cual esta temperatura es de 508 °C. La variación de las temperaturas con respecto a la muestra monometalica de níquel es posible que se deba a la interacción entre los dos metales. En las temperaturas del pico 2 y 3 de los catalizadores $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.25, $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.5, $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 y $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1.5 se observa una tendencia, ya que al aumentar la relación molar aumentan dichas temperaturas, menos para las temperaturas iniciales del pico 2 en el que no se presenta un cambio sistemático. Por otra parte, los picos se definen más al incrementar la relación molar como resultado de una mayor cantidad de Ni presente en las muestras, ocasionando que la cantidad de H_2 requerida para que ocurra la reducción sea mayor; por tanto, la intensidad de los picos aumenta. Cabe indicar que los picos que se atribuyen a la reducción de Ni en los catalizadores bimetalicos se comparan con el catalizador Ni_{DPNaOH} porque el depósito de Ni se realizó mediante depósito-precipitación con NaOH.

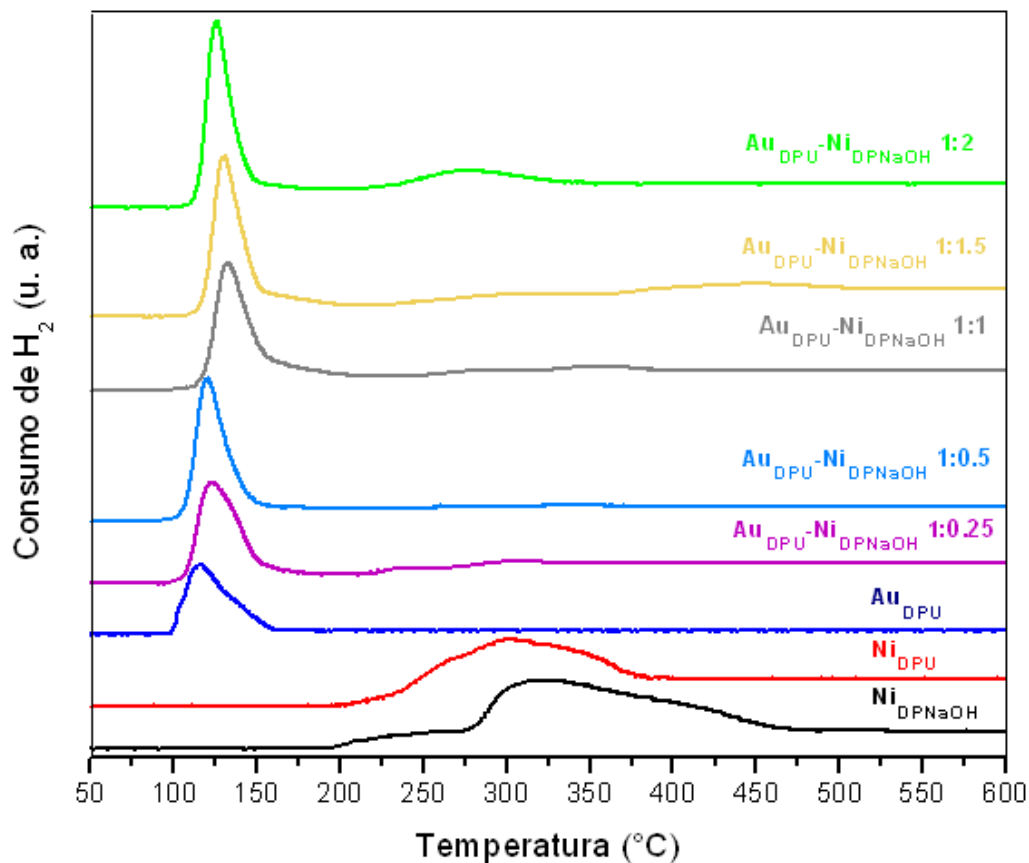


Figura 23. Termogramas de TPR de los catalizadores monometálicos ($\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$, Ni_{DPU} y Au_{DPU}) y bimetalicos sintetizados con el mismo método y diferente relación molar Au: Ni.

Tabla 8. Temperaturas de los picos de reducción de los catalizadores monometálicos y bimetalicos Au-Ni/ TiO_2 con diferente relación molar.

Catalizador	Pico 1			Pico 2			Pico 3		
	$T_{\text{ini.}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{máx.}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{final}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{ini.}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{máx.}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{final}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{ini.}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{máx.}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{final}} (^\circ\text{C})$
$\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$	-	-	-	194	-	268	268	323	473
Ni_{DPU}	-	-	-	193	298	406	-	-	-
Au_{DPU}	84	115	168	-	-	-	-	-	-
$\text{Au}_{\text{DPU}}-\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:0.25	100	122	173	215	-	260	260	297	322
$\text{Au}_{\text{DPU}}-\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:0.5	87	120	195	255	-	320	320	337	361
$\text{Au}_{\text{DPU}}-\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1	97	133	241	248	-	337	337	349	382
$\text{Au}_{\text{DPU}}-\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1.5	104	129	213	229	-	370	370	408	508
$\text{Au}_{\text{DPU}}-\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:2	102	125	200	219	281	359	-	-	-

Finalmente, se observa que para los catalizadores monometálicos de Ni ($\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ y Ni_{DPU}), así como para algunos catalizadores bimetálicos sintetizados por diferente método y misma relación molar ($\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPU}}$ 1:1, $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}\text{-Au}_{\text{DPU}}$ 1:1 y AuNi_{COP} 1:1) y para el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1.5 de la segunda serie de catalizadores, la reducción de Ni termina a una temperatura mayor a 400 °C, la cual corresponde a la temperatura óptima a la que se realiza el tratamiento térmico, es importante mencionar que para realizar el tratamiento térmico se empleó H_2 puro, mientras que para realizar el análisis TPR se utilizó una mezcla de Ar/H_2 (10 %); por lo tanto, la reducción de las especies podría terminar a una temperatura no mayor a 400 °C.

4.5.3. Consumo de hidrógeno

4.5.3.1. *Catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados mediante diferente método y misma relación molar Au:Ni*

En la Tabla 9 se presentan los resultados del consumo de hidrógeno teórico (calculado en base a los resultados de análisis elemental, ver Anexo F) y experimental (determinado a partir de los resultados de TPR) de los catalizadores monometálicos ($\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$, Ni_{DPU} y Au_{DPU}) y bimetálicos preparados empleando diferente método y una relación molar Au:Ni de 1:1.

Para el catalizador $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ se tiene un mayor consumo de H_2 (86 %) que para el catalizador Ni_{DPU} (84 %), esto se debe a que la cantidad de níquel depositado en el material es mayor cuando el depósito se realiza empleando NaOH (ver Tabla 2, sección 4.1.1).

El catalizador de referencia de Au, Au_{DPU} , muestra un menor consumo de H_2 que el que presentaron las muestras monometálicas de Ni, a pesar de que el depósito de este metal fue del 95 %, según los resultados de análisis elemental (ver Tabla 2, sección 4.1.1).

Por otro lado, todos los catalizadores bimetálicos tienen un porcentaje de reducción menor al que presentan los respectivos catalizadores monometálicos, siendo éste de alrededor del 68 % pese a que en algunos materiales la intensidad de los picos relacionados con la reducción de Au y Ni es mayor que en otros, esto podría deberse a que los resultados del consumo de H_2 involucra la reducción de los dos metales (ver Anexo F).

Tabla 9. Consumo de H₂ de los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados mediante diferente método y una relación molar Au:Ni de 1:1.

Catalizador	Consumo de H ₂ (μmol)		Consumo de H ₂ (%)
	Teórico ^a	TPR ^b	TPR
Ni _{DPN_{NaOH}}	28.11	24.19	86
Ni _{DPU}	24.71	20.75	84
Au _{DPU}	14.09	9.76	69
Au _{DPU} -Ni _{DPU}	20.14	13.79	68
Ni _{DPN_{NaOH}} -Au _{DPU} 1:1	23.75	15.89	67
Au _{DPU} -Ni _{DPN_{NaOH}} 1:1	22.90	15.64	68
AuNi _{COP} 1:1	20.90	14.13	68

a. Consumo de H₂ teórico determinado a partir del contenido del metal de acuerdo al análisis elemental.

b. Consumo de H₂ obtenido a partir de los perfiles de TPR.

4.5.3.2. Catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO₂ sintetizados empleando el mismo método y diferente relación molar

El consumo de hidrógeno teórico (ver Anexo F) y experimental determinado a partir de los resultados de análisis elemental y perfiles de TPR, respectivamente, de los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO₂ preparados utilizando el mismo método y variando la relación molar Au:Ni, se presenta en la Tabla 10. En esta tabla se incluyen los resultados de los catalizadores monometálicos de Au y Ni sólo para realizar una comparación.

El grado de reducción de Au y Ni en los catalizadores bimetálicos es menor que el que muestran los catalizadores monometálicos Ni_{DPN_{NaOH}} (86 %) y Ni_{DPU} (84 %), mientras que en algunos casos es mayor o menor en comparación con el que presenta la muestra monometálica de Au (69 %). Además, el consumo de hidrógeno de estos materiales no tienen una tendencia clara respecto a la relación molar de los metales, ya que al incrementar la relación molar de níquel de 0.25 a 0.5 también lo hace el porcentaje de reducción de 77 a 80 %, pero disminuye a 68 y 56 % cuando la relación aumenta a 1 y 1.5, respectivamente, y para una relación de 2 este rendimiento otra vez incrementa (62 %). Es posible que no se aprecie una tendencia respecto a la relación molar Au:Ni

y el consumo de hidrógeno porque al igual que en la sección 4.5.3.1, los resultados del grado de reducción involucran tanto la reducción de Au como la de Ni (ver Anexo F).

Tabla 10. Consumo de H₂ de los catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Ni/TiO₂ con diferente relación molar.

Catalizador	Consumo de H ₂ (μmol)		Consumo de H ₂ (%)
	Teórico ^a	TPR ^b	TPR
Ni _{DPNaOH}	28.11	24.19	86
Ni _{DPU}	24.71	20.75	84
Au _{DPU}	14.09	9.76	69
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:0.25	16.55	12.81	77
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:0.5	17.50	14.01	80
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:1	22.90	15.64	68
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:1.5	29.53	16.49	56
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:2	30.19	18.85	62

a. Consumo de H₂ teórico determinado a partir del contenido del metal de acuerdo al análisis elemental.

b. Consumo de H₂ obtenido a partir de los perfiles de TPR.

Cabe mencionar que el porcentaje de reducción menor al 100 % para los catalizadores monometálicos, bimetálicos sintetizados con diferente método y una relación molar Au: Ni de 1:1, así como para los bimetálicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar, puede deberse a una reducción incompleta del Au y/o Ni o a que parte de los metales se encontraba en su forma reducida antes de iniciar el experimento TPR, lo cual pudo haber ocurrido durante la síntesis y/o secado de los catalizadores como resultado de la exposición de los materiales al aire y la luz.

4.6. Espectroscopía UV-Vis

Con esta técnica de caracterización es posible detectar de manera cualitativa la presencia de nanopartículas metálicas, en este caso de Au y Ni, ya que estos metales presentan una resonancia de la banda de plasmón a una longitud de onda característica.

La Figura 24 muestra los espectros de absorción UV-Vis de los catalizadores monometálicos y bimetalicos Au-Ni/TiO₂ sintetizados con una relación molar Au:Ni de 1:1, empleando diferentes métodos, mientras que la Tabla 11 presenta los máximos de las bandas de absorción de dichos catalizadores.

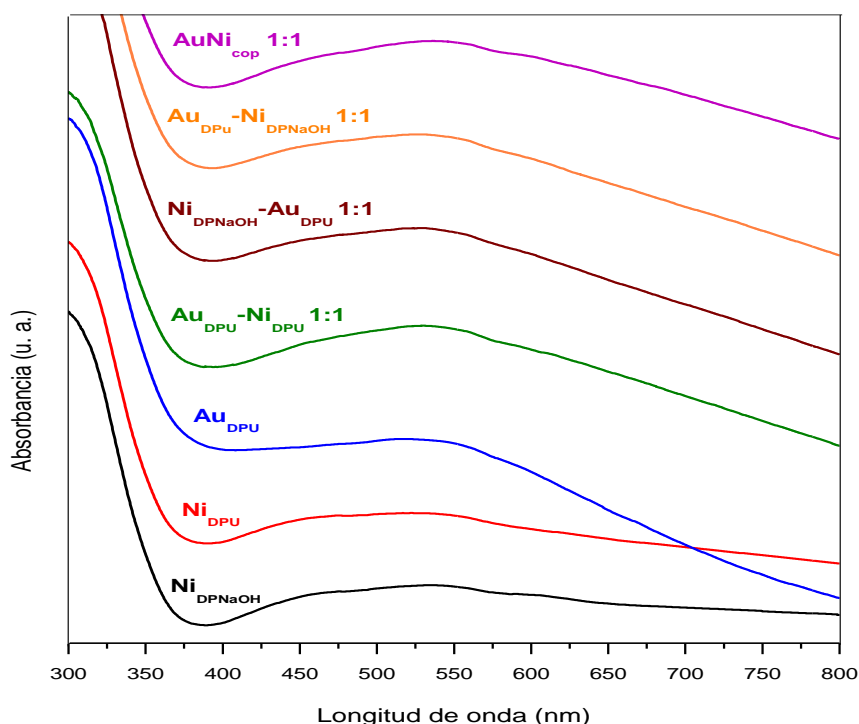


Figura 24. Espectros de absorción UV-Vis para los catalizadores monometálicos (Ni_{DPNaOH}, Ni_{DPU} y Au_{DPU}) y bimetalicos sintetizados mediante diferente método y una relación molar Au:Ni de 1:1.

Tabla 11. Longitud de onda del máximo de la banda de absorción de los catalizadores monometálicos y bimetalicos sintetizados empleando diferente método y una relación molar Au:Ni de 1:1.

Catalizador	Máximo de la banda de absorción (nm)
Ni _{DPNaOH}	518
Ni _{DPU}	517
Au _{DPU}	551
Au _{DPU} -Ni _{DPU} 1:1	531
Ni _{DPNaOH} -Au _{DPU} 1:1	532
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:1	532
AuNi _{COP} 1:1	536

En la Figura 24 se puede ver la presencia de una banda de baja intensidad a 518 y 517 nm para las muestras $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ y Ni_{DPU} , respectivamente, esto era de esperarse ya que la presencia de partículas de Ni^0 , como resultado del tratamiento térmico realizado (400 °C, en un flujo de H_2 , durante 2 horas), se corroboró por TEM (sección 4.4.1.1) y TPR (sección 4.5.1). Por otro lado, se observa que las bandas características de estos dos catalizadores son anchas debido al tamaño de partícula, siendo este valor de 7.3 nm para la muestra $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ (Tabla 5, sección 4.4.1.1), en la muestra Ni_{DPU} no se determinó el tamaño de partícula; sin embargo, por el comportamiento semejante de actividad catalítica, el cual se verá más adelante, y el plasmón observado, se puede suponer que el tamaño de partícula es parecido. Cabe mencionar que el desplazamiento del plasmón en comparación con el valor reportado en la literatura, 485 nm para el níquel metálico sobre un soporte inerte,^[97] se debe a que el soporte utilizado en este caso fue TiO_2 .

Para el catalizador monometálico de Au, Au_{DPU} , se aprecia una banda de absorción más definida en comparación con las que presentaron los catalizadores de referencia de Ni, el máximo de dicha banda se encuentra en 551 nm, este valor está dentro del rango reportado en la literatura para el plasmón del oro (550-560 nm),^[116] lo que indica que el oro se encuentra en estado metálico.

En todos los catalizadores bimetalicos sintetizados por el método de depósito-precipitación secuencial se observa sólo una banda de absorción, siendo los máximos de estas bandas prácticamente iguales, los cuales son de 531, 532 y 532 nm para el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPU}}$ 1:1, $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}\text{-Au}_{\text{DPU}}$ 1:1 y $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1. Por otro lado, el catalizador bimetalico preparado por el método de co-precipitación (AuNi_{COP} 1:1) también presentó sólo una banda de absorción, pero con un máximo a una longitud de onda mayor con respecto a los máximos encontrados en los demás catalizadores bimetalicos (536 nm). Sin embargo, para todas las muestras bimetalicas los máximos de los plasmones se encuentran entre las longitudes de onda que corresponden a las bandas de absorción del níquel y oro metálico, lo que sugiere que existe una interacción entre estos metales.

Los espectros de absorción UV-Vis de los catalizadores bimetalicos Au-Ni/ TiO_2 preparados con el mismo método y diferente relación molar Au:Ni se encuentran en la Figura 25. En esta figura se incluyen los espectros de los catalizadores monometálicos y del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1 para comparación. Por otra parte, la Tabla 12 presenta los máximos de los plasmones de estos catalizadores.

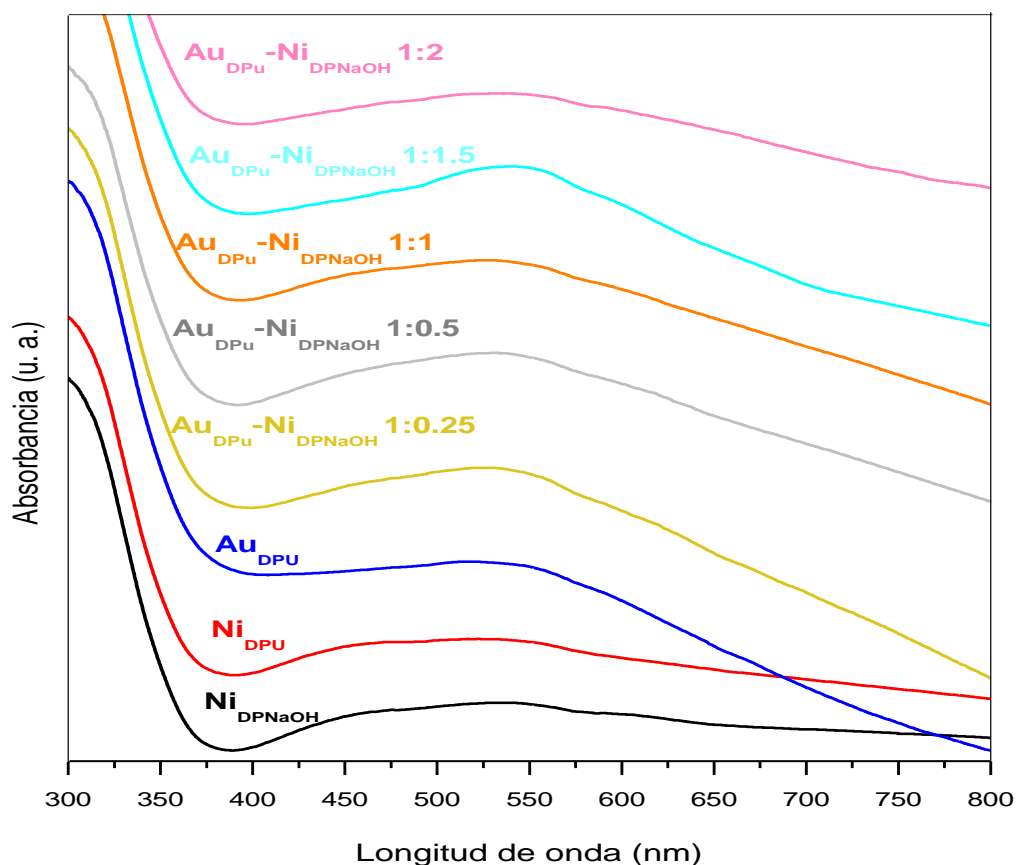


Figura 25. Espectros de absorción UV-vis de los catalizadores monometálicos $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$, Ni_{DPU} y Au_{DPU} , así como de los catalizadores bimetalicos Au-Ni/TiO_2 sintetizados empleando el mismo método y variando la relación molar Au:Ni.

Tabla 12. Longitud de onda del máximo de la banda de absorción de los catalizadores monometálicos y bimetalicos sintetizados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni.

Catalizador	Máximo de la banda de absorción (nm)
$\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$	518
Ni_{DPU}	517
Au_{DPU}	551
$\text{Au}_{\text{DPU-Ni}_{\text{DPNaOH}}}$ 1:0.25	525
$\text{Au}_{\text{DPU-Ni}_{\text{DPNaOH}}}$ 1:0.5	529
$\text{Au}_{\text{DPU-Ni}_{\text{DPNaOH}}}$ 1:1	532
$\text{Au}_{\text{DPU-Ni}_{\text{DPNaOH}}}$ 1:1.5	537
$\text{Au}_{\text{DPU-Ni}_{\text{DPNaOH}}}$ 1:2	541

En la Figura 25 se aprecia que todos los catalizadores bimetalicos presentan sólo una banda de absorción al igual que los catalizadores bimetalicos mencionados anteriormente. Encontrándose el máximo del espectro que corresponde a la muestra $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.25 en 525 nm y para el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.5 en 529 nm, mientras que para los catalizadores $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 y $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1.5 se localiza en 532 y 537 nm, respectivamente, finalmente, para el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:2 el máximo se encuentra en 541 nm. Es importante señalar que los máximos de los plasmones de superficie de los catalizadores bimetalicos también se sitúan entre las bandas de absorción de los catalizadores monometalicos de níquel y oro, además, al aumentar la relación molar los máximos de dichos plasmones presentan un corrimiento hacia mayores número de onda, es decir, se desplazan hacia el plasmón característico del oro. Esto podría deberse a la formación de una aleación entre los metales o a una estructura del tipo *core-shell* en la cual en la superficie de las partículas pudiera haber una mayor proporción de átomos de oro, mientras que el níquel se encontraría mayoritariamente en el interior de la partícula.

4.7. Pruebas de actividad catalítica

4.7.1. Efecto de la temperatura y naturaleza del gas del tratamiento térmico en el desempeño catalítico de los catalizadores para la reacción de oxidación de CO

Debido a que dentro de los factores que influyen en la actividad catalítica se encuentran la naturaleza del gas del tratamiento térmico y la temperatura a la que éste se realiza, el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 se sometió a pruebas de actividad, a éste, previamente, se le realizó un tratamiento térmico *in-situ* a diferentes condiciones, las cuales se encuentran en la Tabla 13. Cabe mencionar que las condiciones óptimas del tratamiento térmico se determinaron a partir del desempeño catalítico que mostró dicho material, el cual fue seleccionado de acuerdo a un trabajo previo ^[107] en el que se presenta que este catalizador muestra un buen comportamiento catalítico para la reacción de oxidación de CO.

Tabla 13. Condiciones a las que se realizaron los tratamientos térmicos in-situ del catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1.

Catalizador	Temperatura del tratamiento térmico in situ (°C) ^a	Gas
Au _{DPU} -Ni _{DPNaOH} 1:1	200	Aire
	250	
	300	
	400	
	450	
	200	H ₂
	250	
	300	
	400	
	450	

a. Cada temperatura enlistada corresponde a un tratamiento térmico diferente.

En la Figura 26 se muestran los perfiles de conversión de CO en función de la temperatura de reacción para el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 tratado en aire, a las temperaturas indicadas en la Tabla 13.

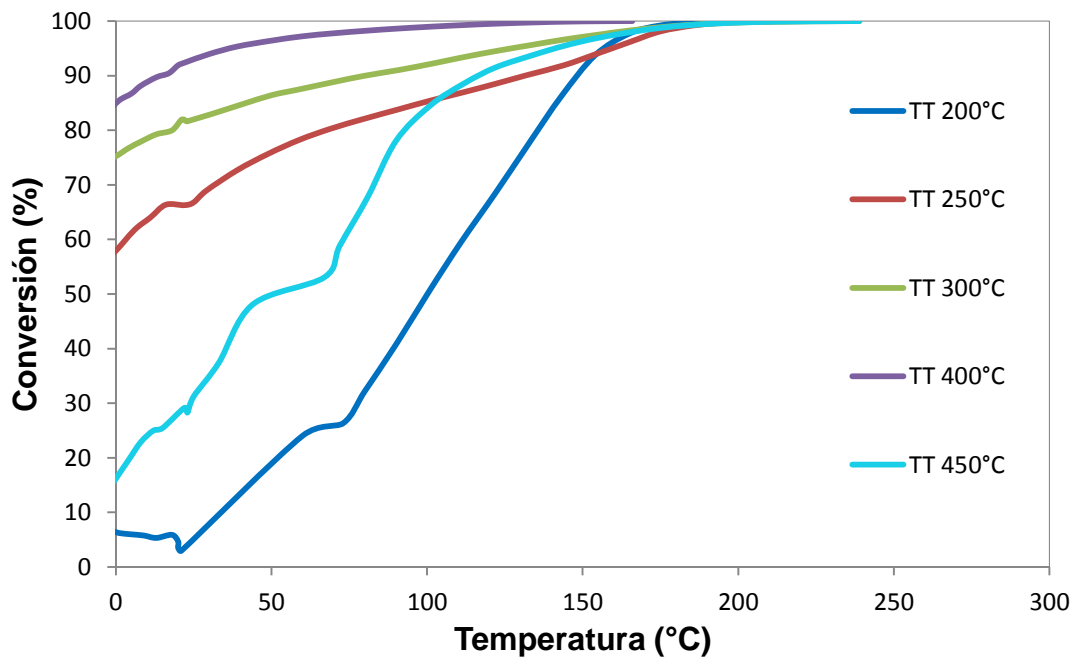


Figura 26. Conversión del catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 después de someterlo a tratamientos térmicos en aire a diferentes temperaturas.

En la Figura 26 se observa que al incrementar la temperatura del tratamiento térmico, de 200 a 400 °C, la conversión del catalizador aumenta en todo el rango de temperatura, excepto cuando el tratamiento térmico se realiza a 250 °C, ya que a partir de los 165 °C la actividad que exhibe la muestra tratada a esta temperatura es ligeramente menor a la que presenta cuando fue tratada a 200 °C. El aumento de la actividad catalítica con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico, posiblemente, se debe a que la cantidad de oro y níquel reducido es mayor al aumentar la temperatura, lo que lleva a una mejor interacción entre los metales y/o entre los metales y el soporte, provocando una mayor actividad catalítica del material. Por otro lado, la conversión disminuye considerablemente cuando la temperatura del tratamiento térmico es de 450 °C, esto podría atribuirse a que a dicha temperatura ocurre la sinterización de las partículas.

Por lo tanto, la temperatura óptima del tratamiento térmico llevado a cabo bajo un flujo de aire es 400 °C.

Los perfiles de conversión de CO respecto a la temperatura de reacción del catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 tratado en H_2 y a las temperaturas mostradas en la Tabla 13, se encuentran en la Figura 27.

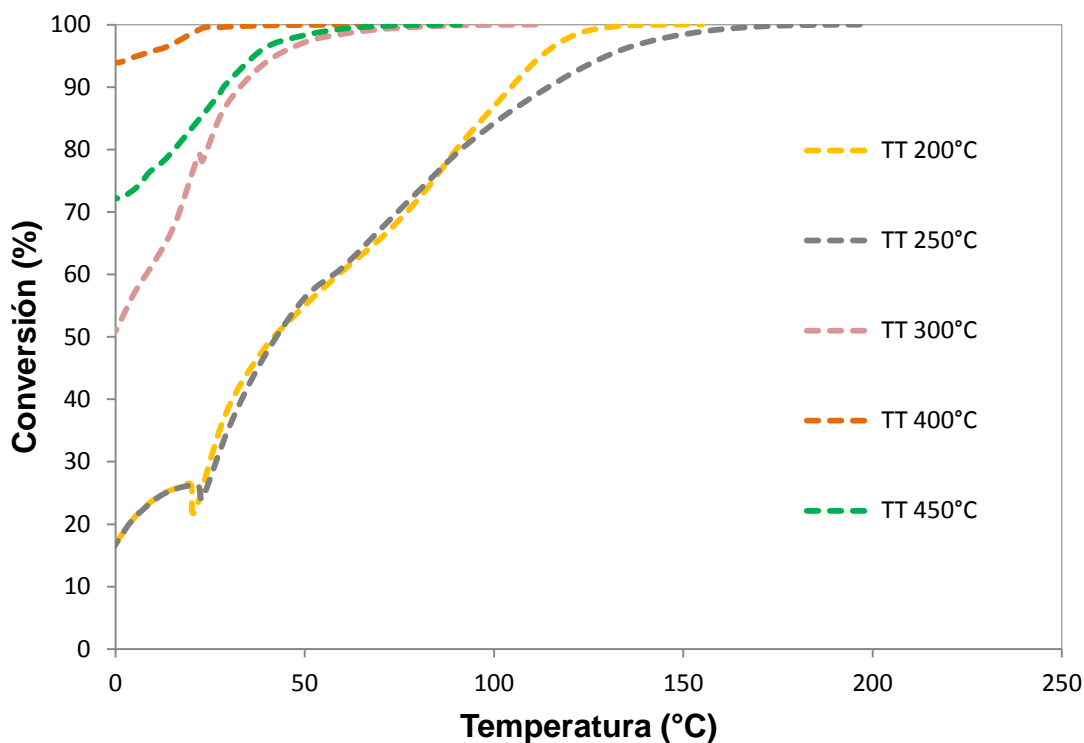


Figura 27. Conversión del catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 después de someterlo a tratamientos térmicos en H_2 a diferentes temperaturas.

En la Figura 27 se puede ver que los perfiles de conversión son semejantes al tratar la muestra a 200 y 250 °C en una atmósfera de H₂, siendo ligeramente mayor la actividad del catalizador tratado a 200 °C con respecto a la conversión que presenta el material tratado a 250 °C, después de una temperatura de reacción de 102 °C. Sin embargo, al igual en los perfiles obtenidos al tratar el catalizador bajo un flujo de aire, al incrementar la temperatura de tratamiento de 250 °C a 400 °C el desempeño catalítico es mayor, mientras que a 450 °C la conversión disminuye, debido a las razones mencionadas anteriormente. Por consiguiente, en este caso la temperatura óptima también es de 400 °C.

En la Figura 28 se compara la conversión que presenta el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 al ser tratado térmicamente a 400 °C en aire con la que muestra al tratarse a esta misma temperatura en H₂. En dicha figura se aprecia que la conversión del catalizador es mayor cuando éste se trata en una atmósfera de H₂, obteniéndose el 100 % de conversión a una temperatura de reacción de 30 °C, mientras que para la muestra tratada bajo un flujo de aire, el 100% de conversión se logra a los 123 °C. Es probable que el desempeño catalítico sea mayor al emplear H₂ debido a la formación de nanopartículas más pequeñas como resultado de que la reducción se presente a una temperatura menor, ocasionando una mayor interacción entre las partículas y/o entre las partículas y el soporte TiO₂ y, por tanto, previniendo la sinterización de éstas. Además, se ha reportado que la reducción bajo H₂ elimina los cloruros remanentes de la superficie del soporte como HCl, los cuales se relacionan con la desactivación de los catalizadores.^[49]

Por ende, las condiciones óptimas del tratamiento térmico son una atmósfera de H₂ y una temperatura de 400 °C.

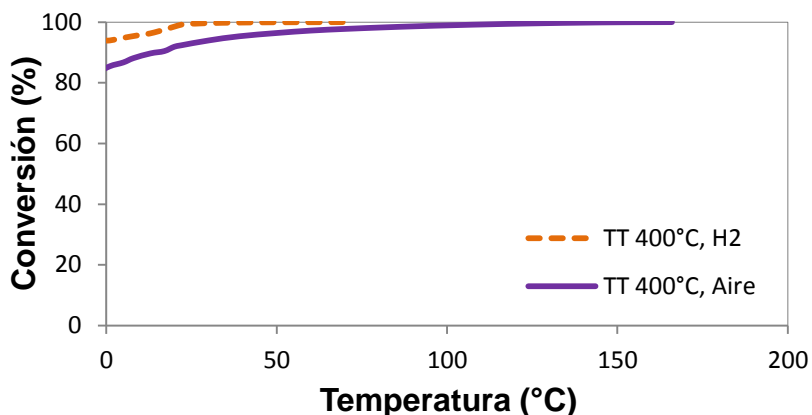


Figura 28. Comparación de la conversión que exhibe el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 al ser tratado térmicamente a 400 °C en aire con la que presenta al tratarse térmicamente en H₂ a 400 °C.

4.7.2. Catalizadores monometálicos ($\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$, Ni_{DPU} y Au_{DPU}) y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y una relación molar Au:Ni de 1:1

Una vez obtenidas las condiciones óptimas del tratamiento térmico, se realizaron pruebas de actividad a todos los catalizadores bimetálicos con el fin de corroborar que dentro de éstos el material que presentaba mayor actividad era el $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1. Por otro lado, los catalizadores de referencia también se sometieron a este tipo de pruebas. Los resultados de conversión obtenidos para las muestras mencionadas anteriormente se presentan en la Figura 29.

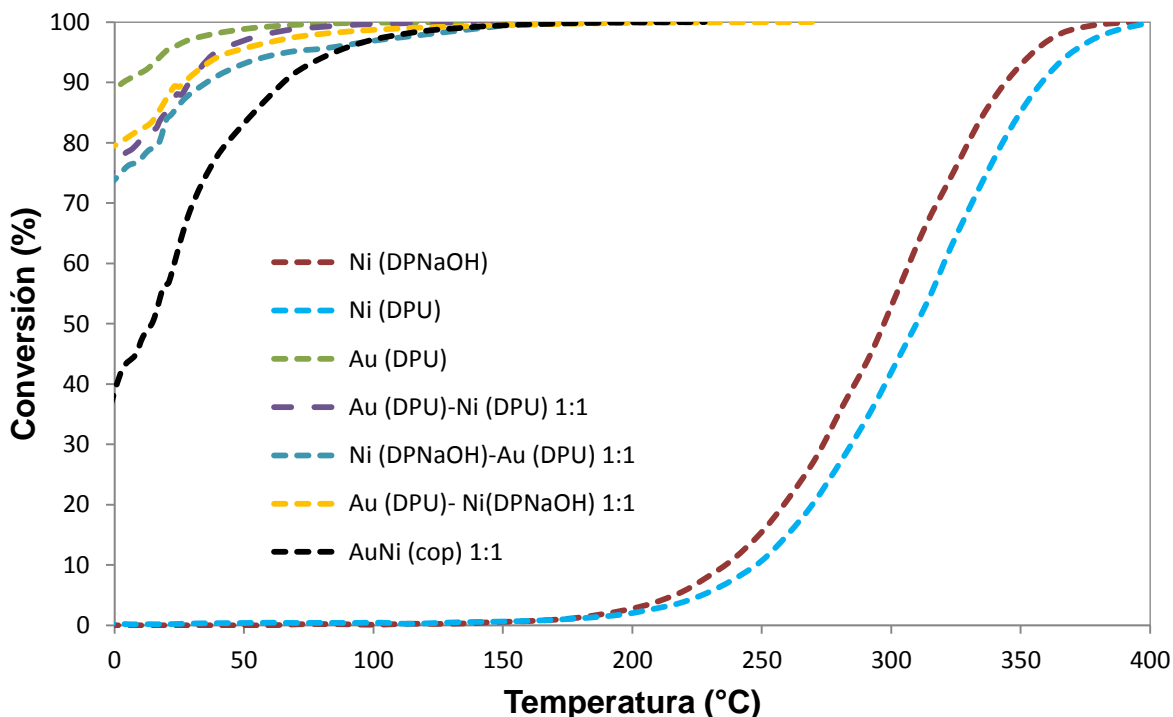


Figura 29. Conversión de CO vs. Temperatura de reacción para los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y una relación molar Au:Ni de 1:1.

En la Figura 29 se observa que los catalizadores monometálicos de Ni presentan un comportamiento similar y empiezan a ser activos a partir de alrededor de los 150 °C, encontrándose el 100 % de conversión a los 387 °C para el catalizador $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$, mientras que para la muestra Ni_{DPU} se obtiene a los 397 °C; por tanto, el primero resulta ser ligeramente más activo que el catalizador Ni_{DPU} , esto se puede atribuir a que la cantidad de Ni depositado por el método DP NaOH es mayor que la cantidad depositada por el método DPU, lo que podría llevar a una mejor interacción entre el metal y el soporte.

De los catalizadores bimetálicos, el $\text{AuNi}_{\text{COP}} 1:1$ resulta ser el material menos activo, ya que presenta una conversión del 57 % a 25 °C y del 100 % a 154 °C. Por otra parte, los catalizadores sintetizados por el método DPS muestran un comportamiento semejante, siendo el catalizador $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}\text{-Au}_{\text{DPU}} 1:1$ el que exhibe menor actividad de estos, presentando una conversión del 85 % a 25 °C y del 100 % a 154 °C, cabe señalar que este catalizador presenta la misma actividad que la muestra $\text{AuNi}_{\text{COP}} 1:1$ a partir de los 100 °C. Respecto a los catalizadores $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPU}} 1:1$ y $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$, se aprecia que este último tiene un mejor desempeño catalítico que el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPU}} 1:1$ en el intervalo de bajas temperaturas y que después de una temperatura de reacción de 40 °C ocurre lo contrario. Es importante mencionar que a pesar de que el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPU}} 1:1$ alcanza una conversión total a los 100 °C, mientras que la muestra $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$ lo hace a una temperatura de 156 °C, la conversión a temperatura ambiente es del 86 y 89 %, respectivamente, y debido a que en el presente estudio es de mayor interés el comportamiento catalítico que presentan las muestras en el rango de bajas temperaturas, principalmente a temperatura ambiente, el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$ se establece como el más activo de esta serie de catalizadores bimetálicos.

A partir de los resultados obtenidos de conversión de los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO_2 , se puede ver que el método de preparación influye en la actividad catalítica que éstos presentan en la reacción de oxidación de CO, siendo el método óptimo el DPS en el cual primero se deposita el Ni empleando NaOH y posteriormente, el Au utilizando urea, esto es, el método mediante el cual se obtuvo el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$. Por otra parte, la cantidad de Au y Ni depositado, así como el tamaño de partícula, no son factores críticos en el comportamiento catalítico, como lo son en el caso de los catalizadores monometálicos, ya que la muestra $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}\text{-Au}_{\text{DPU}} 1:1$, que presenta mayor contenido de Au y Ni (sección 4.1.1, Tabla 2), no es la que muestra mayor actividad, de igual forma, el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPU}} 1:1$, que presenta menor contenido de los metales (sección 4.1.1, Tabla 2), no resulta ser el menos activo, lo mismo ocurre con el tamaño de partícula, es decir, la muestra con menor tamaño de partícula ($\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}\text{-Au}_{\text{DPU}} 1:1$) no es la más activa, así como el material con mayor tamaño ($\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$) no es el que presenta menor actividad (sección 4.4.1.1, Tabla 5).

Cabe mencionar que los catalizadores bimetálicos muestran mayor actividad que las muestras de referencia de Ni pero menor a la que presenta la muestra monometálica Au_{DPU} , la cual alcanza una conversión del 96 % a los 25 °C y del 100 % a los 70 °C.

4.7.3. Catalizadores bimetálicos sintetizados mediante el mismo método y diferente relación molar Au:Ni

Después de obtener el método de síntesis óptimo, se prepararon catalizadores bimetálicos variando la relación molar Au:Ni, como se indicó en la sección 3.1.3. Estos se sometieron a pruebas de actividad catalítica con el fin de observar el efecto de la relación molar en el desempeño catalítico para la reacción de oxidación de CO.

En la Figura 30 se presentan los resultados de conversión de los catalizadores bimetálicos Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} con diferente relación molar. En esta figura se incluyen los resultados que corresponden a los catalizadores de referencia Ni_{DPNaOH}, Ni_{DPU} y Au_{DPU} para realizar una comparación.

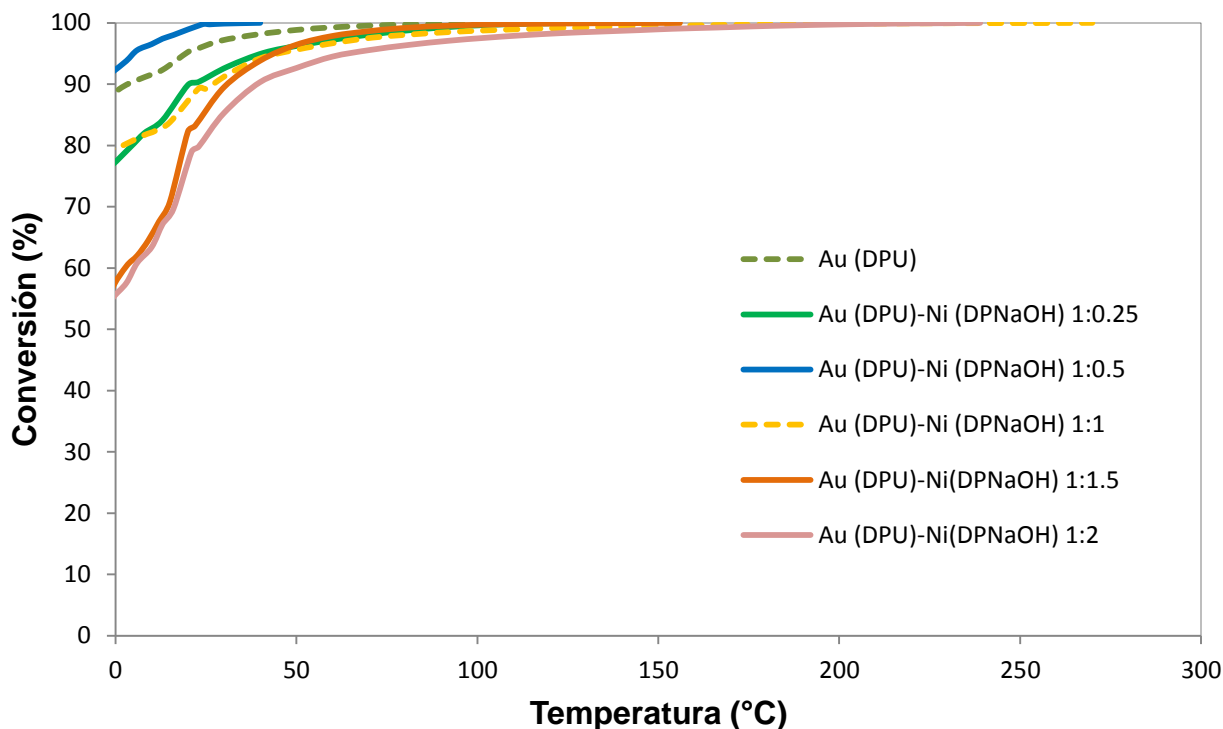


Figura 30. Conversión de CO vs. Temperatura de reacción para los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni.

La Figura 30 muestra la manera en que el incremento en la relación molar de 0.25 a 0.5, propicia un aumento en la actividad catalítica, ya que el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.25 alcanza una conversión del 90 % a los 25 °C y del 100 % a los 103 °C, mientras que la muestra Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 logra una conversión completa a los 25 °C. También se observa que la actividad disminuye

al aumentar la relación de 0.5 a 1, de 1 a 1.5 y de 1.5 a 2; presentando el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1 una conversión del 89 % a los 25 °C y del 100 % a los 156 °C, cabe señalar que a partir de alrededor de los 10 °C, el desempeño catalítico de esta muestra es ligeramente menor al que presenta el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.25, por otro lado, los catalizadores $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1.5 y $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:2 muestran una conversión del 83 y 80 % a 25 °C, así como una conversión completa a 91 y 186 °C, respectivamente.

Es importante mencionar que los catalizadores bimetalicos descritos anteriormente exhiben mayor actividad catalítica que los monometalicos Ni_{DPNaOH} y Ni_{DPU} , pero menor que la del catalizador de referencia de Au, excepto la muestra $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.5, la cual presenta un mejor comportamiento catalítico como resultado de un efecto sinérgico; por lo tanto, la adición de Ni, en este caso, resulta ser benéfica.

De acuerdo a los resultados de actividad catalítica, la relación molar entre los metales influye en el desempeño catalítico que los catalizadores presentan, posiblemente, debido a que el arreglo de los átomos de oro y níquel varía con la composición, volviéndose la superficie más rica en uno u otro metal de tal forma que la relación resultante optimice la actividad de catalizador. Encontrándose para este caso que la relación óptima es la que pertenece al catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.5, la cual corresponde a una relación teórica Au:Ni de 1:0.5 y real de 1:0.3, según los resultados de análisis elemental (sección 4.1.2, Tabla 3). Por otra parte, al igual que para los catalizadores bimetalicos sintetizados mediante diferente método y misma relación molar, el tamaño de partícula no parece tener un efecto importante en la actividad catalítica, ya que la muestra que presenta el mayor tamaño de partícula ($Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.5) no resulta ser la menos activa, mientras que la muestra que tiene el menor tamaño ($Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:2) no es la más activa.

Cabe recordar que los resultados de TPR (sección 4.5) mostraron que para el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.5 la temperatura inicial del primer pico de reducción es menor que en los demás catalizadores bimetalicos sintetizados empleando el mismo método y variando la relación molar Au:Ni; es decir, en este catalizador se lleva a cabo la reducción del Au y parte del Ni a una temperatura más baja y debido a que este material resultó ser el más activo, como se mencionó anteriormente, se puede inferir que para estos catalizadores bimetalicos, dicha temperatura inicial de reducción es un factor importante en la actividad catalítica. Es importante señalar que esto no

se observó para el caso de los catalizadores bimetálicos preparados mediante diferente método y misma relación molar, ya que el catalizador que mostró mejor comportamiento catalítico de esta serie de catalizadores ($\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1) fue el que presentó mayor temperatura inicial de reducción del pico mencionado; por consiguiente, es posible que debido al método de preparación las interacciones entre los dos metales y el soporte sea tal que permite obtener una determinada morfología de las partículas llevando a una alta actividad del catalizador y provocando que la temperatura a la que inicia la reducción del Au y parte del Ni no influya de manera considerable.

4.8. Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)

Las muestras analizadas por esta técnica fueron los catalizadores que presentaron mayor y menor actividad de cada serie de catalizadores bimetálicos sintetizados, en la reacción de oxidación de CO, así como los respectivos catalizadores monometálicos. Para la serie de catalizadores preparados por diferente método con una relación molar Au:Ni de 1:1, se estudiaron los catalizadores $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1 y AuNi_{COP} 1:1; mientras que de la serie de catalizadores sintetizados mediante el mismo método pero con diferente relación molar Au:Ni, se analizaron los catalizadores $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:0.5 y $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:2. Todos los materiales se sometieron previamente a un tratamiento térmico *in-situ* con hidrógeno a 400 °C, durante 40 min.

4.8.1. Adsorción de CO a temperatura ambiente

Los espectros IR de los catalizadores monometálicos y bimetálicos tomados a temperatura ambiente se encuentran en las Figuras 31-35, éstos fueron tomados cada 5 minutos después de hacer pasar CO por la celda DRIFT.

4.8.1.1. Adsorción de CO en catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni

En la Figura 31 se muestran los espectros del catalizador monometálico $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ en función del tiempo de suministro de CO a la celda, así como el espectro tomado antes de introducir CO, es decir, con N_2 . En el primer espectro (N_2) se observa que no se presentan bandas de adsorción, mientras que en el espectro tomado después de 5 min de haber admitido CO se pueden apreciar dos bandas, una a 2171 cm^{-1} y otra ancha a aproximadamente 2120 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a la adsorción de CO sobre sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$ [99] y Ni^0 , [122] respectivamente. Después de 10 min de haber iniciado la adsorción de CO sobre el catalizador, se observa que la intensidad de las dos

bandas aumenta y mientras que la banda a 2171 cm^{-1} se hace más ancha, sin modificarse el número de onda, la banda a 2120 cm^{-1} se desplaza a 2118 cm^{-1} y no es tan ancha como lo fue a los 5 min; el incremento de la intensidad indica una mayor cantidad de CO adsorbido. La estabilidad de las bandas de adsorción se obtuvo después de 15 min de suministrar CO.

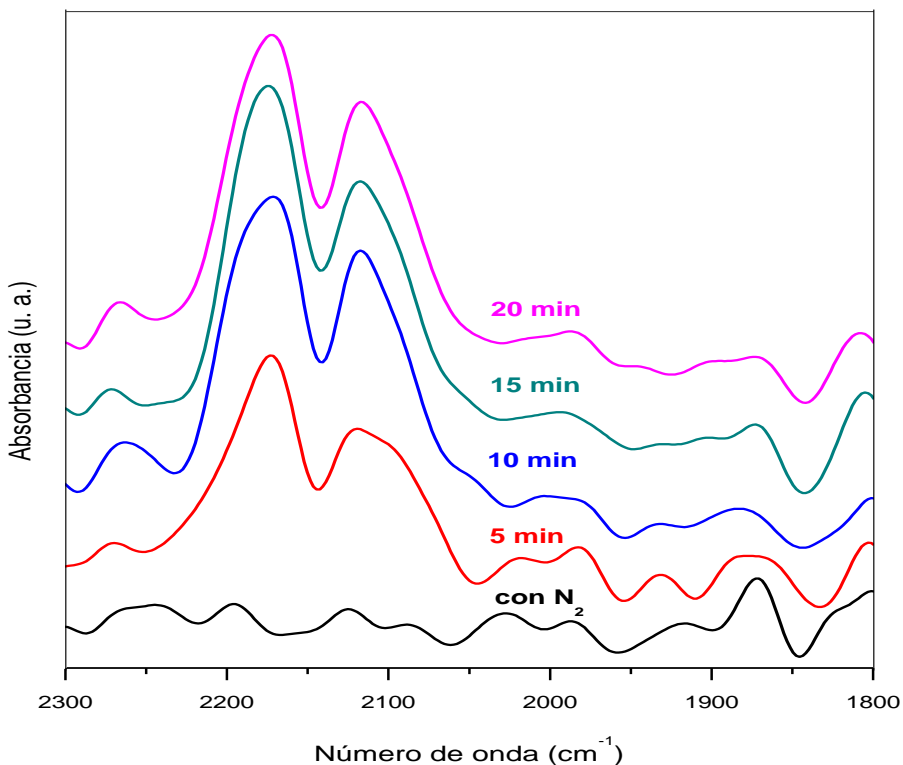


Figura 31. Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$ a temperatura ambiente, en función del tiempo.

Los espectros del catalizador Ni_{DPU} , se presentan en la Figura 32. El espectro tomado con N_2 no muestra bandas; en el espectro tomado a 5 min después de haber admitido CO se observan dos bandas semejantes a las obtenidas en la Figura 31, una a 2175 cm^{-1} y otra banda ancha alrededor de 2120 cm^{-1} , por lo que la asignación es la misma, es decir, la primera banda se atribuye a la adsorción de CO sobre sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$ [99] y la segunda banda a la adsorción de CO sobre Ni^0 ; [122] en el espectro correspondiente a 10 min se puede ver que la banda a 2174 cm^{-1} permanece constante y la banda a 2120 cm^{-1} se desplaza a 2110 cm^{-1} además de que aumenta la intensidad de ésta. En este caso, el incremento en intensidad también se asocia a una mayor cantidad de CO adsorbido. Después de 15 min ya no se presentaron variaciones en los espectros.

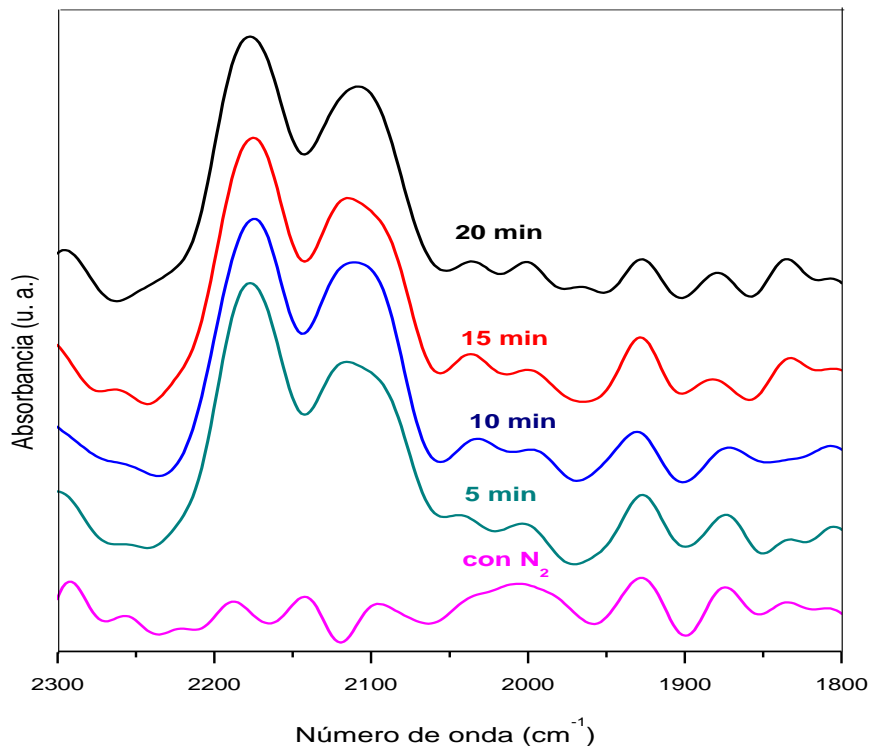


Figura 32. Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Ni_{DPU} a temperatura ambiente, en función del tiempo.

Para el catalizador Au_{DPU} (Figura 33), tampoco se observan picos en el espectro tomado con N₂; en el espectro correspondiente a 5 min después de haber suministrado CO, se observan dos bandas muy débiles, la primera se encuentra a 2175 cm⁻¹ y, al igual que en los catalizadores monometálicos de Ni, se atribuye al CO adsorbido en sitios β-Ti⁴⁺ debido a que el soporte empleado es el mismo (TiO₂), mientras que la segunda banda localizada a aproximadamente 2098 cm⁻¹ se asigna al CO adsorbido sobre sitios de baja coordinación, es decir defectos, de las nanopartículas de oro metálicas (Au⁰-CO);^[99] en el espectro a 10 min se aprecia un aumento en la intensidad de las bandas observadas a 5 min como consecuencia de una mayor adsorción de CO en los sitios correspondientes; a 15 min las bandas a 2175 y 2098 cm⁻¹ permanecen constantes; sin embargo, se observa una meseta debido al traslape de la banda a 2098 cm⁻¹ con una nueva banda ancha formada alrededor de 2055 cm⁻¹, esta nueva banda se atribuye a especies de CO adsorbidas sobre sitios Au^{δ-};^[123] después de 20 min de haber iniciado la adsorción de CO no se observan cambios en intensidad y número de onda de las bandas a 2175 y 2098 cm⁻¹, cabe mencionar que la banda a 2098 cm⁻¹ se presenta como un hombro debido al traslape mencionado anteriormente con la banda a 2055 cm⁻¹, la cual aumenta en intensidad como resultado de una

mayor adsorción de CO en los sitios $\text{Au}^{\delta-}$; a los 25 min sólo se observa que la banda a 2055 cm^{-1} incrementa en intensidad, después de este tiempo se obtiene la estabilidad del espectro.

La aparición de la banda a 2055 cm^{-1} se puede atribuir a la formación de nuevos sitios ($\text{Au}^{\delta-}$) debido a una modificación de la superficie del Au durante la adsorción de CO. [124]

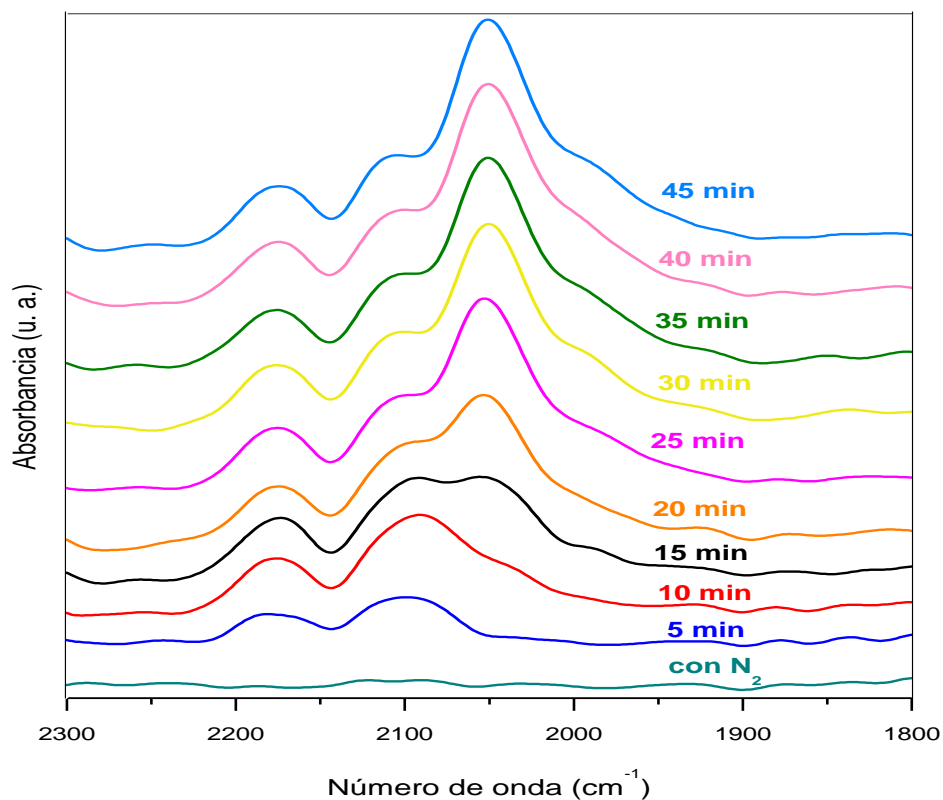


Figura 33. Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Au_{DPU} a temperatura ambiente, en función del tiempo.

Los espectros correspondientes a los catalizadores bimetalicos sintetizados con una relación molar Au:Ni de 1:1 que presentaron mayor y menor actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO (Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 y AuNi_{COP} 1:1, respectivamente), se presentan en la Figura 34.

El espectro tomado a temperatura ambiente del catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 (Figura 34a) no presenta bandas al tomarlo con N₂. Después de 5 min de haber suministrado CO se aprecia una banda a 2170 cm^{-1} que se asigna al CO adsorbido sobre sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$, [99] otra banda con un máximo a 2105 cm^{-1} ; el cual está más arriba del máximo de la banda presentada por el Au monometálico (2098 cm^{-1}) y a números de onda menores a los de Ni_{DPNaOH} y Ni_{DPU} (2120 cm^{-1}),

esto podría indicar que se están formando partículas bimetálicas y que el CO se adsorbe en los sitios de éstas, los cuales se denominarán S_1 . Por otra parte, esta banda se traslapa con una banda a 2045 cm^{-1} que se atribuye a la adsorción de moléculas de CO en sitios $\text{Au}^{\delta-}$, [123] dicha banda también se traslapa con un pico ancho a aproximadamente 2005 cm^{-1} , el cual no se presentó en las muestras monometálicas tanto de Ni como de Au; por lo tanto, se atribuye a la adsorción de CO en otro tipo de sitios de las partículas bimetálicas, llamados S_2 . En los espectros tomados en el intervalo de tiempo de 10 a 25 min, los picos a 2170 y 2105 cm^{-1} , donde el último se observa como hombro debido al traslape con el pico a 2045 cm^{-1} , no presentan cambios en intensidad y número de onda, mientras que la banda a 2045 cm^{-1} aumenta en intensidad y se desplaza a mayores números de onda (2062 cm^{-1} a 25 min), además la intensidad de la banda a 2005 cm^{-1} que se aprecia como hombro también aumenta. El incremento en la intensidad de las bandas podría deberse a una mayor adsorción de CO en los sitios $\text{Au}^{\delta-}$ y en los sitios formados por la interacción entre las partículas de oro y níquel (S_2). Después de 30 min el espectro permanece constante.

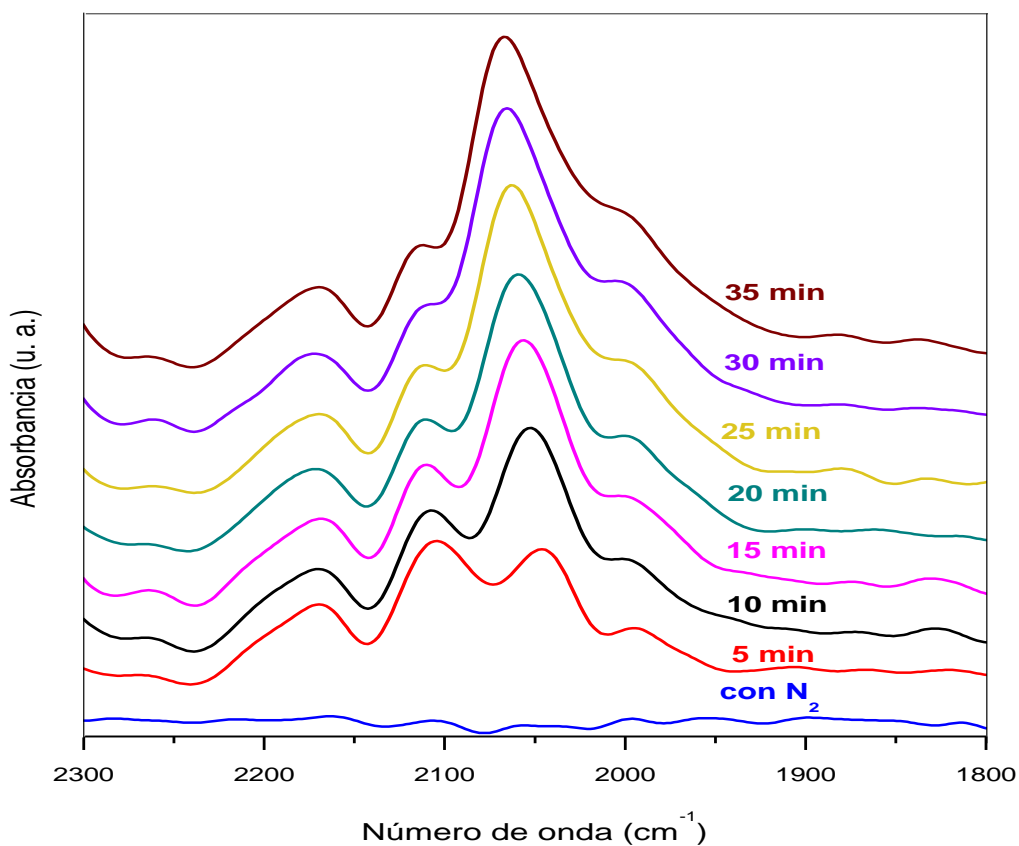
En la Figura 34b se muestran los espectros del catalizador $\text{AuNi}_{\text{COP}} 1:1$. En el espectro tomado con N_2 no se presentan bandas; mientras que en el espectro correspondiente a 5 min después de haber iniciado la adsorción de CO se observa un pico a 2170 cm^{-1} , otro pico a 2105 cm^{-1} que se traslapa con una banda a 2061 cm^{-1} y finalmente, se aprecia un hombro ancho, como resultado del traslape con la banda a 2061 cm^{-1} , alrededor de 2015 cm^{-1} . La primera banda (2170 cm^{-1}) se asocia a la adsorción de CO sobre sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$, el pico a 2105 cm^{-1} al CO adsorbido en sitios S_1 de las partículas bimetálicas, la banda a 2061 cm^{-1} al CO sobre sitios $\text{Au}^{\delta-}$ y el hombro (aprox. a 2015 cm^{-1}) a moléculas de CO adsorbidas en sitios S_2 de las partículas bimetálicas. En el espectro tomado después de 10 min del paso de CO se aprecia que la banda a 2170 cm^{-1} permanece constante, la banda a 2105 cm^{-1} disminuye en intensidad y se observa en forma de hombro debido al traslape con la banda a 2061 cm^{-1} , esta última se desplaza a 2075 cm^{-1} , se hace más ancha y aumenta su intensidad, mientras que la intensidad del pico a 2015 cm^{-1} también incrementa. La disminución y aumento en la intensidad de las bandas se debe a una menor y mayor adsorción de CO en los sitios correspondientes, respectivamente. La estabilidad del espectro se obtiene después de 15 min de suministrar CO.

Al comparar los espectros de los catalizadores $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$ y $\text{AuNi}_{\text{COP}} 1:1$, se puede ver que los dos catalizadores presentan bandas que corresponden a los mismos sitios de adsorción

de CO. En el caso del catalizador AuNi_{COP} 1:1 cambia la posición de las bandas correspondientes a la adsorción de CO sobre sitios Au^{δ-} y sitios S₂ de las partículas bimetálicas, además de que la intensidad de las bandas a 2105, 2075 y 2015 cm⁻¹ es mayor en comparación con la intensidad de las bandas correspondientes al espectro del catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 y en el catalizador AuNi_{COP} 1:1 se llega al estado estacionario a un tiempo menor (15 min). Las diferencias en los espectros puede deberse a que el método de síntesis ocasiona que la interacción entre el Au y Ni sea diferente y por tanto, también lo sean los sitios de adsorción, provocando una variación en el comportamiento de los catalizadores durante la adsorción de CO.

Cabe mencionar que la banda asignada a la adsorción de CO en los sitios Au^{δ-} se observó en el catalizador monometálico de Au pero a un mayor tiempo de suministro de CO (10 min). Por otro lado, el corrimiento de esta banda hacia el azul, con el transcurso del tiempo, puede ser provocado por la reestructuración de las partículas de oro a causa de la adsorción de CO.

a)



b)

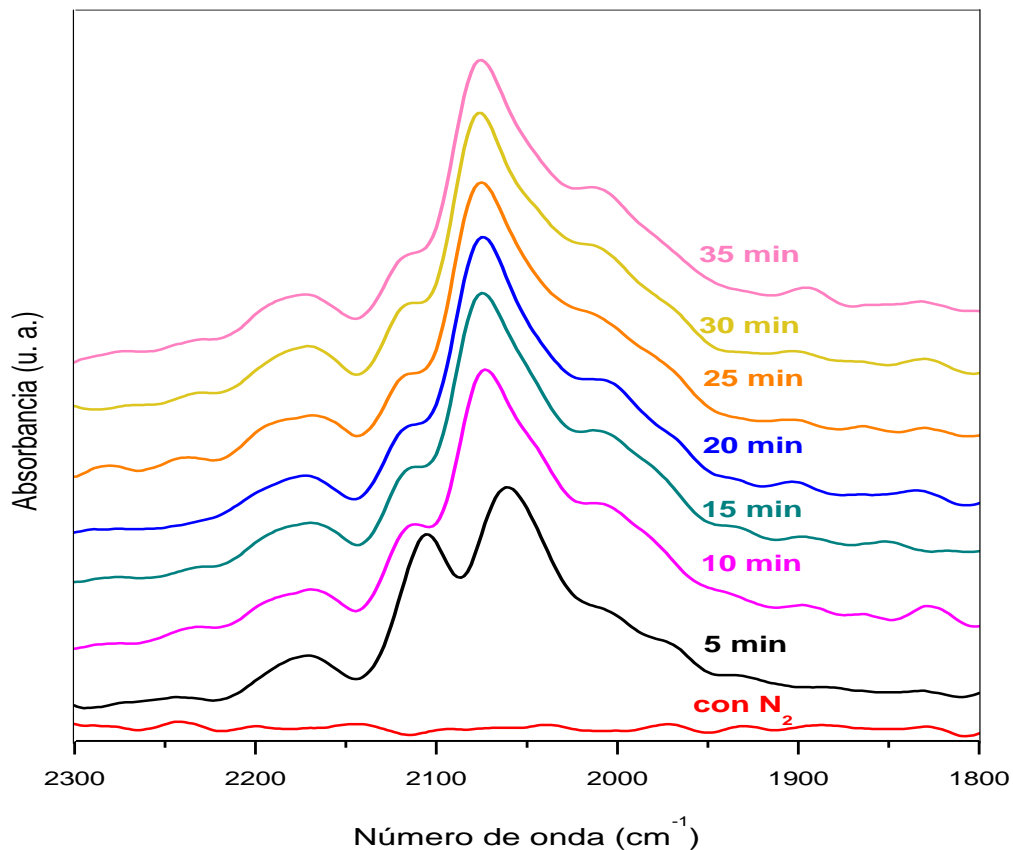


Figura 34. Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre a) Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 y b) AuNi_{COP} 1:1, a temperatura ambiente y en función del tiempo.

4.8.1.2. Adsorción de CO en los catalizadores bimetálicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni

En la Figura 35 se muestran los espectros DRIFT de CO adsorbido sobre los catalizadores bimetálicos con diferente relación molar que presentaron mayor y menor actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO, Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 (Figura 35a) y Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2 (Figura 35b), respectivamente. En el espectro tomado con N₂ para el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 no se observan picos; mientras que en el espectro que corresponde a 5 min después de haber suministrado CO se presenta una banda a 2170 cm⁻¹, otra banda a 2108 cm⁻¹ que se traslapa con un pico a 2058 cm⁻¹ y éste a su vez lo hace con una banda ancha alrededor de 2015 cm⁻¹. La banda a 2170 cm⁻¹ se atribuye a especies de CO adsorbido sobre sitios β-Ti⁴⁺ del soporte, la banda a 2108 cm⁻¹ a CO adsorbido sobre sitios S₁ de las partículas bimetálicas, el pico a 2058 cm⁻¹ al CO que se encuentra adsorbido sobre sitios Au^{δ-} y la banda a 2015 cm⁻¹ se asocia al CO adsorbido sobre sitios S₂ de las partículas bimetálicas. Después de 10 min de pasar CO se

observa que el pico a 2170 cm^{-1} permanece constante, disminuye la intensidad de la banda a 2108 cm^{-1} que se aprecia como hombro debido al traslape con la banda a 2058 cm^{-1} , la cual se desplaza a 2068 cm^{-1} , aumenta en intensidad y es más ancha que a 5 min, la intensidad de la banda que ahora se observa como hombro a 2015 cm^{-1} también aumenta. Luego de 15 min, la banda a 2170 cm^{-1} y el hombro a 2108 cm^{-1} no presentan variación, el pico a 2068 cm^{-1} se desplaza a 2070 cm^{-1} e incrementa su intensidad, finalmente, el hombro a 2015 cm^{-1} aumenta en intensidad. Al igual que en casos anteriores, la disminución e incremento en intensidad, posiblemente, se debe a una menor y mayor adsorción de CO en los sitios correspondientes, respectivamente. Después de 20 min de suministrar CO, el espectro permanece estable.

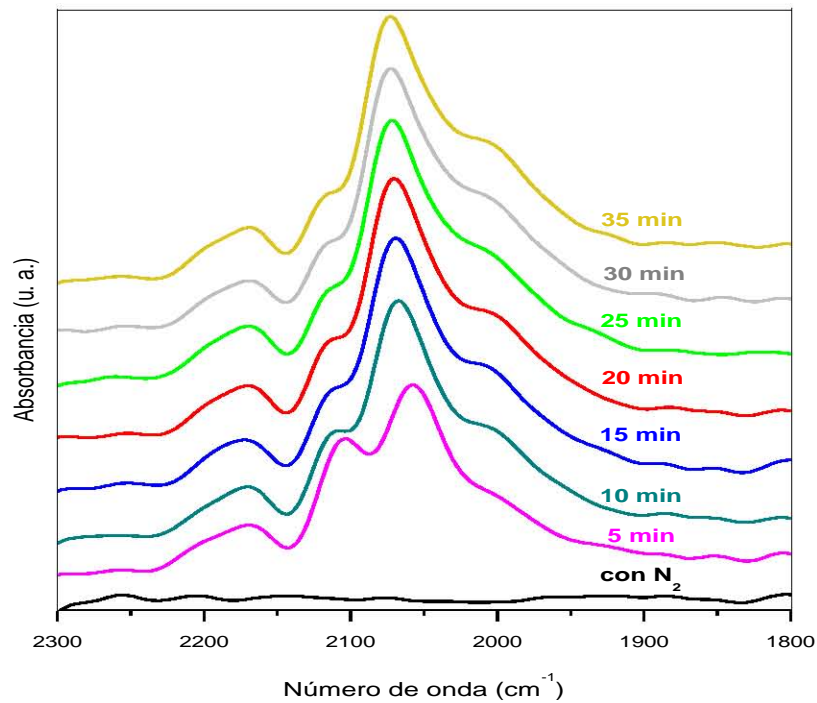
Como se mencionó anteriormente, el espectro correspondiente al catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:2$ se encuentra en la Figura 35b, en esta imagen se puede ver que el espectro tomado con N_2 no presenta ningún pico; en el espectro posterior a 5 min de haber iniciado la adsorción de CO se aprecia una banda a 2170 cm^{-1} , otra banda a 2110 cm^{-1} que se traslapa con una banda a 2068 cm^{-1} y ésta a su vez se traslapa con una banda alrededor de 2015 cm^{-1} , estas bandas se asignan a la adsorción de CO sobre sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$, sitios S_1 debido a la formación de partículas bimetálicas, sitios $\text{Au}^{\delta-}$ y sitios S_2 de las partículas bimetálicas, respectivamente. Pasados 10 min de haber suministrado CO, la banda a 2170 cm^{-1} no se modifica, la banda que se aprecia como hombro a 2110 cm^{-1} disminuye en intensidad, el pico a 2068 cm^{-1} se desplaza a 2075 cm^{-1} e incrementa su intensidad, mientras que la intensidad del hombro a 2015 cm^{-1} aumenta muy ligeramente. En este caso el aumento y disminución en la intensidad de las bandas también se atribuye a una mayor y menor adsorción de especies CO sobre los respectivos sitios activos. En el espectro tomado después de 15 min de la admisión de CO no se observan variaciones.

La principal diferencia entre los espectros de estos dos catalizadores es que la intensidad de las bandas del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:0.5$ es mayor que la intensidad de las bandas del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:2$, cabe mencionar que los dos catalizadores presentan el mismo comportamiento sólo que en el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:2$ se llega al estado estacionario a un tiempo menor (15 min).

El corrimiento a mayores números de onda de la banda que corresponde a la adsorción de CO sobre $\text{Au}^{\delta-}$ observado en los catalizadores $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$ y $\text{AuNi}_{\text{COP}} 1:1$, también se presentó en estos catalizadores ($\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:2$ y $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:0.5$), el cual se podría deber a una

modificación de las partículas de oro como resultado de la adsorción de CO. Además, esta banda también se presenta a un tiempo menor al que se presenta en Au_{DPU}.

a)



b)

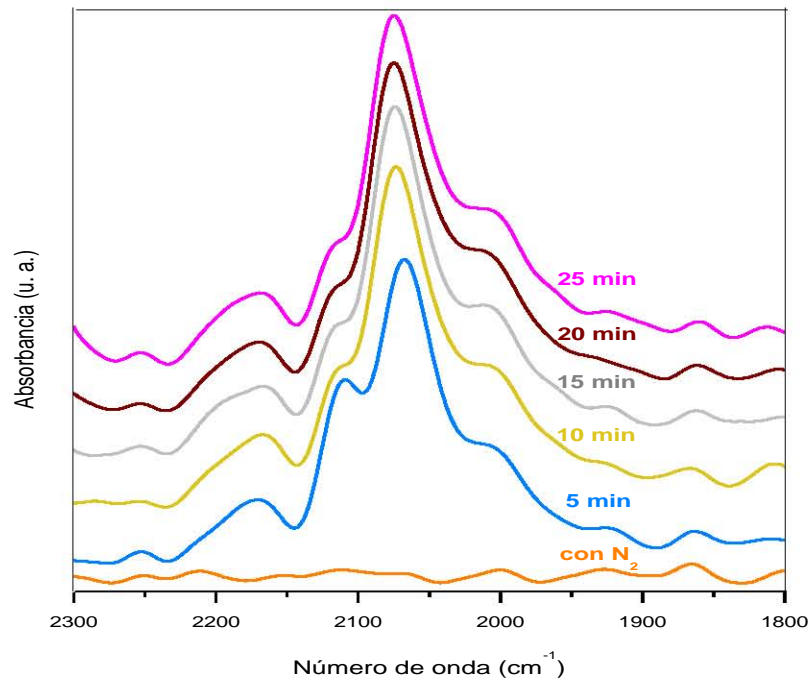


Figura 35. Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre a) Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 y b) Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2, a temperatura ambiente y en función del tiempo.

4.8.2. Desorción de CO en función de la temperatura

Después de realizar la adsorción de CO a temperatura ambiente y en función del tiempo hasta obtener espectros estables, los catalizadores se sometieron a una desorción incrementando la temperatura, el estudio del comportamiento de las bandas de adsorción de CO se llevó a cabo en un intervalo de temperatura entre 25 y 400 °C. Esto se realizó con el fin de conocer la fuerza con la que los catalizadores adsorben CO sobre su superficie, los espectros resultantes de este análisis se presentan en las Figuras 36-40.

4.8.2.1. Desorción de CO en los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni

En los espectros del catalizador Ni_{DPNaOH} (Figura 36) no se observan variaciones en las bandas con el aumento de la temperatura, lo que indica que tanto la adsorción de CO sobre sitios β -Ti⁴⁺ (2171 cm⁻¹) como la adsorción de CO sobre Ni⁰ (2118 cm⁻¹) es fuerte. Debido a que las bandas no presentaron cambios, el experimento se llevó a cabo hasta una temperatura de 150 °C.

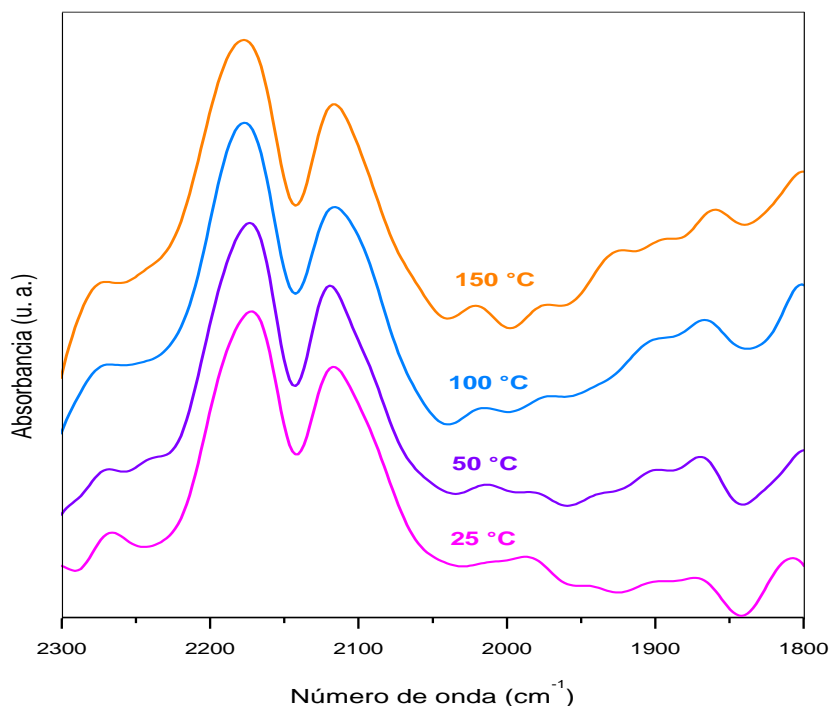


Figura 36. Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Ni_{DPNaOH} en función de la temperatura.

En la Figura 37 se presentan los espectros del catalizador Ni_{DPU}, en ésta se aprecia que la banda que corresponde a la adsorción de CO sobre sitios β-Ti⁴⁺ (2175 cm⁻¹) no cambia con el incremento de la temperatura, mientras que la banda que corresponde a la adsorción de CO sobre sitios de níquel metálico (2110 cm⁻¹) presenta variaciones al incrementar la temperatura; a 50°C la banda se desplaza a 2112 cm⁻¹, a 100 °C disminuye la intensidad de la banda debido a un achatamiento de ésta, cuando la temperatura se incrementa a 150 °C el máximo del pico se desplaza a 2110 cm⁻¹, se ve más definido y como consecuencia aumenta ligeramente su intensidad; sin embargo, la intensidad es menor que la que presenta a 50 °C, y a 200 °C el pico se desplaza a 2108 cm⁻¹. Esto sugiere que la adsorción de CO es más débil que en el catalizador Ni_{DNaOH}.

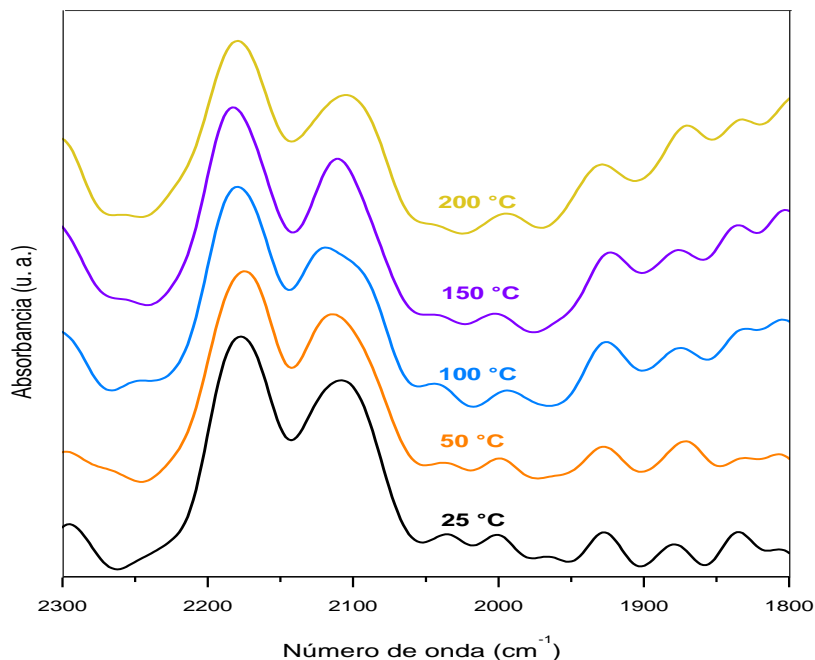


Figura 37. Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Ni_{DPU} en función de la temperatura.

El espectro que corresponde a la desorción del catalizador Au_{DPU} se encuentra en la Figura 38, en la cual se puede ver que a 25 °C se presenta una banda a 2175 cm⁻¹ (CO adsorbido sobre sitios β-Ti⁴⁺), un hombro a 2098 cm⁻¹ (CO adsorbido sobre sitios de Au⁰) y una banda a 2055 cm⁻¹ (CO adsorbido sobre sitios Au^{δ-}). En el intervalo de temperatura de 100 a 150 °C disminuye la intensidad del pico localizado a 2175 cm⁻¹, mientras que el hombro a 2098 cm⁻¹ disminuye en intensidad y se hace más ancho de 50 a 150 °C, tanto este pico como el hombro son prácticamente imperceptibles a 200 °C; a 50 °C el pico a 2055 cm⁻¹ se desplaza a 2045 cm⁻¹ y

disminuye su intensidad; a 100 °C la banda a 2045 cm^{-1} se desplaza a 2035 cm^{-1} , se hace más amplia y disminuye su intensidad; a 150 °C el pico a 2035 cm^{-1} continua desplazándose (2005 cm^{-1}) y aumenta su intensidad siendo ésta menor que la intensidad que presenta la banda a 50 °C; a 200 °C el pico a 2005 cm^{-1} desaparece.

El comportamiento que presentan las bandas indica que la fuerza de adsorción del CO sobre sitios $\text{Au}^{\delta-}$ es más débil que la que presenta el CO sobre sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$ y sitios de baja coordinación de las nanopartículas de oro metálicas. Por lo tanto, el desplazamiento que presenta la banda a 2055 cm^{-1} con el incremento de la temperatura puede atribuirse a la disminución de interacciones dipolo-dipolo, debido a la disminución de CO adsorbido sobre estos sitios.^[124] A partir de este análisis se podría suponer que las moléculas adsorbidas en sitios de débil adsorción ($\text{Au}^{\delta-}$) son las que reaccionan de manera más fácil y rápida durante la oxidación de CO en comparación con aquellas que se encuentran ligadas a especies del soporte o especies de oro de mayor longitud de onda ($\beta\text{-Ti}^{4+}$ y Au° , respectivamente).

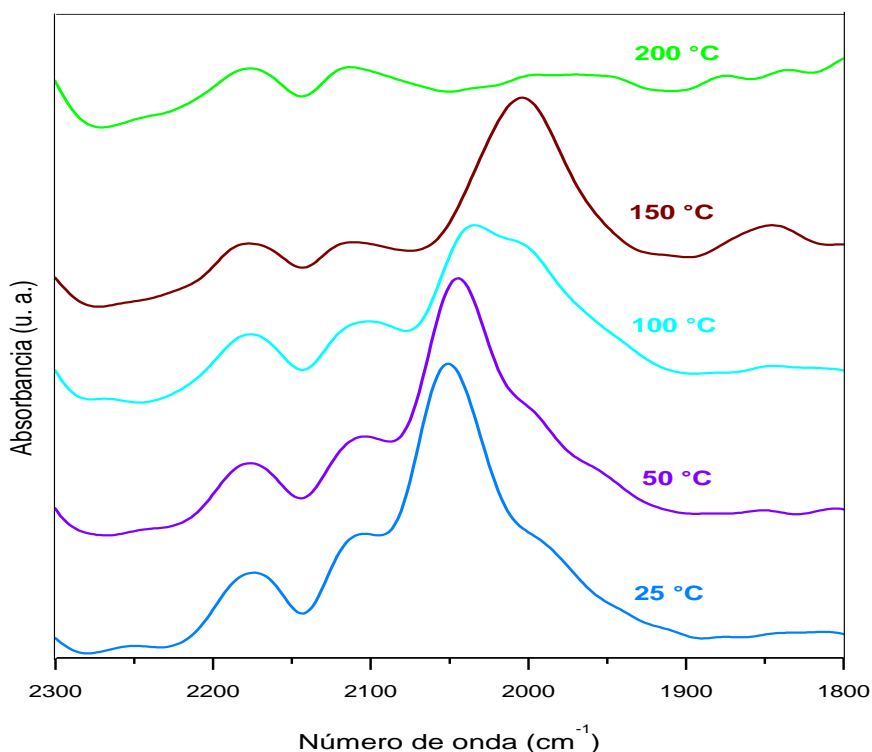


Figura 38. Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador Au_{DPU} en función de la temperatura.

Los espectros DRIFT de la desorción de los catalizadores bimetálicos sintetizados con la misma relación molar Au:Ni, se muestran en la Figura 39.

En la Figura 39a se presentan los espectros que corresponden al catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1. A 25 °C se observa una banda a 2170 cm^{-1} , un hombro a 2105 cm^{-1} traslapado con una banda a 2062 cm^{-1} y ésta a su vez se traslapa con un hombro a 2005 cm^{-1} , estas bandas se atribuyen al CO adsorbido sobre sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$, sitios S_1 debido a la formación de partículas bimetálicas, sitios $\text{Au}^{\delta-}$ y sitios S_2 de las partículas bimetálicas, respectivamente. La intensidad del hombro a 2105 cm^{-1} disminuye con el aumento de temperatura (50-150 °C) y desaparece a 250 °C, el pico a 2170 cm^{-1} tiene el mismo comportamiento que el hombro, es decir, se presenta una disminución de su intensidad a 150 y 250 °C, haciéndose imperceptible a 300 °C; en el espectro tomado a 100 °C se observa que el pico a 2062 cm^{-1} se desplaza a 2059 cm^{-1} y se hace más ancho, probablemente, debido a un mayor traslape con el hombro a 2005 cm^{-1} ya que éste no se aprecia a dicha temperatura, por otro lado, aparece una nueva banda alrededor de 1890 cm^{-1} , la cual se puede asociar a especies de CO puenteadas en sitios de oro cargado negativamente, la formación de éstas, posiblemente, es resultado de una transformación de los sitios S_2 por el aumento de la temperatura; ^[125] a 150 °C el pico a 2059 cm^{-1} se desplaza a 2045 cm^{-1} y se hace más angosto, mientras que el pico formado a 1890 cm^{-1} aumenta en intensidad; de 200 a 300 °C el pico a 2045 cm^{-1} se desplaza más hacia el rojo (2028 cm^{-1} a 300 °C) y a 350 °C ya no se observa la presencia de éste; a 200 °C la intensidad de la banda a 1890 cm^{-1} decrece y desaparece a 250 °C.

Estos resultados sugieren que las especies de CO adsorbidas en los sitios S_2 de las partículas bimetálicas están débilmente ligadas, permitiendo que la desorción de las moléculas de CO debido a la temperatura sea más fácil en comparación con las adsorbidas sobre el soporte, sobre sitios $\text{Au}^{\delta-}$, sobre sitios S_1 formados por la interacción del Au y Ni, así como sobre sitios puenteados, siendo los sitios $\text{Au}^{\delta-}$ los que presentan mayor fuerza de adsorción con el CO. Como se mencionó anteriormente, el desplazamiento a menores números de onda de la banda a 2045 cm^{-1} puede ser provocado por la disminución de las interacciones dipolo-dipolo debido a la disminución de CO sobre estos sitios y, como consecuencia, las moléculas adsorbidas en sitios de débil adsorción son las que reaccionan más fácilmente durante la oxidación de CO en comparación con las demás.

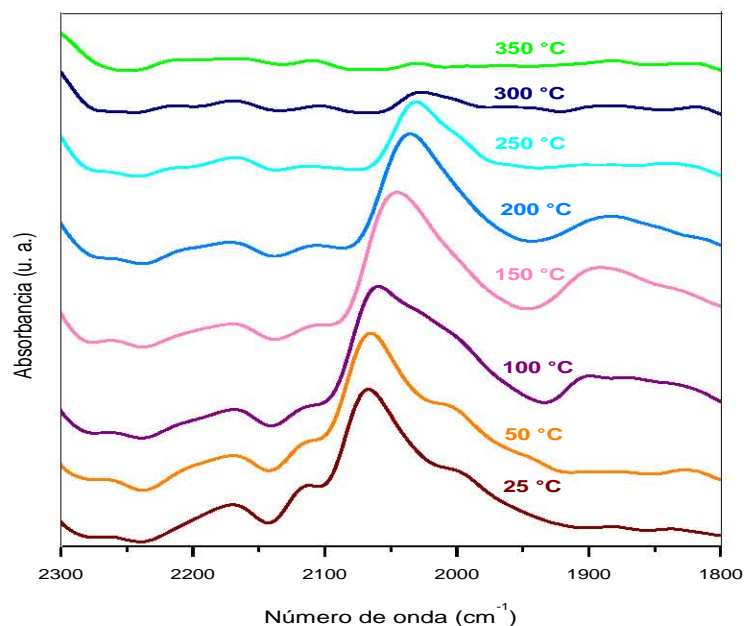
Para el catalizador $\text{AuNi}_{\text{COP}} 1:1$ (Figura 39b) se puede apreciar que a $25\text{ }^\circ\text{C}$ se presenta un pico a 2170 cm^{-1} (adsorción de CO sobre sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$), un hombro a 2105 cm^{-1} (CO adsorbido sobre sitios S_1 de las partículas bimetalicas) que se traslapa con una banda a 2075 cm^{-1} (moléculas de CO adsorbidas sobre sitios $\text{Au}^{\delta-}$) y ésta a su vez se traslapa con un hombro a 2015 cm^{-1} (adsorción de CO en sitios S_2 de las partículas bimetalicas); a $50\text{ }^\circ\text{C}$ el único pico que presenta variación es el que se observa a 2075 cm^{-1} ya que se desplaza a 2072 cm^{-1} ; a $100\text{ }^\circ\text{C}$ el hombro a 2105 cm^{-1} desaparece, el pico a 2072 cm^{-1} se desplaza más hacia el rojo (2065 cm^{-1}), disminuye su intensidad y se hace más ancho como resultado de un mayor traslape con el hombro a 2015 cm^{-1} el cual a esta temperatura es imperceptible, además aparece una nueva banda a aproximadamente 1900 cm^{-1} ; a $150\text{ }^\circ\text{C}$ desaparece el pico a 2170 cm^{-1} y el pico a 1900 cm^{-1} se desplaza a aproximadamente 1890 cm^{-1} y se ve más definido; a $200\text{ }^\circ\text{C}$ disminuye la intensidad de la banda a 1890 cm^{-1} y desaparece a $250\text{ }^\circ\text{C}$; en el intervalo de temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ la banda a 2065 cm^{-1} se desplaza a menores números de onda (2035 cm^{-1} a $300\text{ }^\circ\text{C}$), disminuye en intensidad y se hace más angosta; a $350\text{ }^\circ\text{C}$ disminuye la intensidad de esta banda y es imperceptible a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Como se mencionó anteriormente, la formación de la banda alrededor de 1900 cm^{-1} es posible que se deba a la aparición de CO puenteado en sitios de Au cargado negativamente como consecuencia de una reestructuración de las partículas bimetalicas con el aumento de la temperatura. La desaparición de las bandas a 2105 y 2015 cm^{-1} indica que la adsorción de CO en los sitios correspondientes (S_1 y S_2 de las partículas bimetalicas, respectivamente) es débil en comparación con la adsorción de CO en los demás sitios, en donde los sitios que corresponden a $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ son los que presentan mayor fuerza de adsorción. La disminución y el corrimiento de la banda a 2075 cm^{-1} a menores números de onda se puede atribuir a que las interacciones dipolo-dipolo son menores debido a que la cantidad de CO adsorbido en esos sitios disminuye.

Al comparar los espectros de ambos catalizadores se aprecia que sobre los sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$ y S_1 del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$ se adsorbe más fuerte el CO, la fuerza de adsorción en los sitios S_2 y puenteados es la misma en las dos muestras, mientras que el CO se adsorbe más débilmente en los sitios $\text{Au}^{\delta-}$ del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$. Debido a que el catalizador $\text{AuNi}_{\text{COP}} 1:1$ es menos activo que el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$ (sección 4.7.2) y la fuerza de adsorción en los sitios $\text{Au}^{\delta-}$ es mayor en el catalizador menos activo, se sugiere que la activación de CO en la reacción de oxidación de CO ocurre principalmente en estos sitios ($\text{Au}^{\delta-}$); además, una mayor

fuerza de adsorción puede dificultar el ciclo de reacción, provocando que el catalizador en el que se adsorbe más fuerte el CO presente menor actividad. Por consiguiente, uno de los factores determinantes en la actividad catalítica que muestran los materiales es la fuerza de adsorción de CO.

a)



b)

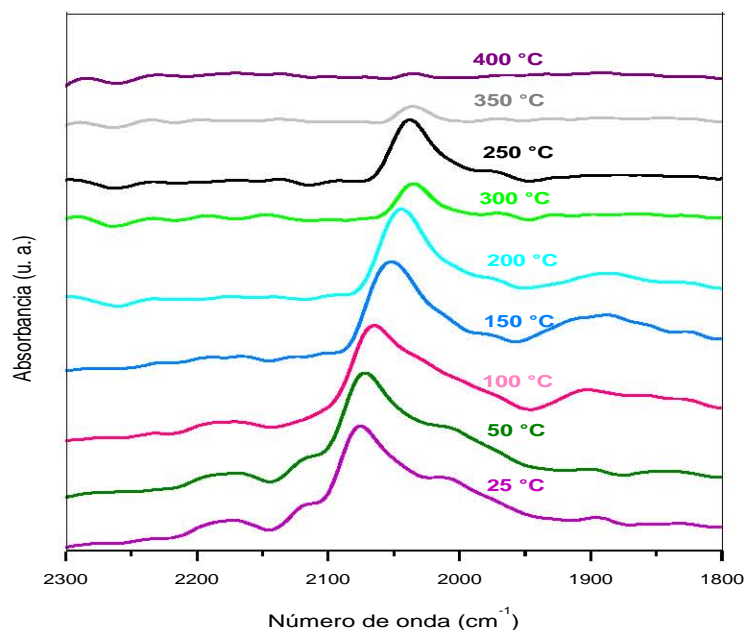


Figura 39. Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre a) Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 y b) AuNi_{COP} 1:1, en función de la temperatura.

4.8.2.2. Desorción de CO en los catalizadores bimetálicos preparados empleando el mismo método y diferente relación molar Au:Ni

En la Figura 40 se muestran los espectros correspondientes a la desorción de los catalizadores bimetálicos con diferente relación molar Au:Ni, $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:0.5 y $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:2.

En los espectros del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:0.5 (Figura 40a), se aprecian bandas asignadas a la adsorción de CO sobre sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$ (2170 cm^{-1}), S_1 (2108 cm^{-1}), $\text{Au}^{\delta-}$ (2070 cm^{-1}) y S_2 (2015 cm^{-1}), a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con el aumento de la temperatura disminuye la intensidad del pico a 2170 cm^{-1} y del hombro a 2108 cm^{-1} hasta que ambos desaparecen a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se muestra que el pico a 2070 cm^{-1} se desplaza a 2062 cm^{-1} y disminuye su intensidad, mientras que el hombro a 2015 cm^{-1} no se observa debido a un mayor traslape con la banda a 2062 cm^{-1} , además aparece un pico a aproximadamente 1865 cm^{-1} (la aparición de nuevos sitios de adsorción, sitios puenteados, se atribuye a que el catalizador podría presentar cambios en su estructura al incrementarse la temperatura); a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ el pico a 2062 cm^{-1} se desplaza hacia el rojo (2044 cm^{-1}), disminuye ligeramente la intensidad de éste y se observa más definido debido a que desaparece el hombro a 2015 cm^{-1} , el máximo del pico a 1865 cm^{-1} se desplaza a 1885 cm^{-1} y la intensidad del pico incrementa; a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ el pico a 1885 cm^{-1} disminuye en intensidad y se hace imperceptible a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, de 200 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ la banda a 2044 cm^{-1} sigue el mismo comportamiento, es decir, se desplaza a menores números de onda y disminuye su intensidad, encontrándose a 2030 cm^{-1} a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, esta banda desaparece a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

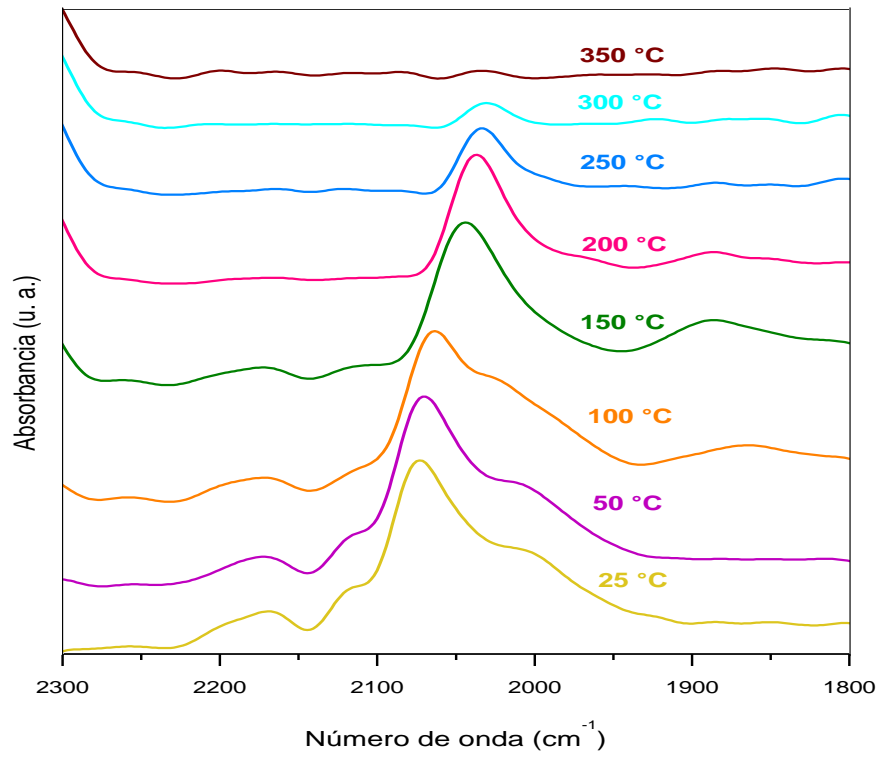
Los resultados obtenidos en estos espectros sugieren que el CO está débilmente adsorbido en los sitios que corresponden a la banda a 2015 cm^{-1} (sitios S_2 de las partículas bimetálicas); por consiguiente, las moléculas de CO adsorbidas en estos sitios son las que reaccionan más fácil y rápidamente durante la oxidación de CO, seguidas por las moléculas de CO adsorbidas en los sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$, S_1 y puenteados. La disminución de la intensidad de la banda a 2070 cm^{-1} así como el corrimiento a menores números de onda, se puede deber a la disminución de las interacciones dipolo-dipolo provocada por la disminución de la concentración de CO sobre estos sitios ($\text{Au}^{\delta-}$); sin embargo, en éstos la adsorción de CO es mayor en comparación con la adsorción en los demás sitios.

El comportamiento del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:2 es semejante al del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:0.5, como era de esperarse. En la Figura 40b, se observa a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ una banda a 2170

cm^{-1} , un hombro a 2110 cm^{-1} , una banda a 2075 cm^{-1} y otro hombro a 2015 cm^{-1} , y se asignan a la adsorción de CO sobre sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$, S_1 , $\text{Au}^{\delta-}$ y S_2 , respectivamente. Con el incremento en la temperatura disminuye ligeramente la intensidad de la banda a 2170 cm^{-1} y del hombro a 2110 cm^{-1} hasta que se hacen imperceptibles a $200 \text{ }^\circ\text{C}$; a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sólo se aprecia un corrimiento de la banda a 2075 cm^{-1} a 2072 cm^{-1} ; a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ el pico a 2072 cm^{-1} se desplaza a 2065 cm^{-1} y disminuye ligeramente su intensidad, mientras que el hombro a 2015 cm^{-1} se traslapa más con la banda a 2065 cm^{-1} lo que provoca que éste esté menos definido, por otro lado, se presenta un nuevo pico a aproximadamente 1915 cm^{-1} , el cual puede atribuirse a la formación de especies de CO puenteadas en sitios de oro cargado negativamente como resultado de una transformación de los sitios S_2 de las partículas bimetálicas, ya que la aparición de este pico se relaciona con la disminución de la banda a 2015 cm^{-1} al incrementarse la temperatura; a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ se define más la banda a 2065 cm^{-1} , se hace más ancha y se desplaza a 2055 cm^{-1} , desaparece el hombro a 2015 cm^{-1} y la banda a 1915 cm^{-1} aumenta en intensidad; a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ el pico a 2055 cm^{-1} se desplaza a 2048 cm^{-1} y el pico a 1915 cm^{-1} disminuye en intensidad; a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ la banda a 2048 cm^{-1} otra vez se desplaza a menores números de onda (2038 cm^{-1}), disminuye su intensidad y se hace más angosta, además desaparece la banda a 1915 cm^{-1} ; a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ la banda a 2038 cm^{-1} presenta el mismo comportamiento que a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, desplazándose a 2035 cm^{-1} ; a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y $400 \text{ }^\circ\text{C}$ la banda a 2035 cm^{-1} sólo disminuye en intensidad. Con este comportamiento se puede observar, al igual que en el caso anterior, que el CO se encuentra fuertemente adsorbido sobre los sitios $\text{Au}^{\delta-}$ y que el desplazamiento de la banda a 2070 cm^{-1} , así como su disminución en intensidad se atribuye a una disminución de las interacciones dipolo-dipolo.

Al realizar una comparación de los espectros de los catalizadores $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:0.5$ y $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:2$, se puede ver que a pesar de que en ambos catalizadores las moléculas de CO se adsorben débilmente sobre los sitios $\beta\text{-Ti}^{4+}$, S_1 , S_2 y puenteados, lo que provoca una mayor reactividad de éstas, el catalizador en el que la fuerza de adsorción de CO en los sitios $\text{Au}^{\delta-}$ es mayor ($\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:2$) presenta menor actividad en la reacción de oxidación de CO (sección 4.7.3). Esto sugiere que los sitios $\text{Au}^{\delta-}$ son los responsables de la actividad catalítica, así mismo, que la fuerza con la que el CO es adsorbido en los catalizadores es un factor que influye directamente en la conversión debido a que al ser adsorbido fuertemente es poco reactivo.

a)



b)

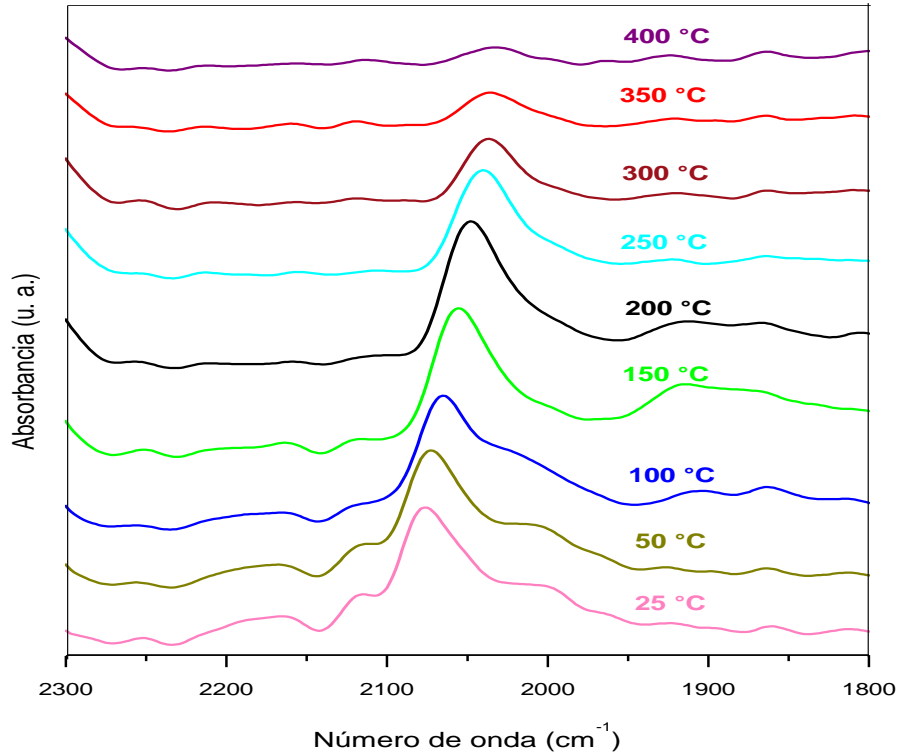


Figura 40. Espectros DRIFT de CO adsorbido sobre a) Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 y b) Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2, en función de la temperatura.

4.8.3. Estabilización de la adsorción de CO en los catalizadores monometálicos y bimetálicos, a temperatura ambiente

En la Figura 41 se muestran los espectros a temperatura ambiente tanto de los catalizadores monometálicos como de los bimetálicos, después de la estabilización de la adsorción de CO. Se puede notar que los espectros de los catalizadores bimetálicos presentan bandas equivalentes a las de los catalizadores de referencia, a excepción de las bandas a aproximadamente 2100 cm^{-1} y alrededor de 2010 cm^{-1} , las cuales se asignan a sitios debido a la formación de partículas bimetálicas (S_1 y S_2 , respectivamente). La principal diferencia entre estos materiales se observó en la banda de adsorción a $\sim 2070\text{ cm}^{-1}$, ya que se presentó a un menor tiempo de suministro de CO en los catalizadores bimetálicos y la intensidad de ésta en dichos materiales fue mayor; lo que sugiere que la adición de Ni favorece la formación de estos sitios. Cabe recordar que esta banda se ha asignado a la adsorción de CO sobre sitios $\text{Au}^{\delta-}$, los cuales se han establecido como los principales responsables de la actividad del catalizador. ^[124] Al analizar la Figura 41 se puede apreciar que a pesar de que la intensidad de esta banda es mayor en el catalizador $\text{AuNi}_{\text{COP}} 1:1$ que en el $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$, así como también lo es la fuerza de adsorción de CO y debido a que el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:1$ es el que presenta mayor actividad catalítica, se puede suponer que la fuerza de adsorción es un factor que influye más que la cantidad de sitios presentes, lo cual es de esperarse, porque si hay muchos sitios pero están fuertemente adsorbidos, la reacción no procederá o lo hará de forma más lenta. Por otro lado, al comparar los espectros del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:0.5$ con los del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:2$, se aprecia que la intensidad de la banda que corresponde a la adsorción de CO sobre $\text{Au}^{\delta-}$ es mayor en el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:0.5$ y la fuerza de adsorción es menor, debido a esto el catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:0.5$ es más activo.

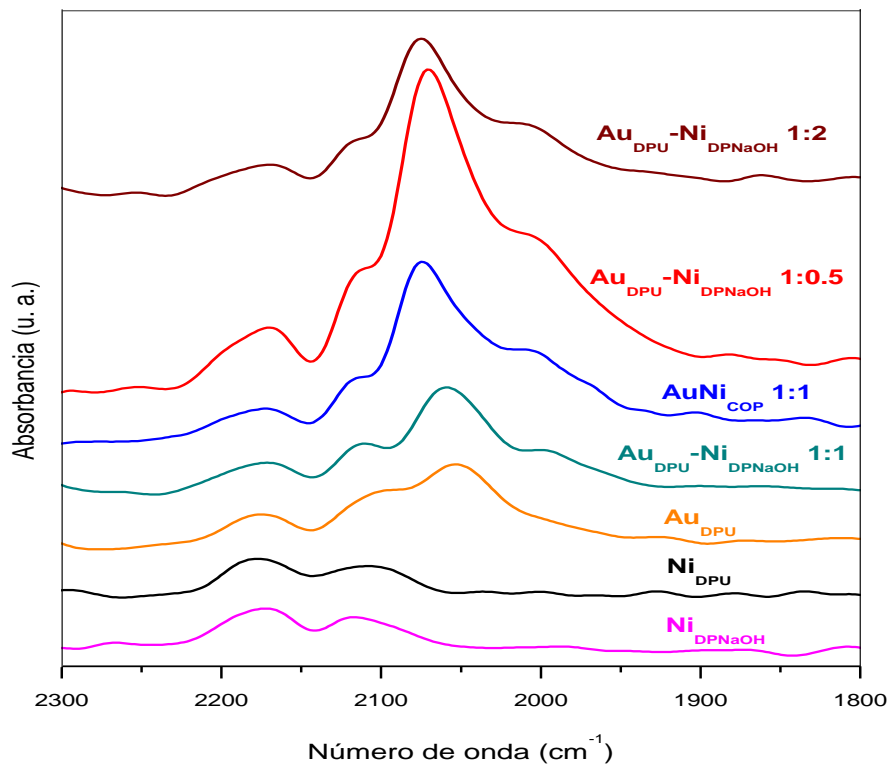


Figura 41. Espectros DRIFT de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre los catalizadores de monometálicos ($\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}$, Ni_{DPU} y Au_{DPU}) y de los catalizadores bimetalícos ($\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1, AuNi_{COP} , $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:0.5 y $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:2) a 20 min.

4.9. Pruebas de desactivación

Para determinar la estabilidad de los catalizadores se realizaron pruebas de desactivación, dentro de las muestras que se sometieron a estas pruebas se encuentran el catalizador monometálico de Au, los catalizadores bimetalícos sintetizados empleando diferente método y misma relación molar Au:Ni, así como los materiales que presentaron mayor y menor actividad catalítica de los catalizadores preparados con el mismo método y diferente relación molar Au:Ni. Previo a la prueba, a las muestras se les realizó un tratamiento térmico *in-situ* en H_2 a 400 °C por 2 horas. Cabe señalar que las pruebas de desactivación se realizaron a una temperatura constante de 10 °C y bajo las condiciones de reacción de oxidación de CO.

En la Figura 42 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de desactivación de los catalizadores Au_{DPU} , $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPU}}$ 1:1, $\text{Ni}_{\text{DPNaOH}}\text{-Au}_{\text{DPU}}$ 1:1, $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}}$ 1:1 y AuNi_{COP} 1:1.

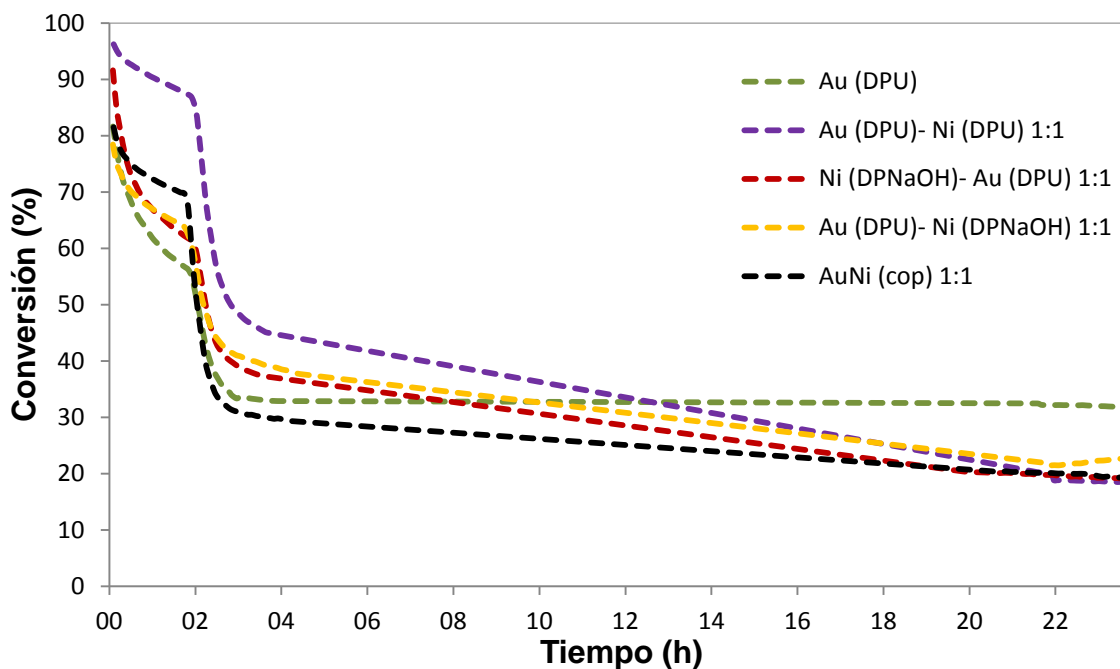


Figura 42. Perfiles de desactivación para el catalizador monometálico de Au y los catalizadores bimetalógicos Au-Ni/TiO₂ sintetizados empleando diferente método y una relación molar Au:Ni de 1:1.

En los perfiles de desactivación que se encuentran en la Figura 42 se observa que todos los catalizadores presentan una desactivación moderada dentro de las primeras dos horas de operación, mientras que en el intervalo de la segunda a la tercera hora la desactivación es más pronunciada y después de este tiempo la disminución de la conversión es menos drástica. Encontrándose una caída de conversión del 50 % para el catalizador Au_{DPU}, del 78 % para el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPU} 1:1, para los catalizadores Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU} 1:1 y Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 del 72 y 56 %, respectivamente, finalmente, del 62 % para el catalizador AuNi_{COP} 1:1. Con estos resultados se aprecia que ningún catalizador bimetalógico resulta ser más estable que el monometálico de Au, el cual, al término de la prueba, presenta una conversión del 32 %.

Los perfiles de desactivación que corresponden a los catalizadores bimetalógicos sintetizados con el mismo método y diferente relación molar Au:Ni que presentaron mayor y menor actividad catalítica, Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 y Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2, respectivamente, se encuentran en la Figura 43. En esta figura también se incluyen los perfiles de los catalizadores Au_{DPU} y Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 con el fin de realizar una comparación.

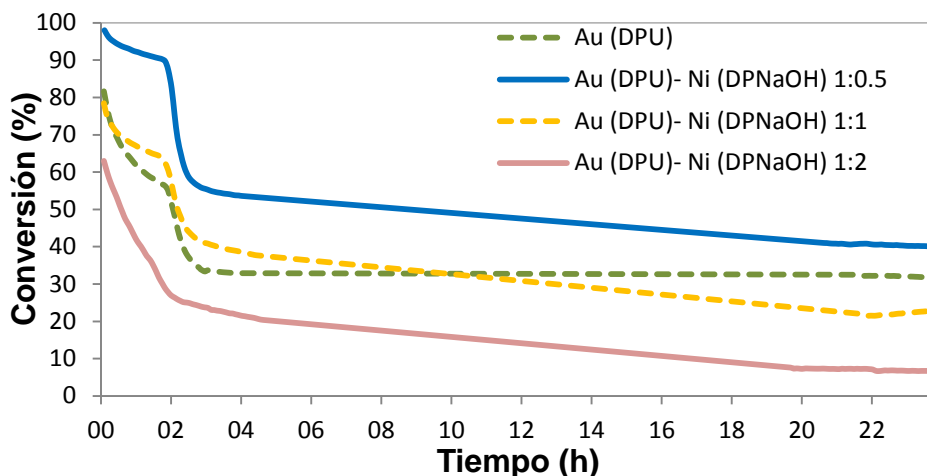


Figura 43. Perfiles de desactivación para el catalizador monometálico de Au y los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO₂ sintetizados mediante el mismo método y diferente relación molar Au:Ni.

En la Figura 43 se puede ver que estos catalizadores presentan un comportamiento semejante al de los materiales descritos anteriormente, es decir, dentro de las primeras dos horas del experimento los catalizadores se desactivan de forma moderada, de la segunda a la tercera hora presentan una desactivación más acelerada y posteriormente, la rapidez de desactivación disminuye. En este caso, el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 presenta una disminución de la conversión del 58 %, mientras que para el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:2 esta disminución es del 56 %, cabe señalar que la caída de conversión para el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:1 es del 56 % y para el catalizador de referencia de Au del 50 %. Por otro lado, la conversión que alcanzan estos materiales al final de la prueba es del 40, 7, 23 y 32 %, respectivamente; por tanto, a pesar de que en el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 la caída de conversión es mayor en comparación con el resto de los catalizadores, éste presenta la conversión más alta al término del experimento, lo que permite decir que es el catalizador más estable.

La desactivación de los catalizadores, posiblemente, se debe al depósito de especies carbonosas en la superficie del catalizador, las cuales provocan el bloqueo de los sitios activos existentes. Dichas especies podrían ser carbonatos o CO fuertemente adsorbido en el catalizador que, por ende, no puede reaccionar fácilmente. ^[126] Por otra parte, la mayor estabilidad que presentan algunas muestras podría ser el resultado de una buena interacción entre los metales, así como de estos con el soporte, en el caso de los catalizadores bimetálicos, mientras que para el catalizador monometálico sería entre el metal y el soporte.

4.10. Reactivación del catalizador

Con el fin de reactivar el catalizador y observar su estabilidad seguido de la reactivación, se trató térmicamente el catalizador Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU} 1:1 a 400 °C en un flujo de H₂ durante 2 h, después de la primera desactivación. En la Figura 44 se observa el comportamiento obtenido para la primera y segunda desactivación.

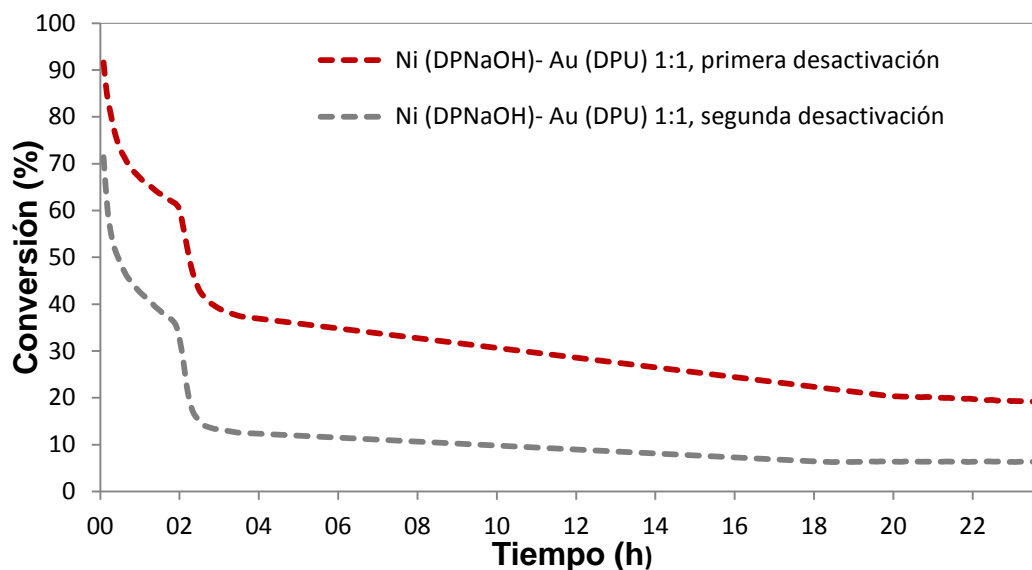


Figura 44. Perfiles de desactivación del catalizador Ni_{DPNaOH}-Au_{DPU} 1:1.

En la Figura 44 se puede ver que los dos perfiles de desactivación presentan un comportamiento semejante, es decir, durante las primeras dos horas la desactivación es moderada, mientras que entre la segunda y tercera hora es más pronunciada y posterior a este tiempo, la disminución de la conversión es menos drástica. No obstante, la caída de conversión para la primera desactivación es mayor que para la segunda, siendo del 72 y 65 %, respectivamente. La desactivación del catalizador después de la reactivación se puede atribuir a que durante la reacción hubo más formación de carbonatos, los cuales se han relacionado con la desactivación de este tipo de catalizadores,^[126] o a que la desactivación no sólo se debe a la adsorción de estas especies en el catalizador.

Por otro lado, también se observa que después de someter el catalizador al tratamiento térmico éste se reactiva; sin embargo, no se logra alcanzar la actividad catalítica que presenta inicialmente, posiblemente, debido a la sinterización de las partículas.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, el método de preparación de los catalizadores, las condiciones del tratamiento térmico y la relación molar entre los metales, para el caso de los catalizadores bimetálicos, son aspectos que determinan las características de éstos. Por un lado, se encontró que el método de preparación, así como la relación molar Au:Ni, influye en la cantidad depositada de los metales. Además, se obtuvo un mayor depósito de Ni cuando se utilizó NaOH como agente precipitante en lugar de urea y cuando se depositó primero el Au y posteriormente el Ni por el método DPS. Con respecto a los catalizadores bimetálicos sintetizados empleando el mismo método y variando la relación molar, se logró un mayor depósito de ambos metales, con respecto al obtenido en los catalizadores de referencia correspondientes, para una relación Au:Ni de 1:1.5.

Cabe mencionar que las condiciones y métodos de síntesis empleados no provocaron un cambio en la estructura del soporte, ya que, como se observó en los resultados de BET, las áreas superficiales específicas de los catalizadores bimetálicos analizados fueron muy cercanas a la del TiO₂.

Por otro lado, las pruebas de actividad catalítica revelaron la importancia del papel que juegan las condiciones del tratamiento térmico, lográndose un mejor desempeño al realizar el tratamiento a 400 °C en una atmósfera de H₂. Asimismo, mostraron que el método de síntesis óptimo para los catalizadores bimetálicos con la misma relación molar Au:Ni fue el DPS que involucró primero el depósito de Ni empleando NaOH y después el depósito de Au con urea, es decir, mediante el cual se sintetizó el catalizador Au_{DPU}-Ni_{DPU-NaOH} 1:1, ya que éste presentó mayor actividad a temperatura ambiente. Es importante mencionar que para esta serie de catalizadores bimetálicos la adición de Ni no fue favorable, debido a que éstos presentaron mayor actividad que las muestras de referencia de Ni pero menor a la que presentó la muestra Au_{DPU}. Por otra parte, para los catalizadores preparados mediante el método DPS con diferente relación molar, la muestra Au_{DPU}-Ni_{DPU-NaOH} 1:0.5 exhibió un mejor comportamiento catalítico que el del catalizador monometálico de Au como resultado de un efecto sinérgico; por tanto, se corroboró que la relación molar entre los metales es un factor importante en el desempeño catalítico de los catalizadores y que la relación molar óptima Au:Ni fue la que correspondía al material Au_{DPU}-Ni_{DPU-NaOH} 1:0.5, siendo el valor teórico de 1:0.5 y experimental de 1:0.3.

Mientras tanto, los resultados de DRX y TEM confirmaron que en todos los catalizadores bimetalicos existía una buena dispersión de las partículas sobre el soporte y que el tamaño de éstas era pequeño, siendo éste de alrededor de 3-4 nm; sin embargo, el tamaño de las partículas no fue un factor crítico en el comportamiento catalítico, así como no lo fue la cantidad de Au y Ni depositado.

Por otra parte, los resultados de TPR y UV-Vis mostraron que existía una interacción entre el Au y el Ni, ya que el pico de reducción que se presentó a menor temperatura en los termogramas de TPR que correspondían a los catalizadores bimetalicos, probablemente se debió tanto a la reducción de Au como parte de la reducción de Ni; mientras que la única banda de absorción que se observó en UV-Vis se localizó entre los máximos de los plasmones de los catalizadores monometalicos de Ni y Au, (~518 y 551 nm, respectivamente), encontrándose alrededor de 531-536 nm en el caso de los catalizadores bimetalicos sintetizados empleando diferente método y manteniendo la relación molar, y entre 525-541 nm para los catalizadores preparados utilizando el mismo método y variando la relación molar, lo que indicó que los metales se encontraban interaccionando. Además, el corrimiento a mayores números de onda que presentó el máximo de la banda de plasmón al aumentar la relación molar Au:Ni de la segunda serie de catalizadores, sugirieron que en éstos se formó una estructura del tipo *core-shell*.

Los espectros de DRIFT indicaron que era posible que se llevara a cabo una reestructuración de las partículas de oro como consecuencia de la adsorción de CO y que la adición de Ni favoreció la formación de sitios Au^{δ-}, así como de nuevos sitios debido a la interacción entre los metales. Resultando ser la fuerza de adsorción de CO en los sitios Au^{δ-} un factor importante en la actividad catalítica de los materiales, ya que una fuerte adsorción en estos sitios pudo haber provocado que la reacción no procediera o lo hiciera de forma más lenta.

Por último, el catalizador más estable fue el Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH} 1:0.5 que mostró una mayor conversión en comparación con el resto de los catalizadores al finalizar el experimento.

Cabe señalar que con la reactivación del catalizador no se logró alcanzar la actividad catalítica que presentó inicialmente; no obstante, la caída de conversión para la primera desactivación fue mayor que para la segunda.

Por lo tanto, la mejora en la actividad y estabilidad del catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{-Ni}_{\text{DPNaOH}} 1:0.5$, con respecto al catalizador Au_{DPU} , hacen que la aplicación práctica de este catalizador bimetalico sea más factible, debido a que es posible llevar a cabo la oxidación de CO con conversiones más altas y a temperaturas más bajas. Como consecuencia, la síntesis de nanocatalizadores bimetalicos representa un área de oportunidad muy importante en el campo de investigación, ya que el desarrollo de este tipo de materiales podría generar grandes beneficios económicos y ambientales.

6. REFERENCIAS

- [1] G. C. Bond, C. Louis y D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, vol. 6, Londres: Imperial College Press, 2006.
- [2] J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, 3ra ed., México: Compañía Editorial Continental, 1986.
- [3] O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 2da ed., México: Reverte, 1986.
- [4] R. Chang, *Química*, 7ma ed., México: McGraw-Hill, 2002.
- [5] S. J. Thomson y G. Webb, *Heterogeneous Catalysis*, J. Willey, 1963.
- [6] I. N. Levine, *Fisicoquímica*, 5ta ed., vol. 2, España: McGraw-Hill, 2004.
- [7] S. Fuentes y G. Díaz, *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, México: La ciencia para todos, 1997.
- [8] B. J. Wood y H. Wise, *J. Catal.*, vol. 5, p. 135, 1966.
- [9] D. Y. Cha y G. Parravano, *J. Catal.*, vol. 18, p. 200, 1970.
- [10] G. C. Bond y P. A. Sermon, *Gold Bull.*, vol. 6, p. 102, 1973.
- [11] J. J. Stephan y V. Ponec, *J. Catal.*, vol. 42, p. 1, 1976.
- [12] G. A. Ozin, H. Huber y D. Mcintosh, *Inorg. Chem.*, vol. 15, p. 2869, 1976.
- [13] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano y N. Yamada, *Chem. Lett.*, vol. 2, p. 405, 1987.
- [14] S. D. Lin, M. Bollinger y M. A. Vannice, *Catal. Lett.*, vol. 17, p. 245, 1993.
- [15] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. Van Veen, M. Muhler, V. Plzak y R. J. Behm, *J. Catal.*, vol. 197, p. 113, 2001.
- [16] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando y M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 91, p. 227, 1995.
- [17] J. C. Fierro y B. C. Gates, *Phys. Chem. B*, vol. 108, p. 16999, 2004.
- [18] J. Guzmán y B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, p. 2672, 2004.
- [19] M. Valden, X. Lai y D. W. Goodman, *Science*, vol. 281, p. 1647, 1998.
- [20] M. Valden, S. Park, X. Lai y D. W. Goodman, *Catal. Lett.*, vol. 56, p. 7, 1998.
- [21] P. Buffet y J. P. Borel, *Phys. Rev. A*, vol. 13, p. 2287, 1976.
- [22] F. Cosandey y T. E. Madey, *Surf. Rev. Lett.*, vol. 8, p. 73, 2001.
- [23] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura y M. Haruta, *Catal. Lett.*, vol. 44, p. 83, 1997.
- [24] A. Ueda y M. Haruta, *Gold Bull.*, vol. 32, p. 3, 1999.
- [25] B. E. Nieuwenhuys, *Adv. Catal.*, vol. 44, p. 259, 1999.
- [26] C. Mihut, C. Descome, D. Duprez y M. D. Amiridis, *J. Catal.*, vol. 212, p. 125, 2002.
- [27] E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorphongpainboon y S. Osuwan, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 183, p. 121, 1999.
- [28] A. Ueda, T. Oshima y M. Haruta, *Appl. Catal. B:Env.*, vol. 12, p. 81, 1997.
- [29] N. W. Cant y P. W. Frederickson, *J. Catal.*, vol. 37, p. 53, 1975.
- [30] M. A. P. Dekkers, 2000.
- [31] B. Dhandapani y S. T. Oyama, *Appl. Catal. B:Env.*, vol. 11, p. 129, 1997.
- [32] W. Liu y M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, vol. 153, p. 304, 1995.
- [33] A. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev y M. V. Abreshev, *Appl.*

- Catal. A:Gen.*, vol. 209, p. 291, 2001.
- [34] M. A. Centeno, M. Paulis, M. Montes y J. A. Odriozola, *Appl. Catal. A:Gen.*, vol. 234, p. 65, 2002.
- [35] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J. L. Blin, L. Gigot y B. L. Su, *Appl. Catal. A:Gen.*, vol. 243, p. 25, 2002.
- [36] A. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev y A. Naydenov, *Gold Bull.*, vol. 31, p. 105, 1998.
- [37] Q. Fu, H. Saltsburg y M. F. Stephanopoulos, *Science*, vol. 301, p. 935, 2003.
- [38] B. S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura y M. Haruta, *Appl. Catal. A*, vol. 215, p. 137, 2001.
- [39] T. Akita, M. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka y M. Haruta, *J. Elec. Microscopy*, vol. 52, p. 119, 2003.
- [40] M. Date, Y. T. Ichihashi, A. Chiorino, F. Boccuzzi y M. Haruta, *Catal. Today*, vol. 72, p. 89, 2002.
- [41] B. Schumacher, V. Plzak, K. Kinne y R. Behm, *J. Catal. Lett.*, vol. 2003, p. 109, 2003.
- [42] C. K. Costello, J. H. Yang, H. Y. Law, Y. Wang, J. N. Lin, L. D. Marcks, M. D. Kung y H. H. Kung, *Appl. Catal. A*, vol. 243, p. 15, 2003.
- [43] R. Zanella y C. Louis, *Catal. Today*, vol. 107, p. 768, 2005.
- [44] P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva y T. Tabakova, *J. Molec. Catal. Chem. A*, vol. 213, p. 235, 2004.
- [45] M. M. Schubert, V. Plzak, J. Garcke y R. J. Behm, *Catal. Today*, vol. 76, p. 143, 2001.
- [46] P. Konova, A. Naydenov, T. Tabakova y D. Mehandjiev, *Catal. Commun.*, vol. 5, p. 537, 2004.
- [47] S. Kielbassa, M. Kinne y R. J. Behm, *Phys. Chem. B.*, vol. 108, p. 19184, 2004.
- [48] «<http://www.nickelinstitute.org/>», [En línea]. [Último acceso: 2012].
- [49] D. F. Shriver, P. W. Atkins y C. H. Langford, *Química Inorgánica*, 2da ed., vol. 2, España: Reverté, 2004.
- [50] Raney y Murray, «Method of Producing Finely Divided Nickel». Patente 1628190, 1927.
- [51] T. V. Choudhary y D. W. Goodman, *J. Catal.*, vol. 192, p. 101, 2000.
- [52] V. R. Choudhary, S. Banerjee y A. M. Rajput, *Appl. Catal. A:Gen.*, vol. 234, p. 259, 2002.
- [53] V. Y. Bychkov, O. V. Krylov y V. N. Korchak, *Kinet. Catal.*, vol. 43(1), p. 86, 2002.
- [54] V. Y. Bychkov, V. N. Korchak, O. V. Krylov, O. S. Morozova y T. I. Khomenko, *Kinet. Catal.*, vol. 42(4), p. 561, 2001.
- [55] V. Y. Bychkov, Y. P. Tyulenin y V. N. Korchak, *Kinet. Catal.*, vol. 44(3), p. 353, 2002.
- [56] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana y C. C. Chusuei, *J. Catal.*, vol. 199, p. 9, 2001.
- [57] M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov y G. G. Kuvshinov, *Appl. Catal. A:Gen.*, vol. 201, p. 61, 2000.
- [58] V. R. Choudhary, S. Banerjee y A. M. Rajput, *J. Catal.*, vol. 198, p. 136, 2001.
- [59] M. Inaba, K. Murata, S. Masahiro, I. Takahara y N. Mimura, *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 77(1), p. 109, 2002.
- [60] S. Takenaka, H. Ogihara y K. Otsuka, *J. Catal.*, vol. 208, p. 54, 2002.
- [61] E. Furimsky, *Appl. Catal. A:Gen.*, vol. 199, p. 147, 2000.
- [62] P. Bodnariuk, B. Coq, G. Ferrat y F. Figueras, *J. Catal.*, vol. 116, p. 459, 1989.
- [63] J. H. Sinfelt, *Advances in Catalysis*, vol. 23, New York: Academic Press, 1973.

- [64] J. S. Campbell y C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 57, p. 809, 1961.
- [65] J. J. Burton y R. L. Garten, *Advanced Materials in Catalysis*, New York: Academic Press, 1977.
- [66] Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov y V. A. Zakharov, *Catalysis by Supported Complexes*, vol. 8, Amsterdam: Elsevier, 1981.
- [67] W. M. H. Sachtler y R. A. Van Santen, *Advances in Catalysis*, vol. 26, New York: Academic Press, 1977.
- [68] L. M. Carballo y H. R. Zea, *Ing. Investig.*, vol. 44, p. 36, 1999.
- [69] C. M. Greenlief, P. J. Berlowitz, D. W. Goodman y J. M. White, *Phys. Chem. B*, vol. 91, p. 6669, 1987.
- [70] W. K. Hall y P. H. Emmett, *Phys. Chem.*, vol. 62, p. 816, 1958.
- [71] W. K. Hall y P. H. Emmett, *Phys. Chem.*, vol. 63, p. 1102, 1959.
- [72] J. A. Anderson y M. Fernández, *Supported Metals in Catalysis*, vol. 5, Singapore: Imperial College Press, 2005.
- [73] C. H. F. Peden y D. W. Goodman, *J. Catal.*, vol. 104, p. 347, 1987.
- [74] F. H. Dautzenberg, J. N. Helle, P. Biloen y W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, vol. 63, p. 119, 1980.
- [75] J. L. Carter, G. B. McVicker, J. Weissman, W. S. Kmak y J. H. Sinfelt, *Appl. Catal.*, vol. 3, p. 327, 1982.
- [76] Y. G. Chushak y L. S. Bartell, *Phys. Chem. B*, vol. 107, p. 3747, 2003.
- [77] J. M. Tomas, R. Raja, B. F. G. Jonson, S. Hermans, M. D. Jones y T. Khimyak, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, p. 1563, 2003.
- [78] P. Mulvaney, *Langmuir*, vol. 12, p. 788, 1996.
- [79] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, I. O. Volkov, M. G. Ezernitskaya, P. Valetsky, M. Matveeva y E. M. Sulma, *J. Catal.*, vol. 196, p. 302, 2000.
- [80] L. D. L. Pereira, «Síntesis de nanopartículas bimetálicas basadas en oro como catalizadores de oxidación de CO,» Estado de México, 2007.
- [81] T. Yang, L. Zhang, X. Li y D. Xia, *J. Alloys Compd.*, vol. 492, p. 83, 2008.
- [82] A. Venugopal, J. Aluha y M. S. Scurrrell, *Catal. Lett.*, vol. 90, p. 1, 2003.
- [83] M. A. Keane, S. Gómez, F. Cárdenas y W. Shen, *ChemCatChem*, vol. 1, p. 270, 2009.
- [84] S. A. Nikolaev, V. V. Smirnov, A. Y. Vasil'kov y V. L. Podshibikhin, *Kinet. Catal.*, vol. 51, p. 375, 2010.
- [85] B. D. Chandler, C. G. Long, J. D. Gilbertson, C. J. Pursell, G. Vijayaraghavan y K. J. Stevenson, *Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 11498, 2010.
- [86] S. D. Lin y M. A. Vannice, *Catal. Lett.*, vol. 10, p. 47, 1991.
- [87] Z. M. Liu y M. A. Vannice, *Catal. Lett.*, vol. 43, p. 51, 1997.
- [88] M. Haruta, *Catal. Today*, vol. 36, p. 153, 1997.
- [89] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. Henry y C. Louis, *J. Catal.*, vol. 222, p. 357, 2004.
- [90] R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, V. A. Basiuk y J. M. Saniger, *Phys. Chem. B*, vol. 110, p. 8559, 2006.
- [91] A. M. Venezia, G. Pantaleo, A. Longo, G. Di Carlo, M. P. Casaletto, F. L. Liotta y G. Deganello, *Phys. Chem. B*, vol. 109, p. 2821, 2005.
- [92] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet y B. Delmon, *J. Catal.*, vol. 144, p. 175, 1993.

- [93] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura y M. Haruta, *Photochem. Photobiol. A:Gen.*, vol. 89, p. 177, 1999.
- [94] M. Campanati, G. Fornasari y A. Vaccari, *Catal. Today*, vol. 77, p. 299, 2003.
- [95] R. Zanella, L. Delannoy y C. Louis, *Appl. Catal. A:Gen.*, vol. 291, p. 62, 2005.
- [96] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry y C. Louis, *Phys. Chem. B.*, vol. 106, p. 7634, 2002.
- [97] F. Cárdenas, S. Gómez, C. J. Baddeley y M. A. Keane, *Appl. Catal. A:Gen.*, vol. 387, p. 155, 2010.
- [98] A. Sandoval, «Catalizadores bimetalicos Au-M (M=Cu, Ag e Ir) soportados en TiO₂ y CeO₂; evaluados en la reacción de desplazamiento de gas de agua,» México D.F., 2009.
- [99] H. Klimev, K. Fajerweg, K. Chakarova, L. Delannoy, C. Louis y K. Hadjiivanov, *J. Mater. Sci.*, vol. 42, p. 3299, 2007.
- [100] V. A. Bondzie, S. C. Parker y C. T. Campbell, *Catal. Lett.*, vol. 63, p. 143, 1999.
- [101] H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura y Y. Iwasawa, *J. Catal.*, vol. 185, p. 252, 1999.
- [102] M. A. Bollinger y M. A. Vannice, *Appl. Catal. B*, vol. 8, p. 417, 1996.
- [103] J. D. Grundwaldt y A. Baiker, *Phys. Chem.*, vol. 144, p. 1002, 1999.
- [104] A. K. Tripathi, V. S. Kamble y N. M. Grupta, *J. Catal.*, vol. 187, p. 332, 1999.
- [105] M. Haruta, *Faraday Discuss.*, vol. 152, p. 11, 2011.
- [106] C. E. Lomelí, «Caracterización de catalizadores gastados del proceso de hidrotratamiento de crudos pesados,» México, D. F., 2007.
- [107] I. Moreno, «Nanocatalizadores de Au-Ni para la oxidación de CO,» México, D. F., 2011.
- [108] P. L. De Lucio, «Síntesis de nanopartículas bimetalicas basadas en oro como catalizadores de oxidación de CO,» Edo. de México, 2008.
- [109] M. J. Yacamán y J. R. Gasga, *Microscopía Electrónica, Una visión del microcosmos*, 1ra ed., México: CONACYT, 1998.
- [110] M. Grágeda y S. Montesinos, «Aplicaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu-10 Al».
- [111] N. F. Brennan, *UV/VIS Spectroscopy*, University of Pretoria, 2006.
- [112] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zho y G. C. Schatz, *Phys. Chem. B*, vol. 107, p. 668, 2003.
- [113] C. Bidet, A. Badri y J. C. Lavalley, *Phys. Chem.*, vol. 98, p. 6392, 1994.
- [114] S. Link y M. A. El-Sayed, *Phys. Chem. B*, vol. 103, p. 4212, 1999.
- [115] M. Maaza, O. Nemraoui, C. Sella y A. C. Beye, *Gold. Bull.*, vol. 38, p. 100, 2005.
- [116] H. Xu y M. Kall, *Sensor. Actuat. B*, vol. 87, p. 244, 2002.
- [117] J. McMurry, *Química Orgánica*, 5ta ed., USA: Brooks/Cole, 2000.
- [118] «<http://www.ehu.es/imacris/PIE06/>,» [En línea]. [Último acceso: 2012].
- [119] I. Kirm, «Nuevas rutas más respetuosas con el medio ambiente para la síntesis de 2-feniletanol y óxido de estireno,» Terragona, 2005.
- [120] N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones y B. D. Mc Nichol, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 24, p. 233, 1982.
- [121] C. H. Zhang, H. J. Wan, Y. Yang, H. W. Xiang y Y. W. Li, *Catal. Commun.*, vol. 7, p. 733, 2006.
- [122] M. Mihaylov, K. Chakarova y K. Hadjiivanov, *J. Catal.*, vol. 228, p. 273, 2004.
- [123] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M. A. Centeno y K. Hadjiivanov, *Phys. Chem. C*, vol.

115, p. 21273, 2011.

- [124] E. Roze, P. Gravejat, E. Quinet, J. L. Rousset y D. Bianchi, *Phys. Chem. C*, vol. 113 (3), p. 1037, 2009.
- [125] K. I. Hadjiivanov y G. N. Vayssilov, «Characterization of Oxide Surfaces and Zeolites by Carbon Monoxide as an IR Probe Molecule,» *Adv. Catal.*, Bulgaria, 2002.
- [126] J. Jansson, *J. Catal.*, vol. 194, p. 55, 2000.

7. ANEXOS

A. Cálculos para la preparación de catalizadores monometálicos

La cantidad de sal precursora empleada y el volumen de agua utilizado en la preparación de los catalizadores monometálicos (Ni_{DPNaOH} , Ni_{DPU} y Au_{DPU}) mediante el método DPU y DP NaOH, con una carga teórica de 4 % p/p del metal correspondiente y una concentración de las soluciones de las sales precursoras de 4.2×10^{-3} M, se calculó mediante las siguientes ecuaciones.

$$m_{metal} = \frac{(X)(m_{TiO_2})}{(1-X)} \quad \text{Ec. A1}$$

$$m_{precursor} = m_{metal} \left(\frac{PM_{precursor}}{PM_{metal}} \right) \quad \text{Ec. A2}$$

$$V_{H_2O} = \frac{m_{precursor}}{(PM_{precursor})(C_{precursor})} \quad \text{Ec. A3}$$

Donde:

m_{metal} es la masa del metal, (g).

X es la fracción en peso del metal.

m_{TiO_2} es la cantidad de TiO_2 empleada en la preparación, (g).

$m_{precursor}$ es la masa de la sal precursora del metal, (g).

$PM_{precursor}$ es el peso molecular de la sal precursora del metal, (g/mol).

PM_{metal} es el peso molecular del metal, (g/mol).

V_{H_2O} es el volumen de agua necesario para la solución, (L).

$C_{precursor}$ es la concentración de la sal precursora del metal, (mol/L).

Cuando el metal se depositó empleando el método DPU, la cantidad de urea necesaria para realizar el depósito, se calculó con la siguiente ecuación.

$$m_{urea} = \frac{(m_{precursor})(A)(PM_{urea})}{PM_{precursor}} \quad \text{Ec. A4}$$

Donde:

m_{urea} es la cantidad que se requiere de urea para depositar el metal, (g).

$m_{precursor}$ es la masa de la sal precursora del metal, (g).

A es el número de moles de urea por cada mol de metal (relación molar).

PM_{urea} es el peso molecular de la urea, (g/mol).

$PM_{precursor}$ es el peso molecular de la sal precursora del metal, (g/mol).

B. Cálculos para la preparación de catalizadores bimetalicos de Au y Ni con relación molar 1:1

En todos los catalizadores bimetalicos sintetizados por el método DPS se mantuvo constante la carga teórica de oro (4 % p/p), para determinar la cantidad requerida de oro y níquel, así como la cantidad de agua necesaria para preparar las soluciones de las sales precursoras a una concentración de 4.2×10^{-3} M, se siguió el procedimiento descrito a continuación.

I.- En el caso de los catalizadores $Au_{DPU}-Ni_{DPU}$ y $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$, en los que inicialmente se depositó el Ni, primero se determinó la cantidad de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ requerida para que la carga teórica de Au en el catalizador fuera la que se indicó anteriormente. El cálculo se realizó para 1 g de soporte, ya que ésta fue la cantidad de Ni/TiO_2 que se utilizó como soporte para depositar el Au. Las ecuaciones que se emplearon para hacer dicho cálculo son las siguientes.

$$m_{Au} = \frac{(X)(m_{soporte})}{(1-X)} \quad \text{Ec. B1}$$

$$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = m_{Au} \left(\frac{PM_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{PM_{Au}} \right) \quad \text{Ec. B2}$$

Donde:

m_{Au} es la masa de oro , (g).

X es la fracción en peso de oro.

$m_{soporte}$ es la cantidad de Ni/TiO_2 empleada para depositar el oro, (g).

$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$ es la masa de la sal precursora de oro, (g).

$PM_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}$ es el peso molecular de la sal precursora de oro, (g/mol).

PM_{Au} es el peso molecular de oro, (g/mol).

Con el fin de determinar el volumen de agua necesario para tener una concentración 4.2×10^{-3} M de la solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se empleó la ecuación A3 del Anexo A.

II.- Para determinar la cantidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ requerida para realizar el depósito de Ni, se realizaron los cálculos considerando que la relación molar Au:Ni era 1:1, por consiguiente:

$$N_{\text{Au}} = N_{\text{Ni}} \quad \text{Ec. B3}$$

Donde N_{Au} y N_{Ni} es el número de moles de Au y Ni, respectivamente.

Por lo tanto, para conocer la cantidad necesaria de la sal precursora para depositar el níquel, se empleó la siguiente ecuación.

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = (N_{\text{Ni}})(PM_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}) \quad \text{Ec. B4}$$

Donde:

$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ es la masa de la sal precursora de níquel, (g).

N_{Ni} es el número de moles de Ni, (mol).

$PM_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ es el peso molecular de la sal precursora de níquel, (g/mol).

La cantidad de la sal precursora de níquel obtenida con la ecuación B4 corresponde a 1 g de soporte y debido a que inicialmente el níquel se depositó en 1.8 g de TiO_2 , se calculó la cantidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que correspondía a dicha cantidad de TiO_2 mediante la siguiente ecuación.

$$(m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}})_{1.8 \text{ g de TiO}_2} = \frac{(1.8 \text{ g})(m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}})}{1 \text{ g}} \quad \text{Ec. B5}$$

Donde:

$(m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O})_{1.8 \text{ g de } TiO_2}$ es la masa de la sal precursora de níquel que corresponde a 1.8 g de TiO_2 , (g).

$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$ es la masa de la sal precursora de níquel que corresponde a 1 g de soporte, (g).

El volumen de agua necesario para tener una concentración 4.2×10^{-3} M de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ se calculó con la ecuación A3 del Anexo A, en este caso $m_{precursor}$ corresponde a $(m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O})_{1.8 \text{ g de } TiO_2}$.

Por otro lado, para realizar el cálculo de la cantidad requerida de las sales precursoras así como del volumen de agua para sintetizar el catalizador en el que primero se depositó el Au (Ni_{DPNaOH} - Au_{DPU}), se empleó la misma base de cálculo, sólo que en este caso el oro se depositó en 1.8 g de TiO_2 .

Con el objetivo de determinar la cantidad de Au necesaria, se utilizó la siguiente ecuación.

$$m_{Au} = \frac{(X)(m_{TiO_2})}{(1-X)} \quad \text{Ec. B6}$$

Donde:

m_{Au} es la masa de oro, (g).

X es la fracción en peso de oro.

m_{TiO_2} es la cantidad de TiO_2 empleada para depositar el oro, (g).

Para calcular la cantidad de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ se utilizó la ecuación B2, mientras que el volumen de agua necesario para tener una concentración 4.2×10^{-3} M de la solución de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, se determinó usando la ecuación A3 del Anexo A.

Mediante la ecuación B3 y B4 se obtuvo la cantidad requerida de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ correspondiente a 1.8 g de soporte y debido a que se utilizó 1 g de Au/TiO_2 para depositar el Ni se hizo el ajuste con una ecuación semejante a la ecuación B6, siendo ésta la siguiente ecuación.

$$\left(m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)_{1 \text{ g de soporte}} = \frac{(1 \text{ g}) (m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}})}{1.8 \text{ g}} \quad \text{Ec. B7}$$

Donde:

$\left(m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)_{1 \text{ g de soporte}}$ es la masa de la sal precursora de níquel que corresponde a 1 g de soporte, (g).

$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ es la masa de la sal precursora de níquel que corresponde a 1.8 g de TiO_2 y que se obtuvo con la ecuación B4, (g).

Finalmente, el volumen de agua necesario para preparar la solución 4.2×10^{-3} M se determinó con la ecuación A3 del Anexo A, en donde $m_{\text{precursor}}$ corresponde a $\left(m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)_{1 \text{ g de soporte}}$.

Cabe mencionar que cuando el metal (Au ó Ni) se depositó por el método DPU empleando una relación molar urea:metal de 100:1, la cantidad requerida de urea se calculó con la ecuación A4 del Anexo A.

Para el catalizador que se preparó por co-precipitación (AuNi_{COP}) se realizaron los siguientes cálculos.

Primero se determinó la cantidad requerida de Au para que su carga teórica en el catalizador fuera de 4 % p/p. El cálculo se hizo para 1.5 g de TiO_2 usando las ecuaciones B2 y B6.

Posteriormente, se determinó la cantidad requerida de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ empleando las ecuaciones B3 y B4, debido a que como se mencionó anteriormente en este catalizador la relación molar Au:Ni también fue 1:1.

Para determinar el volumen de agua necesario para que la concentración de la solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fuera $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$, se utilizó la ecuación A3 del Anexo A. Mientras que la cantidad de urea se calculó empleando una relación molar urea: Au de 100:1, mediante la ecuación A4 del Anexo A.

C. Cálculos para la preparación de catalizadores bimetálicos de Au y Ni con variación en la relación molar

Debido a que estos catalizadores se prepararon por el método mediante el cual se sintetizó el catalizador $Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$, es decir, DPS; depositando primero el Ni por DP NaOH y posteriormente el Au por DPU, los cálculos que se realizaron para determinar la cantidad necesaria de las sales precursoras y el volumen de agua, son semejantes a los que se realizaron para sintetizar los catalizadores bimetálicos con relación molar 1:1.

Se sintetizaron catalizadores con relaciones molares 1:0.25 ($Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.25), 1:0.5 ($Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:0.5), 1:1.5 ($Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:1.5) y 1:2 ($Au_{DPU}-Ni_{DPNaOH}$ 1:2). En todos los catalizadores la carga teórica de Au fue 4 % p/p y la concentración de las soluciones de las sales precursoras utilizadas fue 4.2×10^{-3} M, mientras que la de urea fue 0.42 M y la de NaOH 0.5 M.

En primer lugar se calculó la cantidad de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ necesaria para que la carga teórica de Au en el catalizador fuera la mencionada anteriormente. El cálculo se realizó para 2 g de soporte, debido a que ésta fue la cantidad de Ni/TiO₂ que se utilizó como soporte para depositar el Au. Este cálculo se efectuó empleando las ecuaciones B1 y B2 del Anexo B.

Además, se determinó el volumen de agua necesario para que la concentración de la solución de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ fuera 4.2×10^{-3} M, utilizando la ecuación A3 del Anexo A. La cantidad de urea requerida se calculó empleando una relación molar urea:Au de 100:1, mediante la ecuación A4 del Anexo A.

Posteriormente, se realizaron cálculos para conocer la cantidad de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ requerida para realizar el depósito de Ni, a partir de la correspondiente relación molar Au:Ni. Por ejemplo, para una relación molar Au:Ni de 1:0.25, se empleó la siguiente ecuación.

$$N_{Ni} = (N_{Au})(0.25) \quad \text{Ec. C1}$$

Donde N_{Au} y N_{Ni} es el número de moles de Au y Ni, respectivamente.

Subsecuentemente, para conocer la cantidad necesaria de la sal precursora para depositar el Ni, se empleó la ecuación B4 del Anexo B. La cantidad de la sal precursora del níquel obtenida con esta ecuación corresponde a 2 g de soporte y ya que inicialmente el níquel se depositó en 2.5 g de TiO₂, se calculó la cantidad de Ni(NO₃)₂·6H₂O que correspondía a dicha cantidad de TiO₂ mediante la siguiente ecuación.

$$\left(m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}\right)_{2.5.g \text{ de soporte}} = \frac{(2.5 \text{ g}) (m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O})}{2g} \quad \text{Ec. C2}$$

Donde:

$\left(m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}\right)_{2.5.g \text{ de soporte}}$ es la masa de la sal precursora del níquel que corresponde a 2.5 g de TiO₂, (g).

$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$ es la masa de la sal precursora del níquel que corresponde a 2 g de TiO₂ y que se obtuvo con la ecuación B4, (g).

Por último, el volumen de agua necesario para tener una concentración de 4.2x10⁻³ M de Ni(NO₃)₂·6H₂O se calculó con la ecuación 3A del Anexo A, en donde $m_{precursor}$ corresponde a $\left(m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}\right)_{2.5.g \text{ de soporte}}$.

D. Cálculos para la conversión de CO

Para calcular la conversión de CO tanto en las pruebas de actividad catalítica como en las de desactivación, se utilizó la siguiente ecuación.

$$X_A = \frac{1 - (C_A/C_{A0})}{1 + \varepsilon(C_A/C_{A0})} \quad \text{Ec. D1}$$

Donde:

X_A es la conversión de CO a una temperatura determinada.

ε es el factor de expansión.

C_A son los conteos de CO registrados a una temperatura determinada.

C_{A0} son los conteos iniciales de CO registrados con el by-pass activado.

E. Cálculos para el tamaño promedio de las partículas y la desviación estándar

A partir de las imágenes de TEM, el tamaño promedio y la desviación estándar de las partículas de cada catalizador se calcularon mediante las siguientes ecuaciones.

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad \text{Ec. E1}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{\sum n_i}} \quad \text{Ec. E2}$$

Donde:

\bar{d} es el diámetro promedio de las partículas, (nm).

n_i es el número de partículas con diámetro d_i .

d_i es el diámetro de cada partícula (nm).

σ es la desviación estándar, (nm).

F. Cálculos para el consumo de H₂ teórico determinado a partir del contenido de Au y Ni de acuerdo al análisis elemental

I.- Consumo de H₂ de los catalizadores monometálicos Ni_{DPNaOH}, Ni_{DPU} y Au_{DPU}.

A partir del % en peso obtenido de análisis elemental se determinó la cantidad de moles teórica presente de cada metal en los catalizadores correspondientes. Para ello se usó la siguiente ecuación.

$$N_{metal} = \frac{(m_{muestra})(\% p/p_{metal})}{(100)(PM_{metal})} \quad \text{Ec. F1}$$

Donde:

N_{metal} es el número de moles de Au o Ni, (mol).

$m_{muestra}$ es la cantidad de muestra utilizada para realizar la prueba de TPR y corresponde a 0.05 g, (g).

$\% p/p_{metal}$ es el % p/p de Au o Ni obtenido de análisis elemental (ver sección 4.1).

PM_{metal} es el peso molecular de Au o Ni, (g/mol).

Después de conocer la cantidad de moles de Au o Ni se procedió a calcular la cantidad de H₂ teórico necesaria para que ocurriera una reducción total de los metales, esto se hizo mediante la siguiente ecuación y haciendo uso de la relación estequiométrica entre el H₂ y el metal correspondiente.

$$N_{H_2} = (N_{metal})(R_{H_2/metal}) \quad \text{Ec. F2}$$

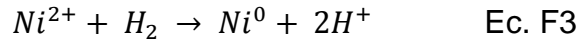
Donde:

N_{H_2} es la cantidad de moles de H₂ requerida para obtener la reducción completa de oro o níquel, (mol).

N_{metal} es el número de moles de Au o Ni, (mol).

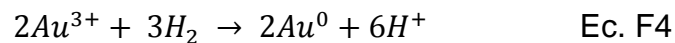
$R_{H_2/metal}$ es la relación estequiométrica entre el H_2 y el Ni u Au para lograr la reducción de los metales de acuerdo a las ecuaciones F3 y F4, respectivamente.

Para el caso del Ni depositado tanto por DP NaOH como por DPU se empleó la siguiente ecuación química.



Cabe mencionar que se utilizó la ecuación F3 debido a que se espera que el estado de oxidación del Ni después de realizar el depósito sea 2+, ya que en el precursor de este metal ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) éste es el estado de oxidación del níquel, lo cual se corroboró por los resultados de TPR (sección 4.5).

Por otro lado, se sabe que al depositarse el Au en la superficie del soporte éste se encuentra con un estado de oxidación 3+, por tanto, se utilizó la siguiente ecuación química.



II.- Consumo de H_2 de los catalizadores bimetálicos sintetizados variando el método y manteniendo la relación molar Au:Ni, así como de los catalizadores preparados mediante el mismo método y diferente relación molar.

En este caso se realizaron cálculos para determinar la cantidad de H_2 teórica necesaria para que ocurriera la reducción de Ni y de Au, de forma independiente, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Finalmente, para conocer la cantidad de H_2 teórica total requerida para llevar a cabo la reducción de los dos metales se empleó la siguiente ecuación.

$$N_{H_2 total} = N_{H_2 para el Au} + N_{H_2 para el Ni} \quad \text{Ec. F5}$$

Donde:

$N_{H_2 total}$ es la cantidad de moles de H_2 requerida para lograr la reducción completa de oro y níquel, (mol).

$N_{H_2 para el Au}$ es la cantidad de moles de H_2 necesaria para llevar a cabo la reducción completa de oro, (mol).

$N_{H_2 para el Ni}$ es la cantidad de moles de H_2 necesaria para conseguir la reducción total de níquel, (mol).