



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS BIMETÁLICAS Au-Pd Y SU
EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO”**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
FÍS. LINDA GIOVANA ESMERALDA TAJONAR BARAJAS

TUTOR PRINCIPAL
DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

COMITÉ TUTOR
DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., ENERO DE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatorias

A mi familia, en especial a mis padres Virginia y Juan, porque siempre me han brindado su apoyo, por el amor incondicional y por confiar en mi. Este logro también es suyo, los quiero mucho.

A los mejores hermanos que me pudieron tocar:

Aketzali, porque esta etapa no sería la misma sin todo lo que hemos vivido. Gracias enormes por estar en todo momento, enseñarme tanto y ser un gran apoyo.

Aldo, porque la diversión es parte importante de la vida y tu sabes como brindar alegría. Por las discusiones intelectuales mientras las horas se esfuman, gracias por saber escuchar.

Perla, porque siempre me alientas a lograr mis metas y tienes las palabras adecuadas. Al ser el tipo de personas que siempre dan lo mejor de si eres un gran ejemplo.

A mi sobrino Jared porque como la luz, iluminas los lugares en donde te encuentras, contigo la felicidad no tiene límite.

A mi tía Lily, porque sin lugar a dudas has sido parte importante en mi vida. Gracias por todo tu apoyo y comprensión.

A Yahir, mi estrella fugaz.[†]

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por tantas oportunidades que me ha ofrecido. Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, al CCADET y al IIM por permitirme desarrollar mis estudios de maestría así como mi proyecto de tesis.

A mi tutor principal, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por su apoyo y por dedicar tiempo a mi formación académica. Le agradezco por ampliar mis horizontes en el mundo de la investigación científica.

A los miembros de mi comité tutor: Dr. José Manuel Saniger Blesa y Dra. Elizabeth Chavira Martínez, por su apoyo durante la maestría.

A los miembros del jurado: Dra. Lioudmila Fomina, Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, Dra. Julia Aguilar Pliego y Dra. Nancy Coromoto Martín Guaregua, por sus comentarios para enriquecer y mejorar esta tesis y también por su disposición.

A Viry, por el gran apoyo en la realización de este proyecto; por su tiempo compartido, consejos y asesoramiento en el laboratorio.

Al Dr. Alberto Sandoval, por su apoyo durante la realización de este proyecto.

A todas las personas del grupo de materiales y nanotecnología del CCADET con quienes me tocó compartir el laboratorio. Una parte muy valiosa fue la convivencia con ustedes dentro y fuera de las instalaciones.

También quiero agradecer a los profesores con quienes tomé clases en la maestría, de los que tuve la oportunidad de aprender enormemente. Gracias por su disposición, dedicación y entusiasmo para transmitir el conocimiento.

A mis amigos y colegas físicos, Toño, Athziri, Arturo, Marisol, Oliver, Alejandro, Norberto, Lalo, Gaby, Paco; es una fortuna contar con su apoyo pero sobre todo tenerlos como amigos.

A mis amigos Javier, Elizabeth, Mauro y Karen; por todas las horas de estudio y las arduas discusiones que nos enriquecieron durante esta etapa. Por todas las vivencias y diversión.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

A los proyectos que financiaron la investigación:

- CONACyT - Atención a Problemas Nacionales, No. 1216, “Nanocatalizadores para el control de la contaminación en ambientes cerrados”.
- DGAPA-PAPIIT IN105416.

Con especial gratitud y afecto a los técnicos académicos:

M. en C. Adriana Tejeda Cruz del Laboratorio de Difracción de Rayos X del IIM de la UNAM, por el análisis mediante difracción de rayos X.

M. en C. Selene R. Islas Sánchez del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del CCADET de la UNAM, por la capacitación y su apoyo para la obtención de los espectros mediante IR y UV-Visible. Por el tiempo dedicado a la discusión y por la confianza, gracias.

M. en C. Viridiana Marurano Rojas del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del CCADET de la UNAM, por la capacitación y apoyo en el uso de los equipos del laboratorio.

A todos los que formaron parte para la realización de este trabajo, directa o indirectamente.

Índice general

Resumen	VII
Introducción	IX
1. Catálisis	1
1.1. Preliminares	1
1.1.1. Catálisis	1
1.1.2. Método de síntesis de catalizadores y su influencia	6
1.2. Catalizadores de paladio	8
1.3. Catalizadores de oro	9
1.4. Catalizadores bimetálicos	11
1.4.1. Catalizadores Au-Pd	13
1.5. Monóxido de carbono y reacción de oxidación	15
Objetivos	19
Hipótesis	21
2. Desarrollo experimental	23
2.1. Síntesis de catalizadores	23
2.1.1. Catalizadores monometálicos	23
2.1.2. Catalizadores bimetálicos	24
2.2. Activación de catalizadores	25
2.3. Pruebas catalíticas en oxidación de CO	26
2.4. Pruebas de desactivación	27
2.5. Caracterización	27
2.5.1. Análisis químico elemental	27
2.5.2. Reducción con temperatura Programada (TPR)	28
2.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	29
2.5.4. Difracción de Rayos X	30
2.5.5. Espectroscopia UV-Visible	32
2.5.6. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS)	33

3. Resultados y discusión	37
3.1. Análisis químico elemental	37
3.2. Propiedades catalíticas	39
3.3. Pruebas de desactivación	42
3.4. TPR	45
3.5. Propiedades estructurales	47
3.5.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	47
3.5.2. Difracción de Rayos X	51
3.6. Espectroscopia UV-Visible	52
3.7. DRIFTS	60
Conclusiones	77
Anexos	79
Anexo 1	81
Anexo 2	83
Anexo 3	87
Bibliografía	91

Resumen

En esta tesis se presenta el estudio realizado a catalizadores bimetalicos de oro-paladio soportados en TiO_2 , los cuales fueron evaluados en la reacción de oxidación de monóxido de carbono.

Los catalizadores se sintetizaron por el método de depósito-precipitación con urea (DPU) y después se activaron mediante un tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en un flujo de hidrógeno. Se varió el orden en el cual fueron depositados los metales, para determinar su influencia en la interacción de los dos metales y sobre la actividad catalítica para esta reacción, por lo que se siguieron tres metodologías; razón por la cual, se prepararon los catalizadores por medio de co-depósito y depósito-secuencial, mismo que, hasta donde la autora tiene conocimiento, no se ha reportado en la literatura. Asimismo, se analizó una serie de catalizadores en los que se realizaron variaciones en la relación atómica de los metales. En todos los casos la cantidad de oro se mantuvo constante en 3% en peso.

La caracterización se realizó mediante las técnicas de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS), reducción con temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de transmisión en modo de contraste Z (TEM), difracción de rayos X, espectroscopia UV-Visible, y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS).

La formación de nanopartículas bimetalicas y la interacción de los metales se confirmaron con las técnicas empleadas para su caracterización. El TEM (contraste Z) mostró que el tamaño de partícula es menor a 4 nm en los catalizadores. Mientras que los resultados de DRIFTS con adsorción de CO, mostraron que en todos los catalizadores bimetalicos se tiene dímeros de paladio, así como átomos de paladio y oro en la superficie, revelando la formación de partículas bimetalicas. Adicionalmente, se observó que la composición superficial puede cambiar en condiciones de reacción debido a migración del paladio hacia la superficie de las partículas ocasionando que se bloqueen los sitios activos del oro.

No se observó una correlación con la relación atómica debido a que la cantidad de paladio depositado no fue la esperada teóricamente. Es por esta razón que el método

de depósito-precipitación con urea no resultó adecuado para preparar catalizadores con paladio.

Las pruebas catalíticas mostraron que la actividad es mejor con el catalizador en el cual se depositó primero paladio y después el oro (Au – Pd/TiO₂), mientras que el catalizador menos activo es el sintetizado por co-depósito. Sin embargo, sí se observan efectos sinérgicos en los catalizadores bimetálicos por la interacción de los dos metales, debido a que exhiben mayor actividad a la de sus contrapartes monometálico de oro y paladio. Todos los catalizadores bimetálicos presentan mejor estabilidad que el monometálico de oro en la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas.

Introducción

La resolución del ojo humano es aproximadamente de 1 mm lo cual limita en cierta medida nuestra percepción del mundo; sin embargo, el hombre siempre ha sentido curiosidad por entender los fenómenos que ocurren a escalas dimensionales menores, es así como se ha desarrollado la nanociencia la cual ha abierto un nuevo mundo de posibilidades tanto en investigación básica como aplicada conocida como nanotecnología.

El estudio de materiales nanoestructurados ha permitido el entendimiento de sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas entre otras, de tal forma que los fenómenos son descritos más específicamente; por ello la nanotecnología se ha convertido en algo cotidiano en la vida del ser humano. Por sus propiedades físico-químicas las nanopartículas o nanoestructuras pueden tener aplicación dentro de la ciencia de materiales por ejemplo en catálisis.

En 1935 Berzelius acuñando la palabra catálisis, fue el primero en mencionar el fenómeno aunque sin darle una explicación; posteriormente Mitscherlich introduce el término catálisis de contacto. Sin embargo, es hasta 1895 que “Ostwald define la catálisis como la aceleración de una reacción química por sustancias externas que no se consumen” [1]. Desde entonces se han realizado diversas investigaciones en el tema, se sabe por ejemplo que agentes biológicos tales como las enzimas son catalizadores naturales; también se ha encontrado que algunos compuestos químicos inorgánicos pueden actuar como catalizadores sintéticos entre los que se tienen metales, óxidos, sulfuros y ácidos sólidos.

Se ha visto que la actividad catalítica en general depende de diversos factores como el soporte utilizado, método de síntesis y tamaño de partícula. Por esto último los materiales nanométricos son importantes en catálisis.

Por ejemplo, a finales de los 80's aparecieron trabajos publicados por Haruta y colaboradores en donde se mencionaba que el oro en tamaño nanométrico soportado en algún óxido metálico funcionaba como catalizador, en particular para la reacción de oxidación de monóxido de carbono incluso a temperaturas menores que la temperatura ambiente.

Nótese que la oxidación de CO ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) requiere de un tiempo largo para que se lleve a cabo por lo que el uso de catalizadores para acelerar la reacción puede ser un camino más eficiente. Además de lo anterior, vale la pena mencionar que el monóxido de carbono resulta ser venenoso para los seres humanos ya que las moléculas se unen al hierro de la hemoglobina de la sangre lo cual impide el transporte de O_2 ; por lo que se puede provocar la muerte por envenenamiento al ser respirado.

Los trabajos de Haruta, dieron pauta a que se realizaran varias investigaciones teniendo oro como agente activo de la catálisis; sin embargo, el oro -como otros metales- tiende a sinterizar por lo cual no es muy estable, esto representa un problema para la actividad catalítica al cambiarse el tamaño de partícula. Dentro de las posibles soluciones que se han propuesto para evitar este cambio en la actividad se encuentra el añadir otro metal de tal forma que se proporcione una mayor estabilidad al catalizador produciendo así los catalizadores bimetalicos.

En este trabajo se utilizó oro y paladio como segundo metal para sintetizar un catalizador bimetalico soportado en óxido de titanio. Se observa la influencia de la síntesis en la actividad catalítica para la reacción de oxidación de monóxido de carbono y se estudia la composición superficial del catalizador para relacionarla con la actividad catalítica.

La tesis se estructura de la siguiente forma: en el capítulo uno se hace una descripción del fenómeno de catálisis, también se mencionan características de los catalizadores monometalicos de paladio y oro así como algunos aspectos del catalizador de oro-paladio. En el segundo capítulo se expone la parte experimental del trabajo, se describe el método utilizado tanto para la síntesis de los catalizadores como para su caracterización. El tercer capítulo corresponde a la parte central del trabajo, en él se presentan los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas y de la caracterización; y por último se tiene un apartado para las conclusiones correspondientes.

Capítulo 1

Catálisis

En este capítulo se hace una breve descripción del fenómeno de catálisis. Se presentan algunos aspectos importantes de los catalizadores como es el efecto del soporte y tamaño de partícula. También se introduce el material en estudio mencionando antecedentes del catalizador bimetálico Au-Pd.

1.1. Preliminares

1.1.1. Catálisis

“La catálisis es el fenómeno mediante el cual se aceleran las reacciones químicas por medio de pequeñas cantidades de un material o sustancia externa a la cual se le denomina catalizador que no modifica su conversión al equilibrio” [1]. Es decir, en una reacción catalizada se espera tener la misma posición de equilibrio que en una sin dicho proceso (principio de reversibilidad); debido a que la constante de equilibrio está directamente relacionada con la termodinámica de una reacción. Esto dado que los cambios de entalpía y entropía son los que modifican la energía libre de Gibbs (G) la cual rige la constante de equilibrio; por lo tanto, G no sufre cambio alguno en la reacción catalizada.

Para que una reacción se lleve a cabo se requiere cierta cantidad de energía conocida como *energía de activación*, de tal forma que se pueda rebasar una barrera de potencial, como se muestra en la figura 1.1. Para rebasar dicha barrera es necesario aumentar la energía cinética de los átomos. Una forma de proporcionar esta energía es incrementando la temperatura y con ello se puede inducir la aceleración de la reacción; sin embargo, esto podría generar que se lleve a cabo primero otra reacción de todas las que son termodinámicamente posibles, lo cual no es un efecto deseable, es por ello que se utilizan los catalizadores. La función de los catalizadores es la de disminuir la energía

de activación (modificando la cinética de la reacción) por medio de un mecanismo alternativo para que ocurra la reacción. Así, al requerir menor energía libre de activación, la reacción se lleva a cabo más rápidamente.

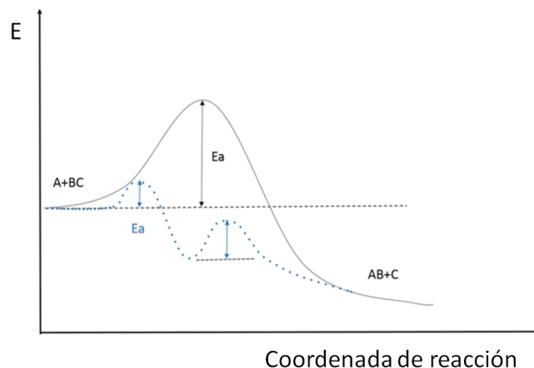


Figura 1.1: Energía de activación E_a : Curva sólida en ausencia de catalizador y curva punteada en presencia del catalizador

Existen tres propiedades primordiales que debe reunir un buen catalizador: actividad catalítica, selectividad y estabilidad.

La *actividad catalítica* se refiere a la velocidad con la que puede llevarse a cabo la reacción en presencia del catalizador.

La *selectividad* por su parte hace referencia al hecho de que se otorga prioridad a que ocurra una reacción de todas las termodinámicamente posibles que se tienen. Con esto se busca modificar la velocidad de ésta sin afectar las demás reacciones.

La *estabilidad* está relacionada con el tiempo que es activo un catalizador. Se espera que un catalizador pueda emplearse por un periodo largo de tiempo (varios meses o incluso años), sin verse modificadas sus propiedades. Sin embargo, hasta la fecha no se ha logrado obtener un material con actividad infinita ya que los catalizadores disminuyen su eficiencia con el tiempo.

La catálisis está interrelacionada con la ciencia de superficies la cual es un área importante de la físico-química. Desde este punto de vista, el entendimiento de energía de superficie y los mecanismos de adsorción son importantes. Cualquier superficie adsorbe una molécula de un fluido (gas o líquido) debido a que el número de coordinación de los átomos que están ahí es bajo por lo que tienen sus valencias incompletas, entonces al adsorberse una molécula en estos sitios se puede llegar a un equilibrio energético de cierta manera. En este sentido, la naturaleza química del material determinará su reactividad y en consecuencia sus propiedades catalíticas.

En general se puede diferenciar entre catálisis homogénea, heterogénea y enzimática. Como su nombre lo sugiere, en la catálisis enzimática la reacción procede con ayuda de una proteína o enzima. Cuando los reactantes y el catalizador están en la misma fase física se denomina catálisis homogénea; por su parte en la catálisis heterogénea se tienen reactivos y catalizador en fases distintas. En el estudio presentado en este trabajo se ve involucrada esta última por lo cual se hará una discusión sobre ella.

Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea es la que mayormente se utiliza en la industria; comúnmente los catalizadores son materiales sólidos. Una de las ventajas que presenta ésta sobre la catálisis homogénea es que al encontrarse los reactivos en una fase distinta que el catalizador es más fácil separarlos después de haberse realizado la reacción. La catálisis heterogénea resulta interesante como medio para combatir los problemas ambientales; por ejemplo para la reducción de los gases contaminantes generados por los vehículos entre los que se encuentra el CO.

Los catalizadores heterogéneos a base de metales han sido estudiados ampliamente. De la tabla periódica se consideran 12 metales de los grupos 8 y 11 como elementos catalíticos, los cuales incluyen metales 3d, 4d y 5d [2]. Estudios teóricos y experimentales se han centrado en la evolución de la composición de la superficie y el orden local como función de la concentración y la temperatura [3–5]. Las propiedades de la superficie del catalizador son importantes ya que es en esta zona donde procede el mecanismo de reacción.

Básicamente el mecanismo de reacción que se lleva a cabo en catálisis heterogénea es el siguiente:

- 1.- Adsorción de los reactivos en la superficie.
- 2.- Difusión de los reactivos en la superficie.
- 3.- Reacción en la superficie (sitios activos).
- 4.- Desorción de los productos.
- 5.- Difusión de productos desde la superficie.

Dependiendo de la fuerza de interacción, se puede presentar adsorción química o física. La adsorción física o fisorción corresponde a interacciones débiles, por lo que es un proceso reversible. Por su parte, en la adsorción química o quimisorción se tienen fuerzas de valencia del mismo tipo que las que presentan los átomos en las moléculas (existe la posibilidad de presentar enlaces químicos). En este proceso, la interacción

entre reactivos y catalizador debe permitir que se lleve a cabo la reacción; sin embargo, con esta interacción se espera que no se bloqueen los sitios activos al quedar el reactivo fuertemente adsorbido, lo que se vería reflejado en una disminución de la actividad [6].

Los catalizadores se pueden clasificar dependiendo de su naturaleza química, propiedades electrónicas, propiedades ácido-base y/o propiedades redox, aunque no existe una clasificación específica. Basándose en las propiedades catalíticas los catalizadores heterogéneos se pueden clasificar de la siguiente manera: metales, óxidos, sulfuros, óxidos aislantes.

Dentro de los catalizadores heterogéneos se tiene los másicos y los soportados. Los segundos se encuentran constituidos por pequeñas partículas de unos cuantos nanómetros depositadas en un soporte que es una matriz de alta área superficial. En catálisis el tamaño de partícula es importante dado que se requiere la mayor área de contacto posible, mientras menor sea el tamaño de partícula mayor cantidad de átomos metálicos se tendrán expuestos (en la superficie) para que se adsorban los reactantes y se lleve a cabo la reacción; además en los catalizadores soportados más átomos estarán en contacto con el soporte por lo que se tendrá mejor interacción metal-soporte, es decir el enlace será más fuerte lo cual puede mejorar la actividad -como se verá más adelante.

El efecto del tamaño en partículas pequeñas, menores a 100 nm, se conoce como efecto cuántico de tamaño y su importancia es notoria dado que las propiedades físicas y químicas de estas nanopartículas son distintas a las del mismo material en bulto [7–9]. Una de las propiedades fundamentales en las nanoestructuras se refiere a que el número de átomos en la superficie o frontera de grano de nanopartículas se puede considerar mayor que los que están localizados en el núcleo del bulto, entonces esta razón se incrementa conforme se reduce su tamaño; además de lo anterior la propiedad de tamaño también afecta la selectividad en los catalizadores.

Catalizadores soportados

En particular los metales nobles, por ejemplo paladio y oro, muestran una importante actividad catalítica para varias reacciones. Sin embargo, por lo regular los metales, que son la fase activa del catalizador¹, tienden a sinterizar para reducir la alta energía libre superficial que se tiene, ya que el punto de fusión disminuye a medida que el tamaño de partícula decrece; es por ello que cuando se trabaja con metales a escala nanométrica estos se dispersan en una superficie que sirve como soporte, que por lo regular es un óxido metálico (preferentemente de un metal de transición de la

¹La fase activa es la principal responsable de la actividad catalítica. La reacción podría proceder en ella únicamente aunque se utiliza un soporte para otorgarle estabilidad.

primera serie), y que puede ser poroso por lo que presenta alta área superficial. Los metales de transición tienen varios estados de oxidación por lo que pueden funcionar como electrodonadores o electroaceptores en complejos para llevar a cabo una reacción de óxido-reducción.

Entonces en los catalizadores soportados se tiene una mayor área superficial con la fase activa, garantizando también que las nanopartículas cuentan con átomos metálicos con menor número de coordinación y, a la vez el soporte otorga una mayor estabilidad. “Las interacciones fase activa-soporte, las cuales están regidas por la superficie química del soporte para una fase activa dada, son responsables de la dispersión y el estado químico de la última” [1], de forma análoga estas interacciones pueden influir en la estructura electrónica del metal, lo expuesto anteriormente en conjunto se verá reflejado en la actividad catalítica ya que entonces la interacción metal-soporte fuerte cambia o disminuye la capacidad de quimisorción del metal soportado.

La importancia de la naturaleza del soporte se observa por ejemplo con el punto isoelectrónico, el cual juega un papel fundamental en el depósito de las nanopartículas metálicas, de manera análoga, la existencia de defectos en la superficie del soporte es relevante debido a que pueden funcionar como centros de anclaje para el metal evitando su difusión lo cual repercutiría en el tamaño de partícula. Cabe mencionar que las propiedades del soporte deben ser de alto grado de resistencia mecánica y térmica dependiendo de las condiciones de reacción. El óxido de titanio (TiO_2) es uno de los materiales más empleados como soporte por sus propiedades físicas, y puesto que al ser un óxido reducible su interacción con los metales nobles es fuerte; vale la pena mencionar que el TiO_2 tiene un punto isoelectrónico $PIE_{\text{TiO}_2} = 6$.

Existe una dependencia de la actividad catalítica con el tamaño de partícula o del cúmulo nanométrico [2, 10–12]. Al estar la fase activa en dimensiones nanométricas, se puede tener diferentes sitios (o especies) activos tales como átomos individuales, cluster de tamaños menores a 2 nm y partículas de tamaño nanométrico, en particular para catalizadores de oro las partículas van de 2 a 5 nm de tamaño. Por ejemplo, A. Sanchez et al [11], encontraron que el Au_8 era el tamaño más pequeño para catalizar la reacción de oxidación de CO, con ello además se demostró que la transferencia de carga por medio de transmisión de electrones del soporte óxido con las nanopartículas metálicas es de importancia; esto quiere decir que puede haber una transferencia de carga del soporte (con vacancia de oxígeno) a la nanopartícula.

Por lo general esta importancia se ve reflejada en catalizadores bimetálicos otorgando una bifuncionalidad.

1.1.2. Método de síntesis de catalizadores y su influencia

El método de síntesis de los catalizadores influye en el tamaño de partícula que se tenga, lo cual es parte fundamental para la actividad catalítica. En general, para preparar nanomateriales se puede proceder por dos vías:

1. “De arriba hacia abajo”: estos métodos consisten en la división del sólido másico en pequeñas partes. Por lo regular corresponde a métodos físicos. En ellos se suele utilizar molienda o desgaste.
2. “De abajo hacia arriba”: en esta aproximación se involucra el ensamblaje de átomos o moléculas en fase gaseosa o en solución. Corresponde a métodos químicos.

Por el procedimiento *de abajo hacia arriba*, se obtiene partículas más pequeñas y homogéneas. Dentro de la obtención de nanomateriales por esta vía, existen diferentes métodos para sintetizar catalizadores, la elección de uno u otro dependerá de los precursores a ocupar y de propiedades tales como tamaño de partícula que se quiere obtener del material. Algunos métodos de síntesis de nanomateriales son: sol-gel, métodos coloidales, impregnación, depósito-precipitación, síntesis hidrotermal y síntesis con radiación microondas. Sin embargo, no todos los anteriores sirven para preparar catalizadores soportados, por esto, a continuación se mencionan los más comunes para depositar partículas en óxidos:

1. Inmovilización de un sol o coloide metálico
2. Adsorción iónica
3. Impregnación
4. Coprecipitación, depósito-precipitación

De los métodos mencionados, con el de depósito-precipitación se ha obtenido un tamaño de partícula pequeño, además en el caso del catalizador de oro soportado ha producido buenos resultados en actividad para la reacción de oxidación de CO. Cabe destacar que en los catalizadores soportados se debe considerar que se quiere evitar una repulsión entre los iones metálicos del precursor y el soporte durante el proceso de síntesis para que se lleve a cabo el depósito de la fase activa por lo cual la elección del precursor debe ser cuidadosa teniendo en cuenta el PIE del soporte y el pH de la solución. Existen dos formas relevantes de proceder por este método utilizando HAuCl_4 como precursor de oro para preparar catalizadores de Au/TiO_2 :

En el desarrollo seguido por Haruta y colaboradores se utiliza NaOH como agente precipitante [13–15]. En la preparación, a una solución acuosa de HAuCl_4 se adiciona TiO_2 el cual sirve como soporte y se ajusta el pH (a un valor fijo) aproximadamente entre 7 y 8 adicionando NaOH, esta solución se calienta a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y agita vigorosamente por 1h; después se centrifuga, se lava el sólido resultante y se seca para posteriormente calcinar. Sin embargo, un factor limitante resulta ser el hecho de que no se deposita toda la carga metálica de la solución precursora.

Por su parte, Zanella y colaboradores desarrollaron un método de depósito-precipitación, en el que se emplea urea (DPU) [12, 14, 16, 17], el cual es una modificación al método de Haruta. En este caso, el precursor de oro (HAuCl_4) y la urea se disuelven en agua destilada para formar una solución, a la cual se agrega TiO_2 que sirve de soporte; se aumenta la temperatura a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y se agita vigorosamente por 16 h con lo cual se logra un depósito de 100% del oro; posteriormente se centrifuga, y se hacen 4 lavados del sólido resultante con agua y se seca al vacío. Al sintetizarse utilizando urea en lugar de NaOH se consigue un aumento gradual y homogéneo de pH debido a que la urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) se descompone en solución acuosa a temperaturas mayores de $60\text{ }^\circ\text{C}$ además de ser una base de retardo, lo cual marca una notable diferencia con el método de Haruta en el que no se tiene un aumento gradual del pH pues se aumenta mediante la adición directa de iones OH^- . Durante el proceso de depósito, que generalmente se lleva a cabo a $80\text{ }^\circ\text{C}$ ocurre la hidrólisis de la urea lentamente como se menciona en la ecuación 1.1 y con el aumento del pH se comienza la nucleación en el soporte.



Con agentes basicantes como la urea, se tiene la precipitación en la superficie del soporte no en el seno del líquido como en los otros métodos de preparación por lo que se logra mayor cantidad de metal depositada. Este método es el utilizado en la realización del presente trabajo.

Otro factor importante en la síntesis de los catalizadores es su temperatura de activación. En el caso de los catalizadores de oro, se ha visto que la temperatura, atmósfera, así como la velocidad de calentamiento puede modificar la actividad catalítica del material en la oxidación de CO, debido a que se obtienen tamaños pequeños de las nanopartículas de oro, es por esto que se sugiere que la reducción del oro durante el tratamiento térmico produce una interacción más fuerte con el soporte óxido [12, 16].

1.2. Catalizadores de paladio

El paladio (Pd) es un metal de transición del grupo del platino, con número atómico 46; algunas características de este metal se presentan en la tabla 1.1. Sus estados de oxidación más comunes son +2 y +4 aunque también puede hallarse en los estados de oxidación 0 y +1 en algunos compuestos. Entre las propiedades que presenta el paladio se encuentra la de disociación del oxígeno a temperaturas de 159 K, y la habilidad de adsorber hidrógeno para formar enlaces Pd-H en la superficie. Sus principales usos están en la joyería y como catalizador.

Se ha reportado actividad catalítica del paladio para diversas reacciones. Cuando forma una estructura bimetalica se ha encontrado que es buen catalizador, en la hidrogenación de CO₂ para producción de metanol con Zn [18]; para electrocatálisis en celdas de combustible, para la oxidación de etanol, por ejemplo se ha empleado Pd-Au y Pd-Cu [19], o bien al ser dispersado sobre algún material conductor es un buen electrocatalizador para la oxidación de alcoholes primarios. Por otra parte, se ha encontrado actividad catalítica de paladio en la reacción de oxidación de CO bajo condiciones estándar a temperaturas mayores a 400 K [20,21]. Gran parte de la producción de paladio es utilizada en convertidores catalíticos para la conversión de gases nocivos de los automóviles, como el monóxido de carbono.

La reacción de oxidación de CO se ha estudiado con catalizadores de paladio usando diversos soportes, encontrándose buena actividad en todos los casos lo cual se atribuye a la morfología y tamaño de partícula, así como a la interacción metal-soporte. Se sabe que la actividad depende del soporte utilizado ya que puede servir como un almacén de oxígeno, entonces variaciones en el soporte pueden proporcionar diferente conversión [22, 23]. Se ha encontrado que catalizadores a base de partículas de paladio soportado tienen una energía de activación aproximadamente de 120 kJ/mol [20], además dichos valores son similares para cristales solos de paladio, esto dado que se ha visto que la reacción de oxidación con metales del grupo del platino no es sensible a la estructura de los metales; es decir, no hay gran variación en los valores obtenidos con metales soportados y los cristales metálicos. El mecanismo de reacción en los catalizadores monometálicos de paladio para la oxidación del CO no es del todo claro. Algunos estudios indican que la reacción procede en zonas ricas de paladio oxidado; mientras que otros sugieren que es necesario tener paladio metálico para la oxidación del CO [24].

El 100 % de conversión de CO en catalizadores de paladio soportado se obtiene a temperaturas de reacción mayores a 150 °C. Se han reportado métodos de impregnación y depósito-precipitación para preparar catalizadores de paladio. R. Arreola et al. [22] sintetizaron catalizadores de paladio soportado en TiO₂ por depósito-precipitación con

urea y reportaron que la actividad es mejor cuando la carga de metal es 2% aproximadamente, mientras que para cargas menores la actividad disminuye. La conversión en dicho catalizador se asocia a partículas esféricas de 4.51 nm de tamaño soportadas en mayor proporción en la fase anatasa.

Los catalizadores de paladio presentan mejor estabilidad que los de Pt y Rh, los cuales son los más populares, debido a que el Pd tiene mayor resistencia a la sinterización térmica. Sin embargo, una limitante cuando se utiliza este metal, es que tiende a formar óxidos de paladio, lo cual disminuye la actividad. Un factor importante de estos catalizadores es que económicamente el paladio resulta mejor que otros metales nobles.

Tabla 1.1: Propiedades físicas de los metales de transición en estudio.

Elemento	Pd	Au
Grupo	X B	XI B
Número atómico	46	79
Configuración Electrónica	$[Kr]4d^{10}$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Punto de Fusión (K)	1828.05	1337.33
Electronegatividad (Unidades de Pauling)	2.20	2.54
Radio atómico (pm)	140	135
Estructura Cristalina	FCC	FCC
Grupo espacial	Fm-3m	Fm-3m
Parámetro de Red (Å)	3.8907	4.0782

1.3. Catalizadores de oro

El oro (Au) es un metal de transición, cuyo número atómico es 79; algunas de sus características se muestran en la tabla 1.1. Químicamente este metal es poco reactivo, puede presentar estado de oxidación +1 y +3. El oro siempre ha llamado la atención de las personas; por sus propiedades ópticas y químicas se utiliza en piezas de arte, en electrónica y en elementos de belleza como joyería.

El oro había sido considerado poco reactivo debido a que la banda d está llena; sin embargo, en los últimos años ha sido uno de los metales nobles más estudiados en catálisis después de que a finales de los 80's Haruta encontró que el oro en **partículas de tamaño menor a 5 nm** soportado en un óxido metálico podía funcionar como un buen catalizador. Entre las reacciones que puede catalizar se encuentra

la reacción de oxidación de CO en la que el oro puede trabajar a temperatura ambiente y subambiente es decir, menor a 200 K [16, 25].

Como se ha mencionado previamente, la catálisis es en cierto grado dependiente del tamaño de partícula. En la reacción de oxidación de CO, el tamaño de las nanopartículas de oro es fundamental, algunos autores sugieren que se requiere tamaños de entre 1 y 3 nanómetros para tener una buena actividad catalítica [12, 16, 26]. En general, cuando se cuenta con un tamaño de las nanopartículas menor a 5 nm, la razón $\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}}$ aumenta por lo que se tiene una mayor fracción de átomos con número de coordinación bajo en la superficie tales como esquinas, bordes y defectos superficiales, los que pueden considerarse los principales contribuyentes de la actividad catalítica del oro [15, 25, 27–30], y además la estructura electrónica de las nanopartículas de oro cambia debido a la dispersión. En el proceso de catálisis, el cómo, cuánto y en dónde se adsorbe el reactivo, depende de las propiedades electrónicas de las nanopartículas.

La influencia que existe en las propiedades electrónicas debido a la interacción metal-soporte se puede relacionar con una modificación en el estado de oxidación del oro. En este sentido, las especies metálicas de Au se han considerado más importantes que las iónicas para la reactividad en la oxidación de CO a temperatura ambiente por algunos autores [16], aunque el mecanismo de reacción no es del todo claro [2, 28, 31, 32].

En los catalizadores de oro soportados para la reacción de oxidación de monóxido de carbono, el soporte toma parte de la reacción al poder proporcionar oxígeno ya que el oro prácticamente no lo adsorbe. Los soportes comúnmente son óxidos metálicos ya que son reducibles lo cual hace que puedan adsorber otras especies así como proveer las condiciones adecuadas para la activación del oxígeno. En trabajos teóricos y experimentales se ha propuesto que el oxígeno se puede adsorber en la interfase metal-soporte, en cuyo caso la periferia de la partícula contiene los sitios más adecuados para la catálisis; aunque también se ha sugerido que las vacancias de oxígeno pueden servir como suministro al facilitar la adsorción del oxígeno en el soporte [32]. En estudios de catalizadores de oro se ha reportado el uso de TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 como soportes reducibles. Sin embargo, se sabe que la actividad de los catalizadores de oro puede disminuir con el tiempo. Una serie de factores tales como la sinterización del oro bajo condiciones de reacción en la oxidación de CO, y también la formación de carbonatos en los sitios activos de los catalizadores los cuales se adsorben fuertemente [26, 30] pueden intervenir en esta desactivación, por lo que se ha propuesto el uso de catalizadores bimetalicos como forma de prevenir o contrarrestar dicha desactivación.

1.4. Catalizadores bimetálicos

Se ha reportado que los catalizadores monometálicos no son tan estables como se desea en todas las reacciones, además de que pueden absorber humedad cambiando la actividad catalítica, es por ello que diversos estudios se basan en mejorar estas propiedades de los catalizadores [26, 33–36]; como una opción se ha propuesto añadir un segundo metal para obtener así catalizadores bimetálicos de tal forma que se tenga una bifuncionalidad o un efecto sinérgico que ayude a la actividad catalítica al combinar las propiedades de los dos metales. Las propiedades físico-químicas de los catalizadores bimetálicos son diferente a la de los monometálicos, en particular se ha visto que su eficiencia en algunos casos es mejor por lo cual resulta más interesante el estudio de estos catalizadores sobre los monometálicos. Estos efectos de la adición de un metal componente pueden ser explicado en términos de efectos electrónicos y efectos geométricos en catálisis [7].

La interacción entre los dos metales es un factor importante en la actividad de los catalizadores, dado que se puede presentar efectos electrónicos, efectos de soporte y/o efectos geométricos lo cual produce un cambio en la reactividad de las partículas, modifican la selectividad y especialmente la actividad catalítica. En general las nanopartículas compuestas por dos metales en comparación con las nanopartículas monometálicas, presentan diferente estructura electrónica lo cual se ve reflejado en las propiedades ópticas, térmicas y catalíticas.

El método de síntesis de los catalizadores bimetálicos es un factor importante para la interacción de los metales, la dispersión (el número de átomos en superficie de las partículas respecto del resto) y distribución que se tenga en el soporte. La morfología que adopten las nanopartículas bimetálicas dependerá de que tan miscibles son los metales. Así se pueden obtener las siguientes estructuras:

- Nano-aleación: en donde se encuentran intercalados de forma aleatoria u ordenada los dos metales en una mezcla.
- Núcleo-coraza (*core-shell*): en donde una o varias capas de átomos de un metal cubre el núcleo compuesto por átomos del otro metal.
- Fases segregadas: nanopartículas de subcluster que comparten una interfase mixta.

Cuando los metales son inmiscibles se presentaran fases monometálicas; mientras que al ser miscibles, el arreglo de las partículas estará influido por la temperatura de activación.

Se considera que la actividad catalítica es función de la estructura cristalina de los sólidos, la cual está directamente relacionada con los sitios activos, por ello hoy en día una parte importante de la investigación se centra en la estructura de la superficie. La energía superficial es una propiedad importante en las superficies metálicas debido a que está asociada con la termodinámica del sistema [37]. Los componentes que tengan menor energía serán los que se encuentren mayoritariamente en la superficie de la partícula, de forma que se presente la mínima energía del sistema por estabilidad; entonces, en sistemas donde el oro es el metal con menor energía, los átomos de oro ocuparán sitios de baja coordinación en la superficie. En este sentido, la energía superficial se relaciona con la segregación, formación de frontera de grano y sinterización [38]. Los catalizadores bimetálicos soportados son utilizados en la industria por que generalmente cumplen con los tres puntos que se buscan en un buen catalizador (actividad catalítica, selectividad y estabilidad), ya que cada componente cumple una función para producir una sinergia. Varios de ellos son empleados para combatir la contaminación atmosférica principalmente en mofles catalíticos de los automóviles para diversas reacciones.

Respecto a los catalizadores que contienen oro como uno de los dos metales, se ha encontrado que son más activos que los monometálicos de oro. Algunos de los catalizadores bimetálicos que se han preparado en el laboratorio de materiales del CCAD-DET, dentro del grupo de Zanella y colaboradores son Au – Ir/TiO₂, Au – Ag/TiO₂, Au – Cu/TiO₂, Au – Ru/TiO₂ y Au – Ni/TiO₂, los cuales han sido estudiados en la reacción de oxidación de CO, oxidación total de metanol, oxidación total de propeno, hidrogenación de butadieno, entre otras, produciendo buenos resultados catalíticos [10, 35, 36, 39, 40].

Desde que se descubrió que el oro era activo en la reacción de oxidación de monóxido de carbono, los catalizadores de oro han sido objeto de muchas investigaciones, gracias a lo cual se sabe que el CO se adsorbe en sitios de baja coordinación de las nanopartículas de Au; sin embargo, la activación del O₂ no ha sido explicada del todo, ya que éste interactúa débilmente con el Au. Se cree que el soporte podría ser responsable de la activación del oxígeno puesto que éste tiene mejor interacción con soportes reducibles como el TiO₂. También se ha propuesto que la interfase partícula-soporte es donde se lleva a cabo la activación, por lo que para mejorar la actividad se puede combinar Au con otro metal para activar por medio de éste el oxígeno. La adsorción y la activación del oxígeno han sido propuestas como etapas importantes para la actividad catalítica -en reacciones de oxidación- tanto en trabajos experimentales como teóricos.

Considerando lo anterior, en este trabajo se propone sintetizar nanopartículas bi-

metálicas de Au-Pd al ser el Pd afín al oxígeno, además de que puede formar una aleación con el oro. También al estar constituidas las nanopartículas por los dos metales se puede esperar una mayor estabilidad del catalizador debido al grado de miscibilidad entre los metales, lo que ayudaría en su desempeño.

1.4.1. Catalizadores Au-Pd

El paladio adsorbe O_2 por lo que resulta un buen candidato para usarlo en combinación con oro en un catalizador en la reacción de oxidación de monóxido de carbono. Así al activarse el oxígeno molecular por el Pd, la posibilidad de proceder con una mayor rapidez en la formación de CO_2 aumenta. Se ha visto que la oxidación de CO se da solamente cuando se tiene sitios contiguos de paladio (como mínimo dímeros) disponibles para disociar O_2 [20, 21] y de esta forma al proveerse el CO por sitios de Au y Pd la oxidación puede proceder a bajas temperaturas.

El oro y paladio pueden formar una aleación ya que al ser sus parámetros de red cercanos son altamente miscibles. Además su radio atómico, electronegatividad y estructura cristalina son similares (tabla 1.1) por lo que pueden disolverse. También se ha encontrado que se pueden formar estructuras tipo núcleo-coraza en las nanopartículas [41, 42].

Las formas de preparar catalizadores con nanopartículas de Au-Pd abarcan diversos métodos como mojado incipiente, depósito-precipitación, inmovilización de sol, combinación de impregnación con DPU, por mencionar algunos. En la mayoría de los estudios que se han reportado de catalizadores Au-Pd para la reacción de oxidación de CO la síntesis se ha llevado a cabo por co-deposito precipitación y en varios de ellos se ha utilizado como soporte TiO_2 [42–45].

Se ha visto que subnanocúmulos tanto de paladio como de oro se acomodan en diferente configuración geométrica sobre la titania, además de que la nucleación de cada uno se lleva a cabo en diferentes sitios preferenciales. Debido a la configuración electrónica del Pd, éste se enlazaría con la parte estequiométrica del TiO_2 ya que evitaría zonas ricas en electrones como son las vacancias de oxígeno, por lo que la probabilidad de encontrar cúmulos de paladio cerca de los sitios de oxígeno es alta. Mientras que el oro al tener una mayor electronegatividad se enlazaría en zonas con carga negativa ya que éste atrae los electrones, siendo las vacancias de oxígeno los sitios de preferencia [26, 46].

Los reportes de la estructura de partículas bimetálicas Au-Pd son variados dependiendo del método de síntesis y precursores empleados. Por ejemplo, Julian Kaiser et al. [47] observaron la formación de una aleación con estructura cristalina fcc por

medio de estudios de HRTEM. Por su parte, Yong Ding et al. [41] sintetizaron nanopartículas bimetálicas con estructura *core-shell* (*núcleo-coraza*) teniendo un núcleo octaédrico de oro y la coraza de paladio. Observaron que cuando se tiene una estructura $Au_{núcleo} - Pd_{coraza}$ con una coraza epitaxial delgada (1 capa) se presenta dislocación parcial de Shockley en la interfase y algunos defectos; pero si se aumenta el grosor de la coraza ($>2\text{nm}$), todavía hay algunos defectos aunque la dislocación desaparece posiblemente por la difusión de átomos de Au a la coraza y también hay un cambio de la forma de octaédrico-truncado a cúbica. Sin embargo, encontraron que si las partículas son tratadas térmicamente a 523 °C aproximadamente, la capa de Pd desaparece debido a difusión del Au a la superficie convirtiéndose en una aleación y se vuelve homogénea desapareciendo los defectos por la temperatura. Por lo que con una temperatura de tratamiento térmico de 500 °C se pasa de núcleo-coraza a aleación. Lo anterior se puede deber a que los dos metales se pueden mezclar en la superficie como se sugiere teóricamente al ser completamente miscibles [37].

Estudios teóricos indican que en las nanopartículas bimetálicas Au-Pd independientemente de su forma, existe segregación de átomos de Au a la superficie de éstas para presentar una menor energía. Mientras menos coordinadas son las posiciones adquiridas por el oro, mayor es la energía ganada por la segregación, por lo que el oro pasará preferentemente a sitios de esquinas, bordes, caras $\{100\}$ y $\{111\}$, en dicho orden. “Los factores que gobiernan el ordenamiento químico que es energéticamente más estable son tan débilmente dependiente en la forma como lo son en el tamaño de partícula” [48]. La naturaleza de las fuerzas que causan el ordenamiento químico no cambian cuando se comparan nanopartículas bimetálicas Au-Pd con la misma composición química pero de diferente forma. Por lo anterior el ordenamiento óptimo o la forma más estable estará dada por la tendencia del oro a ser segregado a la superficie (en sitios de baja coordinación). Cabe mencionar que el oro tiene menor energía de superficie que el paladio (1.63 y 2.05 J/m^2 respectivamente) por lo cual tiende a migrar a la superficie [3]. También es interesante señalar que teóricamente, para el sistema Au-Pd el estado base que representaría la forma más estable de la partícula es una estructura fcc [48, 49], lo cual puede estar relacionado con la aleación al considerar que los dos metales por separado presentan dicho ordenamiento.

Turkevich y Kim crecieron partículas bimetálicas de oro-paladio mediante un método de reducción de iones metálicos con el fin de obtener una estructura tipo *core-shell*. Ellos encontraron que al reducir el paladio en las nanopartículas de oro se obtenía una mezcla de partículas monometálicas de Au y Pd; mientras que al reducir el ion de oro en paladio se conseguían algunas partículas bimetálicas pero no lograban las de tipo

core-shell. Tampoco Naoki y Tetsu consiguieron esta estructura al hacer la síntesis por reducción sucesiva. Aunque, en general, se sabe que la reducción sucesiva de los metales precursores ha dado buenos resultados en el control de la forma de las nanopáticas para la obtención de una estructura *core-shell* [41]; en estos casos “la diferencia en la estructura se puede deber a los potenciales redox de los iones de Pd y Au. Cuando los iones de oro se agregan en presencia de nanopáticas de Pd, algunos átomos de Pd^0 en la nanopáticas son oxidados y reducen los iones de Au^{3+} a átomos de Au^0 . Después de la reducción de los iones de Au^{3+} , los iones de Pd oxidados se reducen de nuevo por agentes reductores tales como un alcohol” [7]. Por lo que no se obtienen estructuras $Pd_{core} - Au_{shell}$ sino una estructura más compleja (cluster-en-cluster).

Delannoy et al. [42] obtuvieron un tamaño promedio de partícula bimetálica de 3 nm, que está dentro del rango de las partículas de oro activas, en este caso las nanopáticas se prepararon por co-DPU y se activaron a 500 °C en un flujo de gas H_2 . Sin embargo, al ser evaluado el material en la reacción de oxidación de CO, se obtuvo una actividad catalítica ligeramente menor que el catalizador monometálico de oro el cual fue preparado de forma similar -por depósito-precipitación-, y las pruebas de actividad en función del tiempo mostraron que el bimetálico era menos estable.

Feng Gao et al. [20] encontraron que la actividad catalítica de partículas de Au-Pd soportadas con un arreglo en aleación cambia al variar la cantidad de oro de forma que al disminuir el oro se mejora la conversión de CO. La actividad catalítica de la aleación requiere de menor temperatura de activación que partículas soportadas de paladio debido a un efecto sinérgico.

Prácticamente en todos los casos se ha encontrado que es indispensable la presencia de sitios de paladio en la superficie del catalizador para que se pueda disociar y tener oxígeno activo para que se lleve a cabo la reacción de oxidación de CO, ya que de lo contrario la actividad será baja.

Tomando en cuenta lo anterior para el sistema Au-Pd, en este trabajo se preparan los catalizadores bimetálicos por el método de depósito-precipitación con urea, considerando tres variantes de éste como se explica en el capítulo 2. Es importante mencionar que el método de depósito secuencial no ha sido reportado en la literatura.

1.5. Monóxido de carbono y reacción de oxidación

Las emisiones contaminantes tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), así como compuestos orgánicos volátiles sin quemar, provienen principalmente de la industria y los gases producidos por los au-

tomóviles. La producción de este tipo de gases no siempre se puede evitar; es por ello que los catalizadores son una herramienta para la transformación a otras especies como H_2O , CO_2 , N_2 , las cuales resultan menos dañinas. El CO ha sido considerado uno de los mayores contaminantes en América Latina [50]; la mayoría del CO presente en la atmósfera es producto de una combustión incompleta de hidrocarburos en los automóviles (aproximadamente el 80 %). Es por ello que un convertidor catalítico en los automóviles tiene como propósito oxidar el CO y los otros hidrocarburos que no se quemaron. Algunas fuentes naturales del CO se cree que las constituyen las algas de los océanos, también la oxidación de metano (el cual es producto de descomposición anaerobia de la materia orgánica); mientras que otros emisores antropogénicos son chimeneas, calentadores de agua o calefactores y estufas.

Se sabe que metales como el platino, paladio y rodio resultan buenos catalizadores para la oxidación de monóxido de carbono, por ello estos se han usado en convertidores catalíticos de automóviles como medio de control en la emisión de gases nocivos. También se ha visto que el oro en pequeñas partículas sirve como catalizador para esta reacción. Así, dicho fenómeno ha sido ampliamente estudiado con metales nobles por medio de la ciencia de superficies, de modo que se ha comprendido que en esta reacción lo que sucede es que el oxígeno se quimisorbe disociativamente y el CO reacciona con el oxígeno atómico adsorbido en la superficie del catalizador.

Hay que aclarar que el mecanismo de reacción dependerá del catalizador involucrado en la oxidación de CO y las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo la reacción; sin embargo, en general la reacción de oxidación de CO en metales nobles se rige por el proceso de Langmuir-Hinshelwood [1, 51] y se puede describir como sigue:



donde * representa un sitio libre de la superficie.

Vale la pena mencionar que la desorción de oxígeno (inversa de la ecuación 1.3) requiere de temperaturas mayores a 600 K. En dicha ecuación una etapa importante es la disociación del O_2 para lo cual se requiere 500 kJ mol^{-1} [52]. En el caso específico de un catalizador bimetálico de Au-Pd es necesario tener sitios contiguos de paladio

disponibles para disociar el oxígeno.

La oxidación de CO es un proceso exotérmico con una entalpía de reacción $\Delta H^0 = -283 \text{ kJ/mol}$ [53]. La rapidez de la reacción, la cual está gobernada por la cinética de la misma (para llegar a su estabilidad), es lenta en condiciones normales. Sin embargo, la reacción puede llevarse a cabo en menor tiempo si se utiliza un catalizador; puesto que por ejemplo, el oxígeno molecular se disocia más fácilmente en la superficie de un catalizador. En los catalizadores, como se mencionó previamente, se espera tener átomos con el menor número de coordinación posible de forma que se tenga mayor cantidad de sitios libres donde se pueda adsorber los gases (oxígeno y monóxido de carbono). Entonces, la estructura de los materiales puede influir en la conversión de CO a CO₂ cuando se tiene catalizadores bimetalicos ya que el arreglo de los metales motivara la actividad catalítica al proveer diferentes sitios.

Considerando lo anterior, la ventaja de un catalizador bimetalico de Au-Pd respecto al monometalico de Au sería una mejora en la actividad y se esperaría tener también una mayor estabilidad permitiendo que el catalizador sea activo un mayor tiempo en la reacción de oxidación de CO. Por otra parte, considerando que el catalizador monometalico de Pd es activo a temperaturas altas, un catalizador bimetalico ayudaría a disminuir dicha temperatura y en consecuencia mejoraría la actividad.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar catalizadores bimetálicos Au-Pd soportados en TiO_2 por depósito-precipitación con urea para determinar la interacción de los dos metales en las nanopartículas y la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO.

Objetivos particulares

- Sintetizar nanopartículas Au-Pd usando el método de DPU, realizando modificaciones en el orden de depósito de los metales (co-depósito y depósito-secuencial) durante el procedimiento de la síntesis.
- Sintetizar nanopartículas bimetálicas soportadas con la metodología más efectiva variando la relación atómica Au:Pd.
- Estudiar la estructura de los catalizadores para relacionarla con la actividad catalítica.
- Estudiar el efecto de la relación atómica de los dos metales Au:Pd en la actividad catalítica.

Hipótesis

- La interacción Au-Pd mejorará la actividad catalítica debido a que se generarán efectos sinérgicos por la interacción de los dos metales, en la reacción de oxidación de CO.
- Se espera que el Pd active el oxígeno y se forme el CO₂ con una mayor rapidez de reacción.
- Al estar constituido el catalizador por dos metales se puede inducir una mayor estabilidad a las nanopartículas de oro y por lo tanto al catalizador, debido a que se evitaría la sinterización del oro.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

En esta tesis se utilizaron las siguientes muestras comerciales: TiO_2 , Degussa P25 ($45 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, 99.5 %); $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y urea, los tres últimos marca Sigma Aldrich. Dichos compuestos sirvieron para la preparación de los catalizadores (tanto monometálicos de oro y paladio como bimetálicos de Au-Pd), siendo los dos últimos los precursores de oro y paladio respectivamente. Este capítulo está dedicado a la presentación de tal proceso. También se explica en este capítulo la caracterización realizada a los catalizadores obtenidos, por lo cual primeramente se darán los principios de las técnicas utilizadas y posteriormente se abordará el procedimiento seguido.

2.1. Síntesis de catalizadores

El procedimiento seguido para la síntesis de los catalizadores utilizados en este trabajo se expone en dos partes, la preparación de catalizadores monometálicos (catalizador de oro y catalizador de paladio) los cuales sirvieron como referencia y la preparación de los catalizadores bimetálicos. En ambos casos la síntesis se realizó por el método de depósito-precipitación con urea (DPU) desarrollado por Zanella y colaboradores [14, 16].

2.1.1. Catalizadores monometálicos

Antes de comenzar la preparación por DPU, se secó TiO_2 a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por lo menos 24 horas para eliminar el agua y desorber especies que se pudieran encontrar en la superficie del soporte. En la síntesis de los catalizadores monometálicos, se fijó el **porcentaje en peso de oro al 3%** y la cantidad de paladio 1.62 % p/p que corresponde a la misma carga molar de oro. Con las ecuaciones 1 a 4 del anexo 1 se obtuvieron las cantidades

necesarias de los compuestos para la preparación de una solución del precursor con una concentración $4.2 \times 10^{-3} \text{M}$.

En un reactor de doble pared tipo batch forrado con papel aluminio para reflejar la radiación exterior –y a la vez evitar la reducción del precursor, al ser el oro fotosensible [12, 36]– se preparó esta solución. Se disolvió el precursor en el volumen de agua destilada calculado con la ecuación 3 y se añadió inmediatamente la urea y el TiO_2 , permaneciendo a una temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ con agitación vigorosa por 16 horas. Para asegurar que la temperatura fuera constante se conectó un recirculador al reactor.

Transcurridas las 16 horas la solución obtenida se centrifugó durante 5 minutos a 10500 rpm, y se lavó el sólido resultante con agua destilada para lo que se usaron 100 mL de agua por cada gramo de catalizador preparado en los que se resuspendió el sólido y se puso en agitación por 10 minutos aproximadamente a $50 \text{ }^\circ\text{C}$; después se realizaron 4 lavados bajo las mismas condiciones descritas para eliminar iones residuales y especies sin interacción con el soporte. El material final (sólido) se secó en una estufa al vacío por 2.5 horas a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, y posteriormente se almacenó en un desecador al vacío y en ausencia de luz.

El procedimiento anterior se siguió tanto para la preparación del catalizador monometálico de oro como para el catalizador monometálico de paladio usando el precursor del metal respectivo.

2.1.2. Catalizadores bimetálicos

Para los catalizadores bimetálicos se empleó el método de DPU haciendo variaciones en el procedimiento con la finalidad de optimizar la síntesis. De este modo, los catalizadores se prepararon mediante depósito-precipitación secuencial (DPU-secuencial) y co-depósito-precipitación (co-DPU) como se describe a continuación.

Catalizador bimetálico por DPU-secuencial

La síntesis consistió en colocar de manera secuencial los metales, por lo cual para depositar el primer metal se preparó un catalizador monometálico siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior, y el material obtenido después del secado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ se utilizó como soporte para depositar el segundo metal también por DPU. Finalmente, se procedió a su almacenamiento en ausencia de luz y al vacío.

Con esta metodología, en una primera etapa se sintetizó un catalizador en el que se colocó primero el oro y secuencialmente el paladio ($\text{Pd} - \text{Au}/\text{TiO}_2$), y otro catalizador invirtiendo el orden de depósito, es decir que primero se depositó el paladio y después el

oro ($Au-Pd/TiO_2$), en ambos casos se fijó la carga de oro al 3 % p/p y se mantuvieron las proporciones molares 1:1 entre los metales.

En una segunda etapa se preparó un sistema de catalizadores utilizando el procedimiento de síntesis que fue más efectivo -como se verá posteriormente-, en los cuales se depositó como primer metal Pd y secuencialmente Au. Para este último paso las proporciones de los metales se variaron fijando los moles de oro (3 % p/p) y cambiando los de paladio para obtener las relaciones atómicas 1:X, donde X=1.5, 1.25, 1, 0.75 corresponde a paladio.

Los cálculos de la carga del segundo metal a depositar para todas las relaciones atómicas se hicieron con la ecuación 5 del anexo 1.

Catalizador bimetálico por co-DPU

En el caso del catalizador preparado por co-depósito-precipitación con urea, el procedimiento a seguir es similar al descrito previamente en la sección 2.1.1, lo único que cambia es que las soluciones $4.2 \times 10^{-3} M$ de los precursores de ambos metales se incorporan al mismo tiempo en el reactor. De la misma forma que en el caso de depósito secuencial, se mantuvo fijo el peso de oro en 3 % p/p, y con ello se conservó la relación atómica 1:1.

Las condiciones de síntesis y almacenamiento fueron las mismas que en las secciones anteriores.

2.2. Activación de catalizadores

Estrictamente, la activación de los catalizadores corresponde a una parte de la síntesis ya que se requiere activarlos antes de proceder a su caracterización para que de esta manera las especies iónicas del metal depositado se reduzcan a especies metálicas; por ejemplo, Au^{3+} por medio de este procedimiento pasa a Au^0 . Se ha visto en catalizadores monometálicos de oro que esta etapa puede influir en la actividad catalítica ya que la interacción de partículas de oro metálico con el soporte es más fuerte, asimismo, tiene una influencia en el tamaño de partícula [16, 29]. Para realizar esta activación comúnmente se procede por medio de un tratamiento térmico en presencia de un flujo de un gas reductor. Para el presente trabajo, las muestras secas obtenidas después de los lavados al final del DPU, se calentaron a una temperatura determinada (500 °C), en un flujo de hidrógeno, para su activación.

El tratamiento térmico de todas las muestras se realizó en un reactor en forma de U con un plato poroso; para ello se colocó una cantidad de catalizador en el plato del

reactor donde se pasó un flujo de H_2 gaseoso, de tal manera que se tenía la relación de $\frac{1mL}{min}$ por cada miligramo de catalizador; el calentamiento se hizo por medio de una rampa de temperatura en la que se aumentó $2^\circ C$ por minuto, llevándola desde temperatura ambiente hasta la temperatura de activación deseada en la cual se mantuvo por 2 horas para finalmente dejar enfriar aproximadamente a $80^\circ C$ en presencia del flujo de hidrógeno.

Después del tratamiento térmico, las muestras se almacenaron a temperatura ambiente, en ausencia de luz y al vacío.

2.3. Pruebas catalíticas en oxidación de CO

Las pruebas catalíticas se desarrollaron en un sistema de reacción en fase gas *in-situ* Research (RIG-150), el cual tiene un reactor vertical con un plato poroso. El equipo está acoplado a un cromatógrafo agilent GC-7820A en el cual se identificaron los compuestos.

Primeramente, sobre el plato poroso se puso una cama de lana de cuarzo -para evitar la contaminación del mismo- en la cual se colocaron 40 mg de la muestra en polvo sin activar, entonces se sometió a un tratamiento térmico por medio de una rampa de temperatura para reducir el metal haciendo circular un flujo de H_2 , de tal forma que se tenía por cada miligramo de muestra un mililitro de gas. La rampa de calentamiento consistió en aumentar $2^\circ C/min$ hasta la temperatura de activación deseada y dejar el catalizador por dos horas en un tratamiento isotérmico. Estas pruebas se llevaron a cabo *in-situ* para evitar cambios en las condiciones de la muestra después del tratamiento térmico por contacto con el ambiente.

Después de haber sido activados (*in-situ*) los catalizadores monometálicos y bi-metálicos, se evaluaron en la reacción de oxidación de CO. Para ello se realizó la inyección de una mezcla de gases, la cual consistió en 60 mL de N_2 , 20 mL de CO/N_2 y 20 mL de O_2/N_2 los dos últimos al 5 % en volumen; por lo que se tenía un flujo de 100 mL/minuto y una mezcla de CO 1% v/v y O_2 1% v/v en balance con N_2 .

Cada 5 minutos se inyectó la mezcla del gas efluente del reactor hacia el cromatógrafo. Previo a la interacción de la mezcla de gas con el catalizador se tomaron mediciones por *by-pass* para conocer la concentración inicial de CO, y una vez estabilizado el flujo se pasó por el material. La reacción se realizó con una rampa de calentamiento mediante la cual se fue aumentando la temperatura $2^\circ C/min$, desde bajas temperaturas ($-5^\circ C$) hasta la temperatura en la cual se llegó al 100% de conversión, momento en el cual se detuvo la inyección y se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente. A

partir de estas pruebas se encontró el porcentaje de conversión de CO en CO₂.

La oxidación de CO es un proceso exotérmico, por lo cual se prepararon diluciones de las muestras en óxido de titanio para evitar efectos térmicos en reacción. La dilución al 20 % consistió de 80 % de TiO₂ y 20 % de catalizador, para lo cual se realizó un tamizado de las muestras entre 125 y 177 μm . Una vez diluido el catalizador se hizo un tratamiento térmico *in-situ* para activar las muestras a 500 °C con H₂. En todos los casos se siguió la misma metodología descrita para las pruebas catalíticas. Los datos obtenidos se presentan en la sección de resultados.

Cabe mencionar que se realizaron pruebas previas para optimizar las condiciones a las que se trabajaría el material para lo cual se hicieron medidas de actividad catalítica con temperatura de activación $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ de forma *in-situ*. Dichas curvas se pueden consultar en el anexo 2.

2.4. Pruebas de desactivación

Se sabe que en general cualquier catalizador pierde actividad con el tiempo; es por ello que para saber que tan estables son los catalizadores preparados, se realizaron pruebas de desactivación. El tratamiento térmico se hizo *in-situ* a 500 °C en un flujo de H₂ utilizando 40 mg de material, para ello los catalizadores se diluyeron al 20 % con TiO₂. La mezcla de reacción y las condiciones del flujo fueron las mismas que las expuestas en la sección anterior pero en este caso la reacción se llevó a cabo a temperatura constante de 35 °C. Dichos experimentos consistieron en colocar aproximadamente por 24 horas las muestras bajo condiciones de reacción de oxidación de CO. Para analizar y comparar los resultados obtenidos de estos experimentos, se reporta el porcentaje de conversión de CO en función del tiempo.

2.5. Caracterización

A continuación se describe los fundamentos de las técnicas empleadas y el procedimiento seguido para caracterizar los catalizadores activados con el fin de entender el comportamiento catalítico de las mismas.

2.5.1. Análisis químico elemental

Por medio de un microscopio electrónico se incide un haz de electrones con una energía determinada en la muestra, por lo que se obtienen diferentes señales debido a la interacción de los electrones con el material. El haz se dirige hacia la muestra y

algunos de los electrones son absorbidos, otros son dispersados (“rebotados”) y otros la atraviesan.

En un microscopio electrónico de barrido, se incide un haz de electrones a una muestra gruesa opaca a los electrones, con este haz focalizado se realiza un barrido; la interacción haz-muestra es inelástica¹, por lo anterior la microscopía electrónica de barrido (SEM) sirve para obtener información morfológica del material. La colisión de un electrón del haz dirigido con un átomo de la muestra origina diferentes señales dependiendo de la energía con la que llegue.

Cuando un electrón con suficiente energía colisiona con los átomos de la muestra se puede liberar un electrón debido a que es excitado, por lo que se producen vacancias las cuales por estabilidad son ocupadas por electrones de un nivel energético mayor. En esta transición se produce la señal de rayos X característicos. Los rayos X son colectados por un detector en el cual se identifica la energía emitida desde la muestra, la cual es característica de cada elemento. Así por medio de la espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), se obtiene un espectro en el cual se observa la radiación Bremsstrahlung que es un continuo (ver sección 2.5.4) y la señal de rayos X característicos que corresponde a picos. La intensidad de la señal de rayos X es un indicativo de la cantidad de cada elemento presente en la muestra.

Un análisis químico semicuantitativo por EDS funciona como una manera de saber que cantidad de metal se depositó en el soporte durante la síntesis de los catalizadores. El análisis químico del oro y paladio en las muestras secas (sin tratamiento térmico) se llevó a cabo en un Microscopio electrónico de barrido JEOL 5900-LV con un detector de EDS Marca Oxford Modelo ISIS en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del USAII de la UNAM. Este análisis se realizó aproximadamente en 25 zonas distintas de las muestras con lo que se obtuvo un promedio del material depositado en el soporte.

2.5.2. Reducción con temperatura Programada (TPR)

Es una técnica termo-analítica que proporciona información sobre la temperatura a la cual se produce un cambio en el estado de oxidación de la muestra. Esta técnica se utilizó para determinar la reducibilidad de las especies depositadas (fase activa y promotora) en el soporte. La reducción con temperatura programada consiste en calentar la muestra mientras se pasa una corriente de algún gas inerte (N_2 o Ar) que contiene el gas reductor (H_2) a través del catalizador sólido reducible. La concentración de hidrógeno y su consumo se monitorean con un detector de conductividad térmica

¹La dispersión inelástica produce electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X característicos, fonones, plasmones.

(TCD).

Para el desarrollo de esta técnica se utilizó un micro reactor, *in-situ* Research (RIG-150). En el plato poroso de la columna de cuarzo se colocó 50 mg de catalizador sin activar. Una mezcla correspondiente a 50 mL de argón y 50 mL de H₂/Ar al 10% se puso en flujo mientras se calentaba desde temperatura ambiente hasta 600 °C, siguiendo una rampa de 10 °C/minuto. La evolución del H₂ se detectó en una celda TCD, en donde se monitoreó la concentración del mismo para conocer el consumo del gas en función de la temperatura.

2.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión consiste en una columna vertical compuesta por lentes electromagnéticas (condensadoras, objetiva, intermedias y proyectora) las cuales por medio de un campo dirigen hacia la muestra el haz de electrones proveniente de una fuente, siendo las más comunes filamento de tungsteno y monocristal de hexaboruro de lantano.

En general un microscopio de transmisión funciona de la siguiente manera: los electrones emitidos por la fuente son acelerados por un potencial. El haz emitido se focaliza por medio de lentes condensadoras hacia la muestra la cual debe ser delgada (menor a 100 nm) para permitir el paso de los electrones, de tal manera que la estructura del material sufra la mínima alteración. Después de atravesar la muestra los electrones pasan a una lente objetiva y la imagen es amplificada por medio de una lente proyectora para por último llegar a una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

Dependiendo de la interacción haz-muestra, se provoca la aparición de diferentes señales. En el caso de la microscopía electrónica de transmisión, se tienen electrones transmitidos que son los que pasan directamente la muestra sin ser desviados de su trayectoria inicial y electrones difractados, ambos después de atravesar la muestra, los cuales por medio de la lente objetiva son proyectados sobre una pantalla fluorescente para formar una imagen (en dos dimensiones) o el patrón de difracción ya que un electrón que traspasa la muestra da información del arreglo cristalino.

Hay que considerar que cuando se envía un electrón a un átomo, sufre una desviación por interacciones Coulombicas con el núcleo o interacción con la nube electrónica del átomo, por lo que se puede presentar dispersión elástica o inelástica. La primera se caracteriza por conservar la energía; mientras que en la segunda, cambia la energía de entrada y salida por la interacción. La dispersión elástica es más localizada por ello sirve para la producción de imágenes de alta resolución.

Cuando el proceso se lleva a cabo elásticamente, se puede producir dispersión de

Rutherford lo cual explica la fuerte dependencia de la dispersión elástica de ángulo alto con el número atómico, Z [54]. Es por esto que cambios en el espesor de la muestra y el número atómico provocaran contraste. Para obtener las imágenes de contraste Z se requiere que el microscopio se encuentre en modo STEM.

Parte de la selectividad y actividad de los catalizadores se sabe que está influida por el tamaño de partícula, la interacción con el soporte y la morfología de la fase activa; es por ello que la caracterización por medio de microscopía puede dar información que ayude a entender el comportamiento que presentan. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron con un microscopio de alta resolución (HR-TEM) 2010 FastTem en el IF-UNAM y un microscopio ARM 200F, en el IIM-UNAM; los dos de la marca JEOL.

En ambos casos el microscopio estaba equipado con un detector de contraste Z o modo HAADF (High angle annular dark field scanning transmission electron-microscopy) y una unidad para modo STEM, lo que se utilizó para conocer el tamaño promedio de partícula en cada uno de los catalizadores. Todas las imágenes fueron tomadas a 200 KV.

Los catalizadores fueron observados por TEM después de que se les realizó un tratamiento térmico *ex-situ* a 500 °C con H_2 siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 2.2.

2.5.4. Difracción de Rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitud de onda del orden de Armstrong, los cuales fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Eilhem Conard Röntgen. Experimentalmente se descubrió que tienen la misma naturaleza que la luz visible pero con longitud de onda menor; una de sus características sobresalientes es que esta radiación no se desvía ante la presencia de un campo eléctrico o magnético. Como la longitud de onda de estos rayos es similar a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, se pueden utilizar como método para entender la naturaleza estructural de algunos materiales por medio de su difracción.

La producción de este tipo de radiación se da usualmente en un tubo de rayos catódicos. Por emisión termoiónica los electrones del filamento (cátodo) se desprenden y se aceleran por un potencial, estos son dirigidos hacia el ánodo que es un cristal (fuente de rayos X). El electrón energético sufre una desviación brusca al acercarse al núcleo de los átomos por lo que se emite un fotón de rayos X conocido como radiación Bremsstrahlung o de frenado, la cual produce un espectro continuo. Sin embargo, experimentalmente también se ha visto que se producen líneas características de cada

material las cuales tienen argumentos cuánticos. En el último caso, los electrones chocan con los átomos del cristal con la energía suficiente para alcanzar una subcapa de éste y excitar sus electrones produciendo vacancias. Al tener que estar en equilibrio el átomo, se realiza una transición de capas u orbitales más energéticos a uno de menor energía donde se encontraba el hueco, emitiendo un haz de rayos X. Esta radiación es conocida como emisión característica y depende de la consistencia química del ánodo. La diferencia energética se manifiesta en diferente longitud de onda dependiendo de las transiciones. Usualmente reciben el nombre de la capa donde se da la vacante, así si la transición se da del nivel L al K se conoce como k_α mientras que si se da del M al K se les denomina K_β .

Cuando el haz de rayos X entra en contacto con el cristal, se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades (difractograma), que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Donde n es un número entero que corresponde al orden de difracción, λ la longitud de onda con la que está radiando, d la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia.

Experimentalmente lo que se hace es incidir un haz de rayos X monocromático a la muestra, este se difracta y los rayos que están en fase dan como resultado una interferencia constructiva por lo que las intensidades se detectan en un contador registrando el ángulo al que se realiza dicho proceso. La difracción arroja como resultado un patrón de difracción característico para cada material. La información proporcionada por los difractogramas, ofrece conocimiento del sistema cristalino (tamaño y forma de celda), es decir ayuda a conocer la estructura interna de la muestra en estudio.

Las mediciones de Difracción de rayos X formaron parte de la caracterización de las muestras. Para lo cual se utilizó un difractómetro BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE con radiación de longitud de onda de 1.5406 Å por medio de una fuente de cobre (Cu_{k_α}), con una resolución de 0.001°, usando un filtro de Ni. Las intensidades se midieron en pasos de 0.020° en el intervalo 2θ de 10° - 100° a temperatura ambiente. Las mediciones se realizaron en el IIM de la UNAM.

Posteriormente para determinar las fases de TiO_2 obtenidas en las muestras, los difractogramas obtenidos de cada una de ellas se compararon con los espectros reportados en la base de datos International Centre for Diffraction Data (ICDD) para anatasa y rutilo. Los patrones de difracción obtenidos se presentan en el siguiente capítulo.

2.5.5. Espectroscopia UV-Visible

La radiación ultra violeta y visible es una parte del espectro electromagnético que abarca longitudes de onda en un rango de 200 a 400 nm y 400 a 800 nm respectivamente.

La radiación interacciona con la materia de diferente manera, en general los fenómenos más comunes son reflexión, propagación y transmisión; sin embargo, también pueden ocurrir procesos tales como dispersión, fluorescencia y fosforescencia. Durante la propagación, si la frecuencia de la radiación es resonante con la frecuencia de transición de los átomos en el medio, se lleva a cabo una absorción y la radiación que no se absorbe es la que se transmite. Al absorber se produce un aumento en la energía de los átomos (o moléculas) de los materiales, la cual en ocasiones puede causar transiciones electrónicas²; en algunos átomos, la energía de los fotones UV-visible es suficiente para inducir dicho fenómeno.

En los metales, los electrones libres de los átomos interactúan con la luz de tal forma que se puede polarizar por lo cual se forma un plasma. En un metal un plasma consiste de iones positivos que conforman la red y un gas de electrones libres que cancelan la carga de los iones [55], es decir, un dipolo. Esto se da de la siguiente manera: cuando se aplica un campo electromagnético, el campo eléctrico acelera los electrones libres (de conducción), desplazando la nube electrónica, entonces los iones positivos de la red cristalina fija inducen una fuerza restauradora que se opone al movimiento de los electrones provocando un desplazamiento debido a la atracción hacia el núcleo, pero por la acción del campo electromagnético a la vez se opone una fuerza restauradora en sentido contrario. El resultado final es que el gas de electrones comienza a oscilar respecto a la posición fija de los iones comportándose como un oscilador armónico. A esta oscilación se le llama oscilación de plasma. El plasma tiene una frecuencia natural de resonancia. Ya que el plasma tiene una frecuencia de vibración, estas oscilaciones se pueden cuantizar y al cuanto de las oscilaciones del plasma se le denomina plasmón.

Entre las propiedades de las nanopartículas metálicas se encuentra la de plasmón de superficie localizado (PSL), que se da en partículas de unos cuantos nanómetros de tamaño en donde la partícula es menor que la longitud de onda incidente [56]. En estos casos la proporción de átomos en la superficie respecto al volumen es muy superior a la del seno del metal y la interacción es tal que la frecuencia de plasma coincide con la radiación electromagnética del rango de UV-visible por lo que se provoca la absorción de fotones. La energía de la radiación necesaria para producir una banda de absorción que es característica, conocida como banda de resonancia plasmónica superficial (BRPS),

²En las moléculas las transiciones son del orbital HOMO al LUMO. Aunque hay que recordar que en los materiales la energía está en una serie de bandas en lugar de los estados discretos del átomo.

depende de diversos factores como densidad de los electrones, naturaleza del metal, tamaño y forma de la partícula (que definen la distribución de carga) y composición del medio en el que se encuentra. Estos factores influyen en la banda plasmónica ya que las partículas dispersan la luz cambiando su función dieléctrica y al estar relacionada con el índice de refracción modifica la óptica. Lo anterior es más obvio en coloides donde la banda en el visible define el color de la solución. Entonces, se tendrá una banda localizada en una longitud de onda característica para cada metal.

Para observar la evolución del plasmón de superficie de los metales depositados en el soporte, los catalizadores se monitorearon mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible. Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro CARY 5000 (UV-Vis-Nir), equipado con una cámara de reacción Praying Mantis y un cartucho de calentamiento ambos de la marca Harrick. El tratamiento térmico fue *in-situ* con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. desde temperatura ambiente hasta 500 °C con un flujo de 40 mL/min. de H₂/Ar, dejando el material bajo estas condiciones por 1 hora. Las medidas se realizaron en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm. Se tomó un espectro cada 5 minutos durante el tratamiento térmico. Para realizar la medición del espectro de referencia, se utilizó una pastilla de politetrafluoroetileno (Teflón) de Aldrich. Los resultados se reportan en términos de la función F(R) que corresponde a Kubelka-Munk (absorbancia).

2.5.6. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS)

La radiación infrarroja se puede clasificar en tres regiones: IR-cercano correspondiente a número de onda entre 12500 y 4000 cm⁻¹, IR-medio con un rango de 4000-667 cm⁻¹, e IR-lejano con el intervalo de 667-50 cm⁻¹.

Los átomos en una molécula se encuentran en movimiento relativo por lo que, cuando un sólido interacciona con radiación infrarroja ésta puede ser absorbida por sus moléculas y dado que se entra en resonancia producir una excitación de estados de menor energía a uno más energético lo cual se manifestaría en vibración. En este sentido, las vibraciones de una molécula son: estiramientos (cambios de la distancia interatómica), doblamientos (cambio de ángulo entre los enlaces) y rotaciones alrededor de los enlaces. Si estas transiciones vibracionales producen cambios en el momento dipolar de las moléculas, entonces se dice que son activas en el infrarrojo ya que originan una banda de absorción característica en el espectro.

Cuando se trabaja con materiales sólidos (como polvos), mediante reflexión difusa o especular se puede obtener información al usar radiación del rango del mediano in-

frarrojo. En una muestra en polvo se tienen múltiples reflexiones en la superficie de los pequeños granos que lo componen, los cuales se encuentran orientadas aleatoriamente, por lo que la radiación se refleja en todas direcciones. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés), se basa en el análisis de la radiación dispersada de la muestra en polvo. En ella se realiza una transformada de Fourier de la señal emitida después de la interacción con la muestra para obtener un espectro idéntico al de la espectroscopia convencional. “A diferencia de la espectroscopia de absorción IR, en la que hay una relación lineal entre la concentración de la muestra (que viene dada por la ley de Beer), en espectroscopia de reflexión difusa esto no ocurre. Por lo tanto, el análisis cuantitativo por esta técnica no es sencillo, si bien puede emplearse una función empírica debida a Kubelka y Munk que transforma los espectros de reflectancia en espectros semejantes a los de absorbanza clásicos. En estos espectros corregidos sí se encuentra una relación lineal entre la intensidad y la concentración” [57].

Las especies iónicas de las nanopartículas soportadas en los catalizadores son invisibles a la radiación IR, por lo que utilizar CO adsorbido como molécula sonda puede proporcionar indirectamente información sobre la naturaleza química de la superficie. El CO presenta diferente frecuencia natural de oscilación dependiendo de los sitios en los que se adsorbe por lo que un seguimiento por DRIFTS de este proceso es un indicativo del estado de oxidación de las especies en la superficie de la nanopartícula depositada sobre el soporte.

En esta técnica, la activación del catalizador se realizó *in-situ* para evitar variaciones en las condiciones del material después del tratamiento térmico. Lo que se hizo fue colocar en la celda del equipo una rejilla sobre la cual se puso la muestra en polvo a analizar, cuidando que la superficie del polvo quedara plana. Una vez montada la muestra, se realizó el tratamiento térmico con una rampa de calentamiento la cual se llevó desde temperatura ambiente hasta 500 °C aumentando 2 °C por minuto en un flujo de 40 mL/min de H₂ 10% en balance con Ar. Cuando se alcanzaron los 500 °C -que corresponde a la temperatura de tratamiento térmico-, se dejó el catalizador bajo las mismas condiciones por 1 hora, en seguida se dejó enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo el flujo. Por último se purgó el sistema con N₂ por 10 minutos.

La evolución del espectro DRIFT se adquirió bajo las siguientes condiciones: Se tomó un espectro de referencia con un flujo de N₂, posterior a esto, el material se puso en interacción con la molécula de prueba, para lo que se utilizó una mezcla al 5% CO/N₂ y cada 5 minutos se adquirió un espectro. La muestra estuvo en estas condiciones durante 2 horas y se siguió el progreso de las bandas aproximadamente a

23 °C. Posteriormente, se incrementó la temperatura en intervalos de 50 °C hasta 300 °C con el flujo de CO, con la finalidad de monitorear la desorción de CO. En este caso los espectros se tomaron cada vez que se aumentaba la temperatura.

Los resultados se reportan en unidades de Kubelka-Munk (referentes a la absorbancia) vs. número de onda. Esta técnica se llevó a cabo en un espectrómetro Nicolet iS50R FT-IR con una cámara de reacción Praying Mantis.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se describen los resultados obtenidos del análisis de las muestras al evaluarse su actividad catalítica para la oxidación de CO y al ser caracterizadas por las diferentes técnicas mencionadas en el capítulo 2.

Hay que recordar que se prepararon los siguientes catalizadores: monometálico de oro (Au/TiO_2), monometálico de paladio (Pd/TiO_2) y bimetálicos de oro-paladio por medio de tres modificaciones en el método de depósito-precipitación con urea (DPU). Para los bimetálicos por depósito-secuencial se varió el orden en que se colocaron los metales, es decir, se sintetizó un catalizador en el que primero se depositó oro en TiO_2 con el método DPU y posterior al secado a 80 °C se depositó el paladio también por DPU –los catalizadores preparados en este orden se denominan “***Pd-Au/TiO₂***”. Para el otro catalizador bimetálico se invirtió el orden de depósito de los metales –los catalizadores preparados en este orden se nombran “***Au-Pd/TiO₂***”. También se preparó un catalizador por co-depósito precipitación, en este último caso para diferenciar de aquellos preparados por depósito-secuencial se denomina “***Au-Pd/TiO₂ (co-DPU)***”.

3.1. Análisis químico elemental

Todos los catalizadores fueron preparados considerando una carga de 3 % p/p de oro. En el caso de los catalizadores bimetálicos para una relación atómica 1:1 el porcentaje en peso considerado de Au y Pd fue 3 % y 1.62 % respectivamente. En la tabla 3.1 se presenta la carga teórica y experimental de los metales depositada en el soporte en porcentaje en peso. Asimismo, se presenta la relación atómica Au:Pd para las muestras en estudio; la relación teórica se expresa entre paréntesis.

Tabla 3.1: Análisis elemental. Carga teórica y experimental de Au y Pd en los catalizadores.

Catalizador	Carga Nominal (% peso)		Carga Experimental (% peso)		Relación atómica Au:Pd
	Au	Pd	Au	Pd	
<i>Au/TiO₂</i>	3.0	-	2.55	-	-
<i>Pd/TiO₂</i>	-	1.62	-	0.36	-
<i>Pd-Au/TiO₂</i> (1:1)	3.0	1.62	2.5	0.54	1:0.40
<i>Au-Pd/TiO₂</i> (1:1)	3.0	1.62	3.67	0.31	1:0.16
<i>Pd-Au/TiO₂</i> (1:1) co-DPU	3.0	1.62	2.21	0.51	1:0.43
<i>Au-Pd/TiO₂</i> (1:0.75)	3.0	1.22	2.6	0.28	1:0.20
<i>Au-Pd/TiO₂</i> (1:1.25)	3.0	2.02	3.17	0.43	1:0.25
<i>Au-Pd/TiO₂</i> (1:1.5)	3.0	2.41	2.49	0.46	1:0.34

En todos los casos la carga de oro es cercana a la teórica, como se esperaba por lo reportado en diversos estudios [12, 16]. Sin embargo, en el caso del paladio se tiene un depósito muy bajo en todos los catalizadores.

En el catalizador monometálico de paladio se depositó únicamente 22.22% de la cantidad teórica. Además de lo anterior, al comparar las muestras preparadas para una relación teórica 1:1 por las diferentes metodologías, es posible notar en la tabla 3.1 que cuando la síntesis es secuencial depositando primero el oro hay un mayor depósito de paladio, mientras que al realizarse con el orden contrario el depósito de paladio es menor. A su vez, cuando la síntesis se lleva a cabo por co-depósito, también se logra una mayor cantidad de paladio depositado, muy cercana a la obtenida en el catalizador Pd – Au/TiO₂. En el bimetálico Au – Pd/TiO₂ se depositó el 19% del paladio teórico, mientras que la cantidad depositada en Pd – Au/TiO₂ (co-DPU) y Pd – Au/TiO₂ fue respectivamente de 31% y 33%. Lo anterior sugiere que la presencia de oro ayuda para que el paladio se integre en los catalizadores.

Por otra parte, cuando se analiza la cantidad de metal depositado en los catalizadores bimetálicos Au – Pd_x/TiO₂ preparados siguiendo el mismo procedimiento pero con diferente relación atómica, se observa que no se consigue depositar el total del paladio teórico. Sin embargo, sí se sigue una tendencia al cambiar la carga de paladio teórico ya que conforme se aumenta ésta, en las muestras se obtiene un mayor depósito. Al comparar el catalizador Au – Pd/TiO₂ (teórico 1:0.75) y Au – Pd/TiO₂ (teórico 1:1)

se puede observar que en el primero se depositó un menor porcentaje de paladio (0.28 % p/p); sin embargo, también se depositó una menor cantidad de oro por lo cual cuando se compara la relación real pareciera que se invierte el orden respecto al paladio.

En lo subsiguiente los catalizadores Au – Pd/TiO₂ con diferente relación atómica se denominaran por su relación real, colocando esta etiqueta entre paréntesis.

3.2. Propiedades catalíticas

Para encontrar el porcentaje de conversión de CO en CO₂ en función de la temperatura de reacción se utilizó la ecuación 3.1:

$$\%Conversión = \frac{C_i - C_A}{C_i} \quad (3.1)$$

Donde C_i corresponde a los conteos iniciales de CO a la entrada del reactor y C_A a la cantidad de CO a la salida del reactor.

Las condiciones bajo las cuales se obtuvo mejor actividad catalítica, es decir, las condiciones óptimas de trabajo, se lograron al realizar el tratamiento térmico *in-situ* a 500 °C con H₂ (véase anexo 2), debido a lo cual los materiales fueron tratados térmicamente para activarlos a esta temperatura.

Las pruebas catalíticas desarrolladas con una dilución al 20 %, consistieron en colocar 20 % de catalizador y 80 % de TiO₂, para analizar los catalizadores; comparando en este caso los bimetálicos sintetizados por diferente método con el monometálico de oro y el monometálico de paladio después de ser activados *in-situ* a 500 °C en un flujo de H₂ (figura 3.1). Cabe mencionar que la reacción de oxidación de CO es exotérmica por lo que puede existir un gradiente de temperatura en reacción, motivo por el cual la dilución del catalizador ayudaría a restringir dicho fenómeno para poder analizar el comportamiento catalítico en régimen cinético. En este caso, la actividad del catalizador bimetálico Au – Pd/TiO₂ es mayor que la de los otros catalizadores; por lo anterior se puede considerar que este catalizador bimetálico preparado mediante DPU-secuencial es el óptimo.

Se observa que de todos los materiales, el monometálico de paladio presenta menor conversión de CO en función de la temperatura. Se requiere temperaturas de reacción mayores a 100 °C para que comience a ser activo. En esta figura se puede observar que los tres catalizadores bimetálicos son activos a temperaturas bajas, a 0 °C presentan un porcentaje de conversión por arriba del monometálico de oro. Los catalizadores Pd – Au/TiO₂ y Au – Pd/TiO₂ se mantuvieron por encima del monometálico de oro

al aumentar la temperatura de reacción, mientras que la evolución de la conversión con el catalizador Pd – Au/TiO₂ (co-DPU) fue más lenta conforme se incrementó la temperatura de reacción.

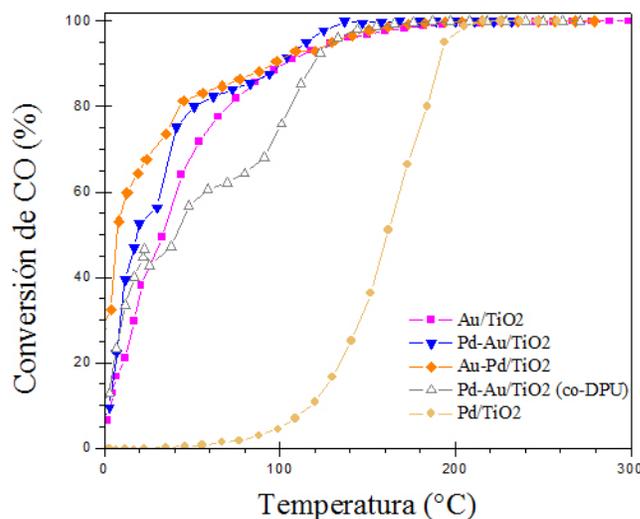


Figura 3.1: Pruebas catalíticas en la oxidación de CO para catalizadores bimetálicos (diferente método de síntesis) y monometálicos Au y Pd, con dilución al 20 % (20 % de catalizador y 80 % de inerte) y T. T. a 500 °C en H₂.

A bajas temperaturas el catalizador Au – Pd/TiO₂ destaca ya que presenta la mayor conversión. En particular, si se compara dicho catalizador con el de oro, en su actividad existe un gran contraste. Ambos catalizadores son activos en la reacción de oxidación de CO desde 0 °C aunque a esta temperatura el catalizador monometálico de oro presenta una conversión del 5 %, mientras que el catalizador bimetálico del 30 %. Este desfase en el comportamiento es evidente hasta aproximadamente 120 °C (véase figura 3.1). A temperatura ambiente el catalizador Au – Pd/TiO₂ alcanza una conversión del 70 % y Au/TiO₂ del 35 %. Además el bimetálico llega al 100 % de conversión a menor temperatura de reacción que el monometálico, con una diferencia aproximadamente de 100 °C.

En el anexo 3 se presentan los valores calculados de TOF y rapidez de reacción de los catalizadores, lo cual confirma que la actividad es mayor en los bimetálicos a bajas temperaturas, por lo cual su desempeño es mejor que el del catalizador monometálico de oro.

Por otra parte, se realizó una serie de catalizadores en la que se varió la relación Au/Pd, tomando como base el método de síntesis DPU-secuencial depositando primero paladio y después oro, el cual resultó ser el catalizador con mejor actividad catalítica.

La activación se llevó a cabo bajo las condiciones óptimas encontradas, es decir, 500 °C en H₂.

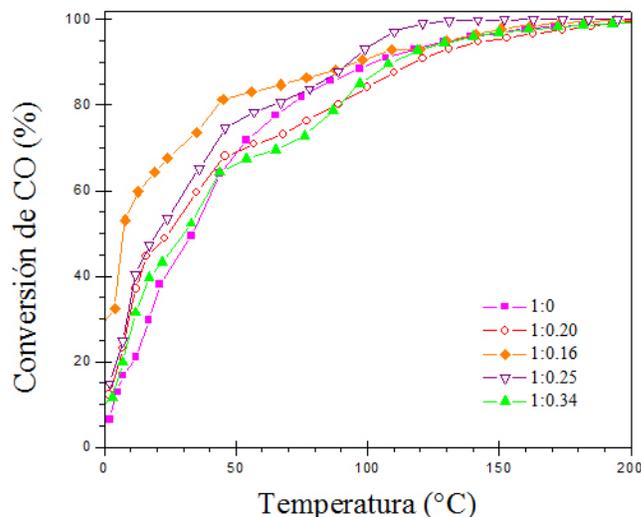


Figura 3.2: Porcentaje de conversión en la oxidación de CO en función de la temperatura de reacción del sistema de catalizadores bimetalicos Au – Pd_x/TiO₂ con dilución al 20 % (20 % de catalizador y 80 % de inerte) y T. T. a 500 °C en H₂.

En este sistema bimetalico **Au-Pd_x/TiO₂** se analizó la conversión de CO también haciendo una dilución al 20 %. Cuando la temperatura de reacción es de 0 °C todos los catalizadores son activos, destacando Au – Pd/TiO₂ (relación 1:0.16) con 30 % de conversión. Este catalizador es el que mostró mejor actividad al compararse por el método de síntesis. En el intervalo de temperatura de reacción de 0 °C a 90 °C, el sistema sigue la misma tendencia obteniéndose la mejor actividad catalítica para la relación 1:0.16 y en orden decreciente 1:0.25, 1:0.20 y 1:0.34. Sin embargo, al incrementar la temperatura, el comportamiento es ligeramente diferente, dando los mejores resultados para la relación 1:0.25, puesto que este logra el 100 % de conversión a una menor temperatura de reacción como se puede observar en las curvas “*light-off*” de la figura 3.2. Además de lo anterior, se puede notar que a bajas temperaturas todos los catalizadores bimetalicos son más activos que el monometalico de oro. Al llegar a una temperatura de reacción de 80 °C la referencia monometalica de oro supera el porcentaje de conversión de los catalizadores con relación 1:0.20, 1:0.34, pero sigue estando por debajo de los que tienen relación 1:0.16 y 1:0.25.

Se puede observar de las curvas “*light-off*” de la figura 3.2 que al aumentar la cantidad de paladio en los catalizadores se tiene mejor porcentaje de conversión; sin embargo, existe cierto límite dado que al llegar a la relación 1:0.34 dicho comportamiento dismi-

nuyó siendo el catalizador menos efectivo. Por lo anterior, se cree que los átomos de Pd deben estar migrando en exceso a la superficie, lo que genera que el CO no pueda activarse de la manera adecuada, es decir, que la activación no se este llevando en los átomos de Au, ocasionando que la conversión disminuya [42].

Este análisis resulta muy interesante y revelador ya que es un indicativo de que la cantidad de paladio en la superficie es determinante para la actividad catalítica. También vale la pena mencionar que a pesar de que se tiene una cantidad baja de paladio en los catalizadores bimetalicos, sí se puede observar la influencia en la actividad respecto a la monometálica de oro.

3.3. Pruebas de desactivación

Se realizaron pruebas de desactivación a los catalizadores bimetalicos con la finalidad de saber que tan estables son, para lo cual se mantuvieron bajo condiciones de reacción (oxidación de CO), a 35 °C por 24 horas.

En la figura 3.3 se muestra la conversión en función del tiempo de los catalizadores sintetizados por diferente método.

Todos los catalizadores pierden actividad con el tiempo. El catalizador monometálico de oro pierde el 90 % de su conversión inicial al transcurrir 24 h bajo condiciones de reacción. De los tres bimetalicos sintetizados por diferente método, el catalizador Au – Pd/TiO₂ es el más estable con el tiempo, aunque al pasar 24 h en reacción pierde 76 % de su conversión inicial. Por su parte los catalizadores Pd – Au/TiO₂ y Pd – Au/TiO₂ (co-DPU) disminuyen su actividad catalítica constantemente con el tiempo. En 6.03 h el bimetalico preparado por DPU-secuencial pierde 67 % de su conversión inicial y al transcurrir las 24 h de reacción, 89 %. Respecto al que se sintetizó por co-DPU, este resulta menos estable ya que durante las primeras 5 h de reacción disminuye 80 % su actividad inicial y al final de la prueba, pierde 90 % de actividad.

Como se puede ver en la figura 3.3, hay una notable diferencia en la estabilidad de los catalizadores, dependiendo del método de síntesis seguido. Al comparar los tres bimetalicos con el monometálico de oro hay un gran contraste. El catalizador Au – Pd/TiO₂ es el que mejor estabilidad tiene además de ser el más activo de los tres y durante toda la prueba se desactiva menos que el de oro. El catalizador Pd – Au/TiO₂ presenta un comportamiento muy similar al monometálico de oro; sin embargo, se mantiene ligeramente más estable a partir de las 3.5 h de reacción. El catalizador Pd – Au/TiO₂ (co-DPU) es menos estable que la referencia de oro y de los tres catalizadores es el que pierde la actividad más fácilmente desde las primeras horas

de reacción, lo cual ya se había observado por otros autores [42]. Por lo que combinar Pd con Au produce catalizadores más activos que el monometálico de oro cuando la síntesis se realiza por depósito precipitación secuencial y en particular, cuando se añade el Au al Pd se tiene un mejor resultado.

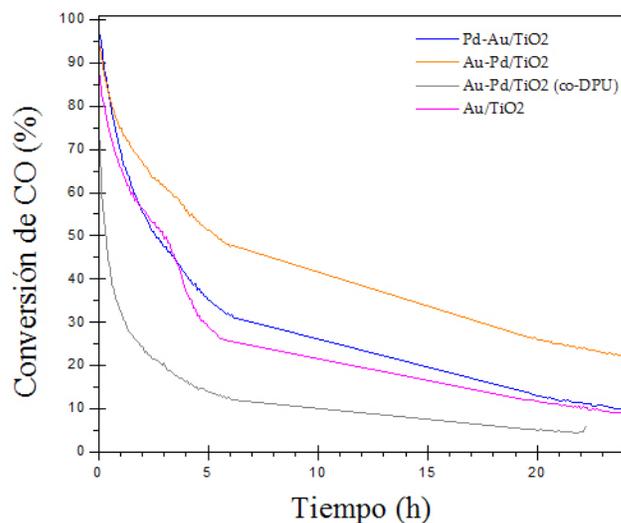


Figura 3.3: Pruebas de estabilidad en la reacción de oxidación de CO a 35 °C en función del tiempo para catalizadores sintetizados por diferente método. Dilución al 20 % (20 % de catalizador y 80 % de inerte) y T. T. a 500 °C en H₂.

Otro aspecto interesante se presenta al comparar el resultado de la estabilidad con las pruebas de actividad en función de la temperatura, ya que estos siguen la misma tendencia, es decir que, el catalizador más activo es el más estable y el de menor actividad es el menos estable. Lo anterior es muy interesante debido a que esta discrepancia se puede deber a que hay más sitios de Pd en la superficie de los catalizadores menos activos, así como a su difusión hacia la superficie de las nanopartículas en condiciones de reacción.

Por otra parte, en la figura 3.4 se muestra el porcentaje de conversión de los catalizadores bimetalicos preparados por DPU-secuencial en donde se colocó primero el Pd y después el Au, con diferente relación molar; también se presenta la conversión del monometálico de oro por fines comparativos. En este caso se escogieron algunos catalizadores por ser representativos. Las condiciones fueron las mismas que para los bimetalicos preparados por diferente método.

El catalizador Au – Pd/TiO₂ (que tiene relación atómica 1:0.16) continúa siendo el más estable, seguido por el catalizador Au – Pd/TiO₂ (1:0.25) cuyo porcentaje de conversión en actividad catalítica también es mayor al monometálico de oro. En las pri-

meras tres horas de interacción con la mezcla, los catalizadores Au – Pd/TiO₂ (1:0.25) y Au/TiO₂ se comportan de igual manera; sin embargo, después de este tiempo, el catalizador bimetalico evoluciona de forma más estable ya que el catalizador de oro presenta una rápida desactivación entre las tres y seis horas de reacción. Por otra parte, el catalizador monometálico de oro y el bimetalico Au – Pd/TiO₂ (1:0.34) se comportan de la misma manera durante la prueba aunque con una ligera diferencia en las primeras 5 h. Por lo tanto, Au – Pd/TiO₂ es el mejor catalizador.

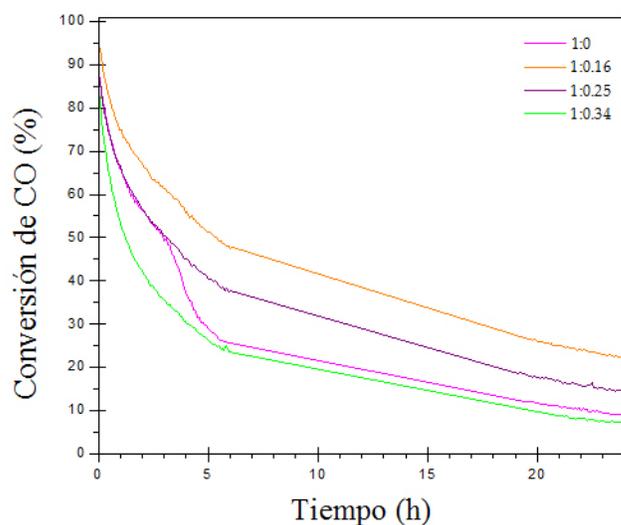


Figura 3.4: Pruebas de estabilidad en la reacción de oxidación de CO a 35 °C en función del tiempo para catalizadores sintetizados con diferente relación atómica. Dilución al 20 % (20 % de catalizador y 80 % de inerte) y T. T. 500 °C en H₂.

En este caso, también se observa la misma tendencia al comparar las figuras 3.2 y 3.4 ya que tanto en actividad como en estabilidad se presenta el siguiente orden Au – Pd/TiO₂ > Au – Pd/TiO₂ (1:0.25) > Au/TiO₂ ≥ Au – Pd/TiO₂ (1:0.34). Por lo que, la diferencia observada tanto en la actividad como en la estabilidad de estos catalizadores, se puede relacionar con la cantidad de paladio, debido a que entonces este podría encontrarse en la superficie de las partículas, delimitando en cierta forma los sitios de Au.

Estos experimentos ilustran la influencia del paladio en las nanopartículas bimetalicas ya que puede inducir mayor estabilidad al restringir la difusión y por ello la síntesis del oro.

3.4. Reducción con temperatura Programada (TPR)

La reducibilidad de las muestras fue evaluada por medio de un análisis cualitativo de TPR con H_2 . Los catalizadores fueron analizados sin previo tratamiento térmico.

La figura 3.5 presenta los perfiles de H_2 -TPR, de las referencias monometálicas Au/TiO₂ y Pd/TiO₂ y los catalizadores bimetalicos Pd – Au/TiO₂, Au – Pd/TiO₂ y Au – Pd/TiO₂ (co-DPU) con la finalidad de comparar la influencia del método de síntesis.

En el perfil de consumo de hidrógeno del catalizador Au/TiO₂ se presenta solamente un pico característico aproximadamente en 135 °C, el cual se debe a la reducción de Au^{3+} a Au^0 ; el pico comienza a formarse a 105 °C y finaliza en 170 °C. Respecto al catalizador monometálico de paladio, se observa un pequeño pico durante la TPR asociado a la reducción de Pd^{2+} a Pd^0 , la baja intensidad de este pico posiblemente se debe a la cantidad de metal depositado en la muestra. El consumo máximo de esta muestra se presenta a 57 °C y comienza en 45 °C para finalizar en 78 °C. Se sabe que la reducción de paladio (Pd^{2+}) con H_2 se da a bajas temperaturas, cerca de los 50 °C aunque esta temperatura puede variar dependiendo de la cantidad de paladio en la muestra [58, 59].

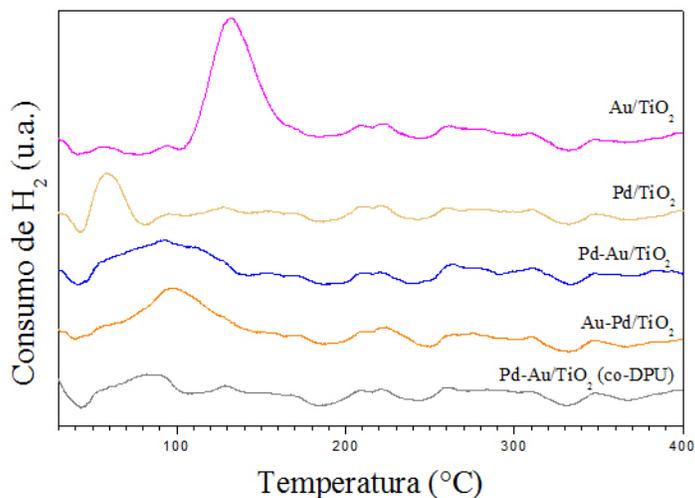


Figura 3.5: Termogramas de catalizadores monometálicos de Au y Pd, y bimetalicos sintetizados por diferente método.

El pico de consumo de hidrógeno de los catalizadores bimetalicos preparados mediante diferente método aparece entre 50 y 130 °C. En el caso del catalizador Pd – Au/TiO₂ el máximo consumo se presenta a 88 °C y se puede observar una señal ancha; mientras

que en Au – Pd/TiO₂ (co-DPU) el máximo está cercano a 85 °C y es poco visible por su baja intensidad. Por su parte, el pico del catalizador Au – Pd/TiO₂ se localiza en 95 °C, es decir, está desplazado respecto de los otros bimetálicos y se encuentra más cercano a la temperatura de reducción del oro posiblemente debido a que en esta muestra se depositó menor carga de paladio. Lo anterior denota la influencia del paladio en los catalizadores, ya que el pico de reducción se desplaza a temperaturas menores respecto al catalizador de oro y mayores a la temperatura de reducción del paladio. Se sabe que la disminución de la temperatura de reducción por H₂, de óxidos metálicos se puede inducir por medio de metales de transición como el Pd y Pt, gracias a un efecto spillover mediante el que se conduce a la activación de átomos de hidrógeno al ser disociados, lo cual puede reducir los óxidos metálicos [58]. Este resultado también muestra que existe una interacción de ambos metales.

Por otra parte, en la figura 3.6 se muestra los perfiles de TPR para los catalizadores bimetálicos del sistema Au – Pd_x/TiO₂ con x = 0.20, 0.16, 0.25 y 0.34, y también se presentan los de Au/TiO₂ y Pd/TiO₂ por fines comparativos.

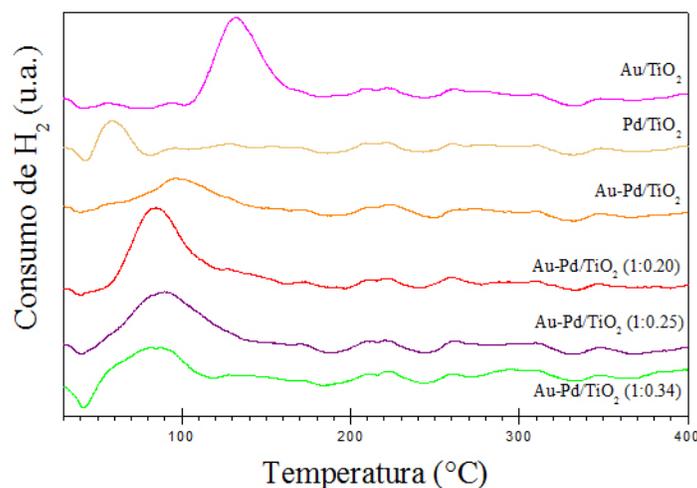


Figura 3.6: Termogramas de catalizadores monometálicos de Au y Pd, y bimetálicos preparados con diferente relación Au:Pd.

Algo interesante es que la intensidad del pico es menor en el caso del catalizador Au – Pd/TiO₂, además de que se encuentra desplazado a mayor temperatura (95 °C). Dicho catalizador es el que contiene menor carga de paladio. Respecto al catalizador con relación 1:20 se tiene un pico bien definido con el consumo máximo a 85 °C, la misma temperatura que el de relación 1:0.25. Sin embargo, la notable diferencia entre ambos es la intensidad del pico, para la relación 1:0.20 es más intenso y angosto, mientras que

para 1:0.25 es ancho y menos intenso. Por su parte el catalizador 1:0.34 presenta un pico ancho y con baja intensidad el cual tiene el mayor consumo aproximadamente a 75 °C. Por lo tanto, el aumento en la cantidad de paladio induce la disminución en la temperatura de reducción del oro presente en los catalizadores.

La temperatura de reducción puede ser un indicativo de la dispersión de las partículas ya que se ha visto en catalizadores de paladio soportado, que cuando se encuentra bien disperso y por lo tanto separadas unas partículas de las otras, hay un mayor número de moléculas PdO en contacto con el soporte y entonces esto aumenta la temperatura al requerir más energía; es por ello que ésta disminuye con un aumento en la carga [58]. Ahora bien, se sabe que mientras aumenta la dispersión de las partículas de Pd, más activo se vuelve el catalizador en la oxidación de CO [43]; de este modo, la estructura y la carga juegan un papel fundamental para el desempeño catalítico. En los termogramas de todos los catalizadores bimetalicos se puede observar que presentan solamente un pico de consumo de H₂, por lo que hay interacción de los metales. Es evidente que se presentan diferencias en el arreglo del Au y Pd en todos los catalizadores bimetalicos; entonces, al compararlos por el método de síntesis, la diferencia en la temperatura de reducción se puede asociar con la forma de interacción entre el Pd y el Au; asimismo, una baja actividad se puede asociar con una alta dispersión del Pd en superficie, ya que algunos sitios activos podrían estar ocupados por Pd y además, al existir interacción de este con el Au, los dímeros de Pd presentes pueden estar limitados de tal forma que no sean suficientes para la disociación del oxígeno [43].

3.5. Propiedades estructurales

3.5.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las figuras 3.7 a 3.9 corresponden a imágenes representativas de contraste Z adquiridas por microscopia electrónica de transmisión, en ellas se muestra la distribución de las nanopartículas sobre el soporte. La caracterización por TEM se realizó a los catalizadores después de haber sido tratados térmicamente a 500 °C en H₂ para activarlos.

El tamaño de partícula es un factor importante en la actividad catalítica por lo que mediante imágenes en modo HAADF o contraste Z se determinó el tamaño promedio de partícula metálica y la desviación estándar en los catalizadores. El diámetro de partícula (d_s) y la desviación estándar (σ) fueron calculados con las ecuaciones 3.2 y 3.3 respectivamente:

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (3.2)$$

$$\sigma = \left[\frac{\sum (d_i - d_s)^2}{\sum n_i} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

Donde n_i corresponde al número de partículas con diámetro d_i .

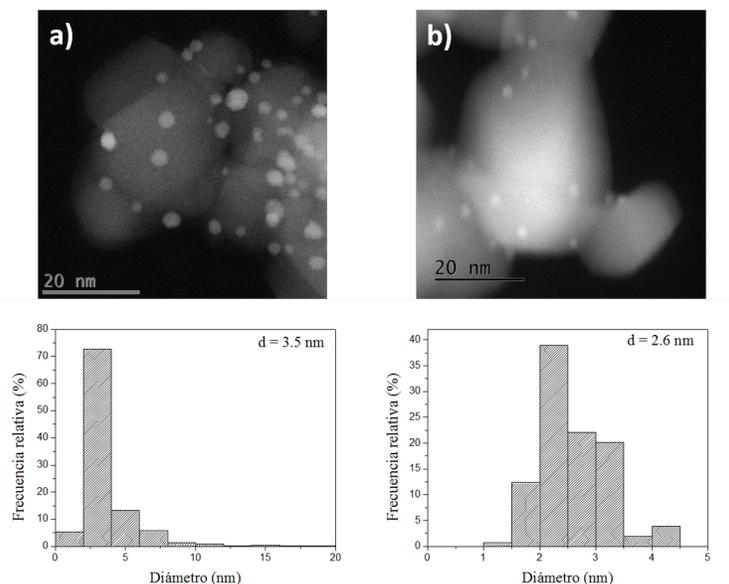


Figura 3.7: Imágenes de contraste Z y distribución de tamaño de partícula. Catalizadores monometálicos: a) Au/TiO₂ y b) Pd/TiO₂, activados a 500 °C en H₂.

En la tabla 3.2 se reportan los tamaños promedio de partícula metálica de los catalizadores bimetalicos, monometálico de oro y monometálico de paladio, al ser activados a 500 °C en H₂.

Al comparar los catalizadores bimetalicos sintetizados por diferentes métodos, en general el tamaño de partícula se encuentra en un intervalo de 2.2 nm a 3.0 nm; mientras que el catalizador monometálico de Au/TiO₂ presenta un diámetro promedio de 3.5 nm y el monometálico de paladio de 2.6 nm como se puede observar en la tabla 3.2. Respecto a la desviación estándar, se puede observar que la dispersión alrededor de la media está entre 0.48 y 1.10 en dichas muestras bimetalicas.

De estos catalizadores, el tamaño de partícula es ligeramente mayor para el catalizador bimetalico Au – Pd/TiO₂, sintetizado por depósito-secuencial; sin embargo, no existe una diferencia significativa con los otros catalizadores por lo que no se puede asegurar que exista una dependencia con el método de preparación.

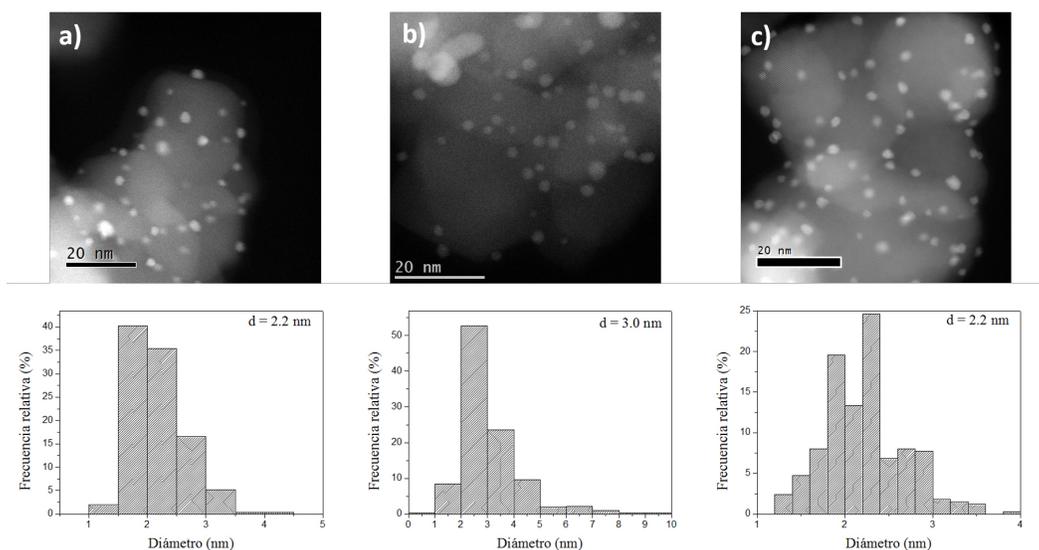


Figura 3.8: Imágenes de contraste Z y distribución de tamaño de partícula. Catalizadores bimetalicos preparados por diferente método a) Pd – Au/TiO₂, b) Au – Pd/TiO₂, c) Pd – Au/TiO₂ co-DPU, activados a 500 °C en H₂.

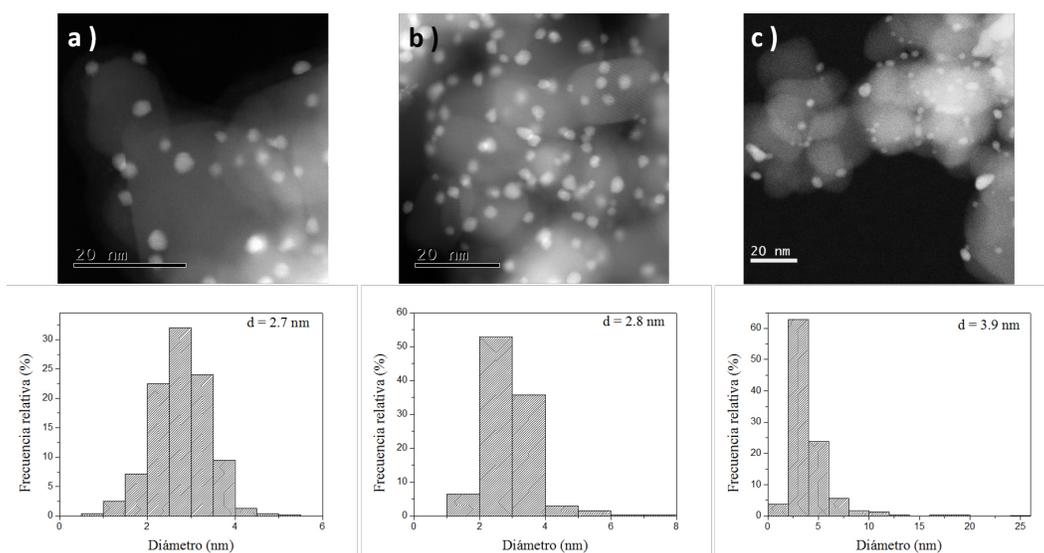


Figura 3.9: Imágenes de contraste Z y distribución de tamaño de partícula. Catalizadores bimetalicos con diferente relación atómica: a) Au – Pd/TiO₂ (1:0.20), b) Au – Pd/TiO₂ (1:0.25), c) Au – Pd/TiO₂ (1:0.34), activados a 500 °C en H₂.

Tabla 3.2: Tamaño promedio de partícula.

Catalizador	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)
<i>Au/TiO₂</i>	3.5	1.89
<i>Pd/TiO₂</i>	2.6	0.58
<i>Pd – Au/TiO₂</i> DPU-sec	2.2	0.49
<i>Au – Pd/TiO₂</i> DPU-sec	3.0	1.10
<i>Pd – Au/TiO₂</i> co-DPU	2.2	0.48
<i>Au – Pd/TiO₂</i> (1:0.20)	2.7	0.64
<i>Au – Pd/TiO₂</i> (1:0.25)	2.8	0.73
<i>Au – Pd/TiO₂</i> (1:0.34)	3.9	2.02

Además de lo anterior, la distribución de tamaño de partícula en los catalizadores preparados por depósito-secuencial es más homogénea que el sintetizado por co-depósito.

Comparando el tamaño de los catalizadores bimetálicos con los monometálicos, es importante notar que la referencia monometálica de oro presenta un diámetro promedio mayor que los otros catalizadores, mientras que la referencia monometálica de paladio presenta un diámetro promedio intermedio. Por otra parte, si se compara el tamaño de las partículas formadas en los dos catalizadores monometálicos, en la tabla 3.2 se observa que en el de paladio se obtuvo una partícula más pequeña, posiblemente porque el paladio es menos propenso a la sinterización; la distribución de tamaño en ambos catalizadores no fue homogénea pero en el caso del catalizador de oro se encontraron partículas grandes dando como resultado que el tamaño promedio fuera mayor. Por lo tanto, la inserción del paladio produce un decremento en el tamaño de partícula.

Por otra parte, al analizar los catalizadores bimetálicos preparados con diferente relación atómica, el tamaño promedio de partícula está entre 2.7 nm y 3.9 nm, sobresaliendo el catalizador *Au – Pd/TiO₂* (1:0.34) con un tamaño de partícula mayor, ya que en los otros catalizadores, sus tamaños son muy cercanos a *Au – Pd/TiO₂*, *Au/TiO₂* y *Pd/TiO₂*. Sin embargo, en el catalizador *Au – Pd/TiO₂* (1:0.34), se tiene una desviación estándar de 2.02 nm, debido a que su distribución fue irregular, encontrándose algunas partículas grandes; mientras que la distribución del tamaño de partícula es más homogénea en los catalizadores *Au – Pd/TiO₂* (1:0.25) y *Au – Pd/TiO₂* (1:0.20) lo cual puede estar relacionado con la actividad catalítica.

El contraste en las partículas es homogéneo en todos los catalizadores por lo que se podría pensar que se forma una aleación ya que se ha visto [41] que cuando se realiza

un tratamiento térmico a 500 °C se puede presentar esta estructura debido a difusión de los átomos de oro a la superficie; sin embargo, no se puede asegurar lo anterior así como tampoco descartar que se esté formando una monocapa en la superficie de alguno de los dos metales, motivo por el cual, también sería difícil de detectar (mediante esta técnica) una estructura *core-shell*. Es por ello que para tratar de conocer el arreglo de los metales en los catalizadores por medio de los sitios activos en la superficie de los mismos, se realizan otras pruebas como por ejemplo DRIFTS, las cuales se presentan posteriormente. Cabe mencionar que en todos los catalizadores se tiene las partículas muy bien distribuidas en el soporte.

3.5.2. Difracción de Rayos X

La figura 3.10 muestra los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores representativos después de ser sometidos a un tratamiento térmico a 500 °C en un flujo de hidrógeno. Se identificó la presencia de las fases cristalinas anatasa (A) y rutilo (R) del soporte (ICDD 00-021-1272 y 00-021-1276 respectivamente) como se puede apreciar en esta figura, lo cual se esperaba ya que se sabe que el TiO_2 degussa se compone de 75 % anatasa y 25 % rutilo. La finalidad de realizar este estudio fue conocer la dispersión de los metales (Au y Pd), en los catalizadores.

No se observan picos correspondientes a monocristales o fases oxidadas de Au y Pd en los patrones de difracción. Solamente se observa picos de difracción asociados al soporte (las dos fases mencionadas), por lo que el tamaño de partícula tanto en el catalizador monometálico de oro como en los bimetálicos es menor a 5 nm y por lo tanto no es detectable por el equipo; en el caso del catalizador monometálico de paladio la carga es muy baja encontrándose por abajo del límite de detección. Adicionalmente, este resultado sugiere que los metales se encuentran altamente dispersos en el soporte lo cual confirma lo que se ha observado por microscopía electrónica de transmisión.

Además de lo anterior, si se hace un análisis más detallado de los patrones de difracción, no se observa corrimiento de los picos representativos de las dos fases presentes del soporte o alguna modificación significativa del patrón de difracción por la presencia de los metales, indicando que su cristalinidad no se ve afectada. Motivo por el cual, en los catalizadores con diferente relación atómica no se realizó difracción de rayos X.

Los picos en los patrones de difracción están bien definidos por lo que se puede observar el alto grado de cristalinidad asociado al TiO_2 . Solamente se observa la periodicidad debido al soporte y no se observa que exista una periodicidad debida a los metales depositados.

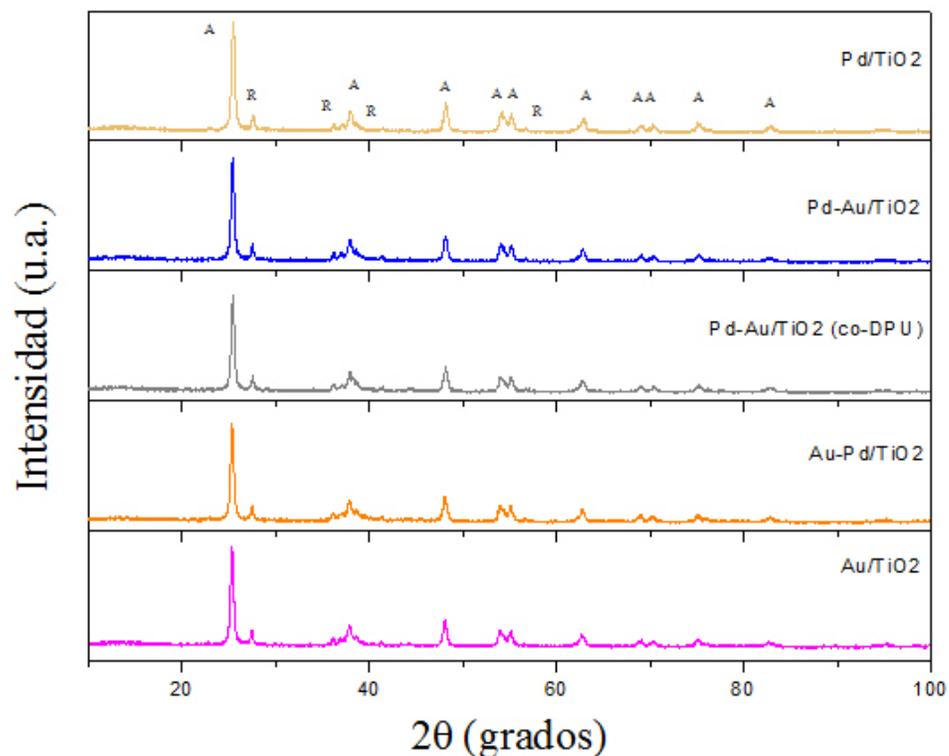


Figura 3.10: Patrones de difracción de rayos X. Catalizadores monometálicos: Au/TiO₂ y Pd/TiO₂; y bimetalicos: Au – Pd/TiO₂, Pd – Au/TiO₂ co-DPU, Pd – Au/TiO₂ activados a 500 °C en H₂.

3.6. Espectroscopia UV-Visible

A continuación se presentan los espectros de UV-Visible adquiridos durante la activación de los catalizadores en H₂/Ar. Mediante esta técnica se siguió la formación de la banda de resonancia plasmónica de superficie (BRPS) para conocer su posición.

Por medio de la espectroscopia UV-Visible es posible seguir el proceso de formación de las nanopartículas al detectar los cambios del espectro durante el tratamiento térmico; esto debido a que cuando los iones metálicos se reducen se puede observar la formación de la BRPS. Por otra parte, la BRPS depende de diversos factores por lo que comparar los espectros de los catalizadores bimetalicos con los monometálicos puede indicar la interacción de los metales formando una estructura bimetalica. Cabe mencionar que en todos los casos se tiene la presencia de la banda de absorción asociada al Ti, la cual se localiza en longitudes de onda menores a 400 nm como se indica en la literatura [60].

En la figura 3.11 se muestra la evolución del plasmón de superficie (PSL) del ca-

talizador Au/TiO₂ (después del secado), durante el tratamiento térmico; se observa claramente la formación de éste aproximadamente en 528 nm.

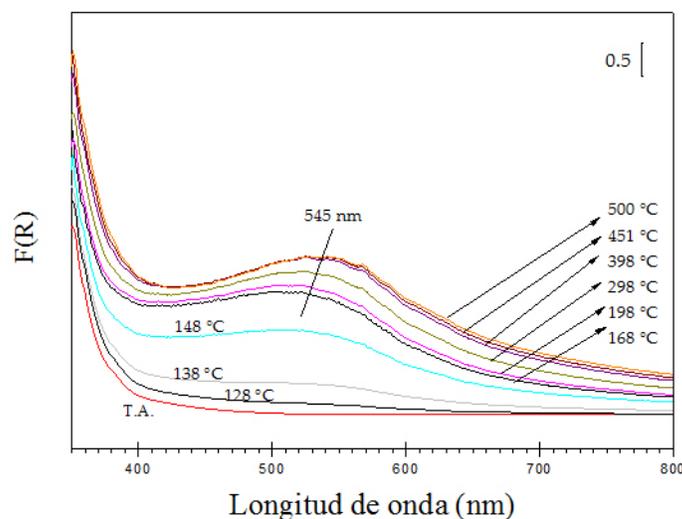


Figura 3.11: Evolución del espectro UV-vis en el catalizador monometálico Au/TiO₂ durante el tratamiento térmico a 500 °C en H₂/Ar.

Al inicio de la activación no se distingue ningún máximo de absorción por lo que a temperatura ambiente y al término del depósito metálico en el soporte, no se tiene plasmón. Cuando se alcanza una temperatura de 138 °C en el tratamiento térmico se comienza a observar una banda plasmónica y se tiene un incremento en la intensidad respecto de la línea base. Posterior a esto se va aumentando gradualmente la intensidad del pico de forma que en 168 °C se observa bien definido confirmando la reducción del oro. Después, incrementa la intensidad ligeramente con el aumento de la temperatura alcanzando su máximo al llegar a 500 °C. Recuérdese que una vez alcanzados los 500 °C se siguió isotérmicamente el proceso por 1 h; en esta etapa se puede ver un ligero corrimiento a mayor longitud de onda (545 nm) lo que indica que hay un aumento en el tamaño de partícula. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en TPR donde se observó que la reducción del oro comienza a 105 °C.

La longitud de onda de la resonancia de plasmón de superficie coincide con la literatura [35,40] aunque la intensidad puede variar al ser dependiente de la cantidad de oro, tamaño de partícula y morfología como se menciona en el capítulo 2.

El espectro de reflectancia difusa del catalizador Pd/TiO₂ seco, durante el tratamiento térmico, se muestra en la figura 3.12. Se observa ligeramente una banda de absorción entre 400 y 600 nm, lo cual puede deberse al tamaño de partícula [60,61], y a un cambio en la coloración de la muestra, ya que cambia de un color café claro al

inicio de la prueba, a ser grisácea después del tratamiento térmico.

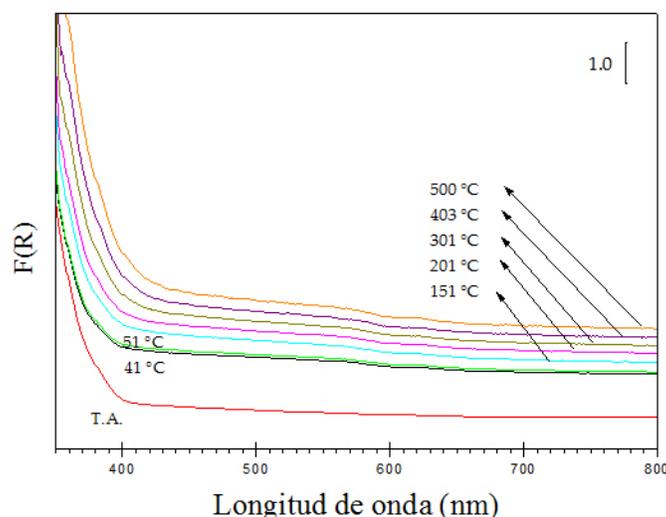


Figura 3.12: Evolución del espectro UV-vis en el catalizador monometálico Pd/TiO₂ durante el tratamiento térmico a 500 °C en H₂/Ar.

La intensidad inicial de la línea base en el espectro de absorción del catalizador Pd/TiO₂ es alta en comparación con la obtenida en la referencia monometálica de oro, debido al plasmón, e incrementa ligeramente con el aumento de temperatura durante la activación hasta alcanzar 500 °C. La posición de la banda del PSL de paladio ha sido reportada para partículas de tamaño mayor a 10 nm alrededor de 450-500 nm [60]; sin embargo, en la muestra no es perceptible, esto posiblemente debido a que se tiene una superposición de esta banda con la línea base hacia la de TiO₂, además de que la intensidad de la BRPS es poco intensa lo que dificulta su detección. Una banda en 440 nm se puede atribuir a la presencia de partículas PdO y posiblemente con una transición d-d [4,61,62]. También debe recordarse que la cantidad de paladio depositado es baja y la intensidad del PSL es función de la cantidad de metal. Aunque la intensidad inicial que presentó el espectro concuerda con lo reportado en la literatura.

El cambio más significativo en el espectro UV ocurre aproximadamente a 40 °C; comparando este resultado con la TPR, la temperatura concuerda con el inicio de la reducción del paladio.

La evolución de la BRPS del catalizador bimetálico Pd – Au/TiO₂ durante el tratamiento térmico se muestra en la figura 3.13. El PSL se localiza en 550 nm aproximadamente.

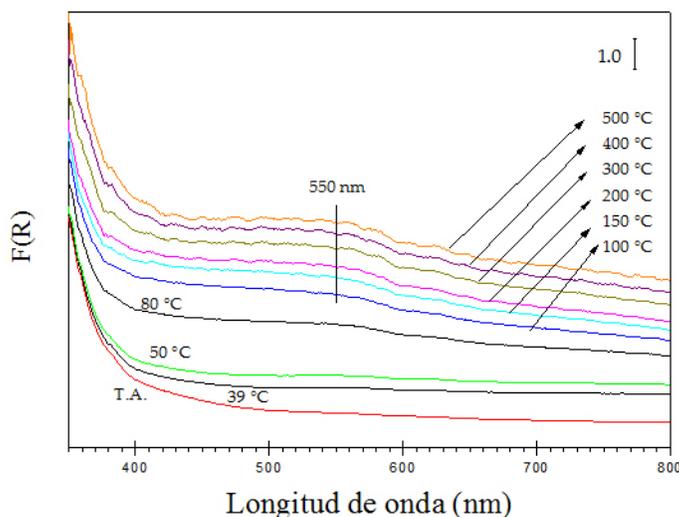


Figura 3.13: Evolución del espectro UV-vis en el catalizador bimetalico Pd – Au/TiO₂ durante el tratamiento térmico a 500 °C en H₂/Ar.

La BRPS es ancha y por ello menos definida que la del catalizador monometalico de oro. Se puede observar un incremento de la intensidad de la línea base a bajas temperaturas (40 °C), análogo a la referencia monometalica de paladio. Al aumentar la temperatura a 80 °C la intensidad se vuelve mayor de tal forma que se comienza a observar un pico de absorción debido a la formación del PSL el cual se define mejor con temperaturas más grandes, alcanzando su máxima intensidad hasta 500 °C. Sin embargo, a partir de una temperatura de tratamiento térmico de 200 °C el espectro se modifica gradualmente mostrando un ligero aumento en la intensidad cada 50 °C aproximadamente. Por analogía con el monometalico de paladio se cree que existe la presencia de sitios de Pd en la superficie.

Aunque un corrimiento de la banda hacia mayor longitud de onda y el ensanchamiento está usualmente asociado con un aumento en el tamaño de partícula, en este caso no corresponde a tal situación sino más bien a la interacción de los metales.

En la figura 3.14 se presenta la formación del PSL en el catalizador bimetalico Au – Pd/TiO₂ durante el tratamiento térmico. La BRPS se localiza en 550 nm, aunque se observa una pico ancho. Este resultado concuerda con la literatura [63].

La BRPS está menos definida que la del monometalico de oro y es más intensa, lo que puede indicar la interacción de los dos metales. El espectro de reflectancia difusa a temperatura ambiente comienza con una intensidad mayor que el catalizador de oro. Cuando el tratamiento térmico llega a 50 °C, el espectro no se modifica análogamente a la referencia de oro; sin embargo, a 79 °C comienza la formación del PSL. Se observa

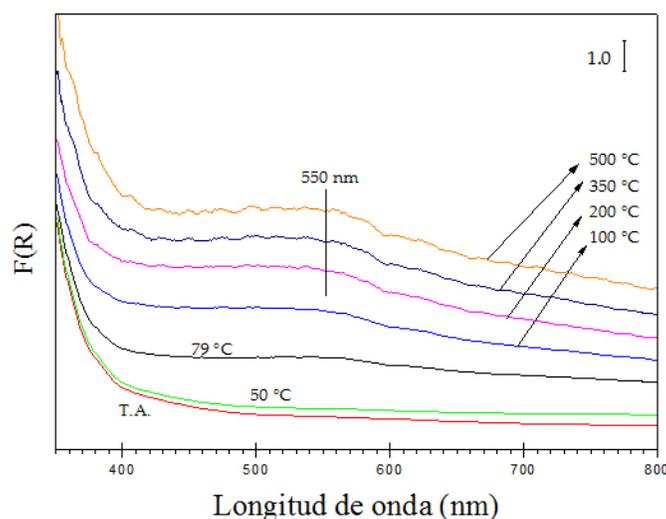


Figura 3.14: Evolución del espectro UV-vis en el catalizador bimetálico Au – Pd/TiO₂ durante el tratamiento térmico a 500 °C en H₂/Ar.

un cambio en la intensidad con el aumento de temperatura por lo que se define la BRPS gradualmente. El plasmón de este catalizador se puede observar más claramente en comparación con el bimetálico Pd – Au/TiO₂, ya que es más angosto, además de ser ligeramente más intenso, lo que sugiere que se tiene una mayor cantidad de oro en superficie por ser más semejante al catalizador monometálico de oro que al de paladio. Lo anterior podría explicar que se tenga una mejor actividad catalítica en este material debido a la existencia de un mayor número de sitios activos de Au en la superficie de las nanopartículas, permitiendo la activación del CO. Por su parte este resultado concuerda con que en el termograma correspondiente, se observa un pico en una temperatura más cercana a la de reducción del oro.

La figura 3.15 corresponde al catalizador Pd – Au/TiO₂ (co-DPU), en ella se observa un máximo aproximadamente en 560 nm. Al igual que en los casos anteriores de los catalizadores bimetálicos, se tiene una BRPS menos intensa que en el monometálico de Au.

La respuesta óptica del material en este caso es muy interesante dado que al inicio de la activación (a temperatura ambiente) no se observa ningún máximo de absorción pero cuando la temperatura de tratamiento térmico llega a 50 °C hay un ligero incremento en la intensidad del espectro siguiendo una tendencia muy similar a la línea base. Posteriormente, en 80 °C hay un mayor incremento de la intensidad produciendo un cambio notorio. En 150 °C se observa una pequeña banda de absorción debido al plasmón que se comienza a formar, lo que indica una débil interacción entre el paladio

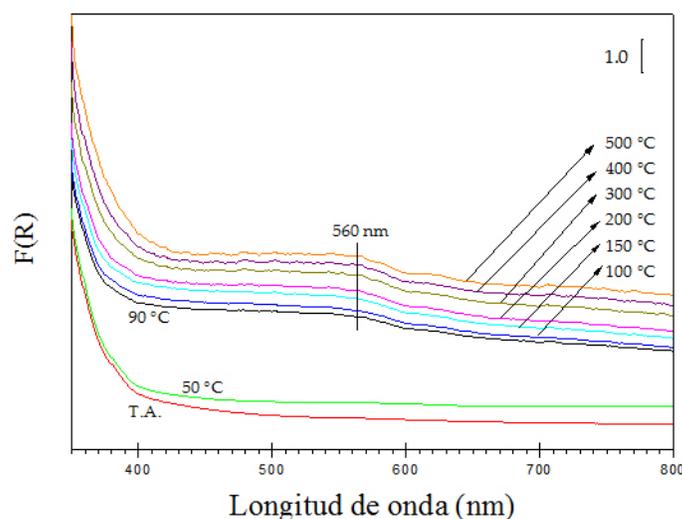


Figura 3.15: Evolución del espectro UV-vis en el catalizador bimetalítico Pd – Au/TiO₂ (co-DPU) durante el tratamiento térmico a 500 °C en H₂/Ar.

y el oro, además de que su intensidad es muy baja. A partir de esta temperatura, el aumento de la intensidad en su BRPS es bajo en comparación con los otros bimetalíticos y el monometalítico de oro.

La evolución de la BRPS con la temperatura presenta intensidades muy parecidas al monometalítico de paladio, lo cual sugiere que se tiene un entorno similar en la superficie de ambos. Es decir que en este catalizador bimetalítico se cuenta con mayor número de sitios de paladio en la superficie por lo que se cubre parcialmente sitios de oro, lo cual concuerda con los resultados catalíticos al ser este el catalizador con menor actividad de los tres sintetizados por diferente método. Además, al comparar los catalizadores Pd – Au/TiO₂ (co-DPU) y Pd – Au/TiO₂ que tienen características semejantes (carga metálica y tamaño), la diferencia en el espectro de UV-Vis y los termogramas del TPR de estos dos catalizadores, indica una distribución de carga electrónica distinta, lo cual como se menciona en el párrafo anterior se relaciona con la baja actividad catalítica.

Nótese que únicamente se presenta una banda del plasmón en cada uno de los catalizadores bimetalíticos, que en comparación con la del monometalítico de oro es más ancha y de menor intensidad, lo cual confirma que se tiene interacción de las especies de Au y Pd en superficie, y por lo tanto una estructura bimetalítica.

A continuación se presentan los espectros adquiridos durante el tratamiento térmico de los catalizadores preparados por DPU-secuencial al variar la relación atómica.

En la figura 3.16 se observa la evolución de la BRPS del catalizador Au – Pd/TiO₂ (1:0.20). En esta figura se puede observar una BRPS aproximadamente en 553 nm.

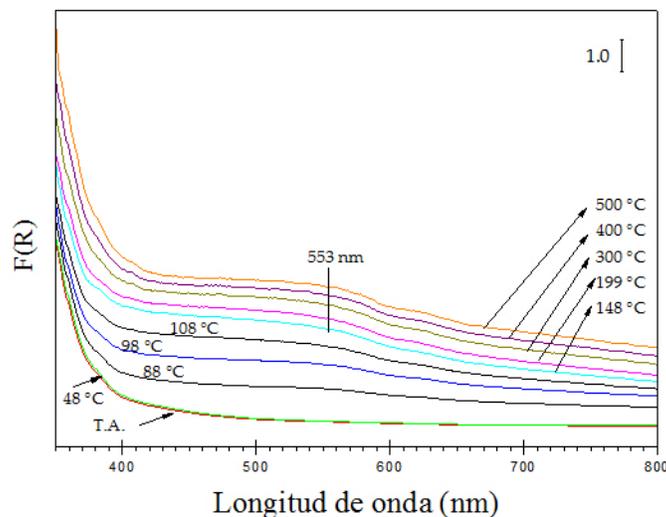


Figura 3.16: Evolución del espectro UV-vis en el catalizador bimetalico Au – Pd/TiO₂ (1:0.20) durante el tratamiento térmico a 500 °C en H₂/Ar.

En este caso, a temperatura ambiente se tiene especies iónicas puesto que no se presenta ninguna BRPS. Al aumentar la temperatura no se observa cambio significativo hasta aproximadamente 88 °C momento en el que comienza la formación de la BRPS. La intensidad de esta banda aumenta conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico y alcanza su intensidad máxima hasta 500 °C. Se tiene una banda ancha y por lo tanto no bien definida, entonces la dispersión muestra la interacción de los metales Au y Pd. Considerando el ancho y la intensidad de la BRPS, no existe una mayor semejanza a alguno de los dos monometálicos por lo que la distribución de carga electrónica es distinta en superficie.

En la figura 3.17 se observa la evolución de la BRPS del catalizador Au – Pd/TiO₂ (1:0.25). Se puede observar una banda ancha localizada aproximadamente en 560 nm.

Al comienzo de la prueba no se presenta ninguna BRPS por lo que ni el Au ni el Pd se encuentran en estado metálico. La evolución del espectro es similar a la del catalizador de oro ya que no presenta un aumento abrupto en la intensidad como el catalizador de paladio. La BRPS comienza a observarse a 82 °C, temperatura que en TPR corresponde al consumo máximo de H₂. Cuando la temperatura de tratamiento térmico es de 150 °C la banda ya se encuentra bien formada por lo que a partir de esta temperatura no cambia significativamente. La evolución de la BRPS es un indicativo de que se tiene interacción del Au y Pd.

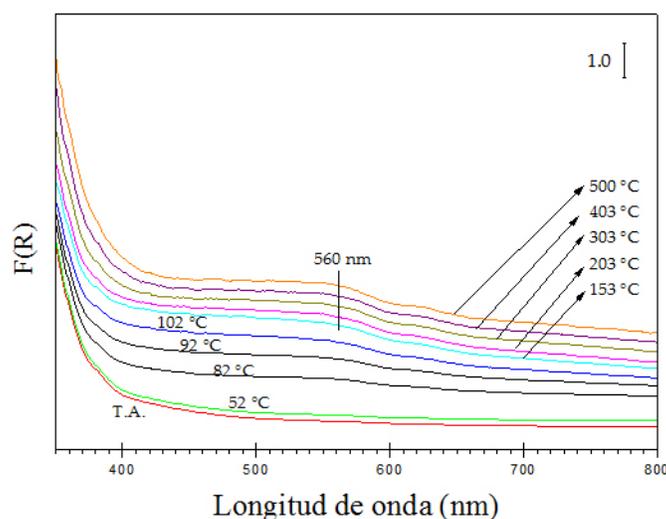


Figura 3.17: Evolución del espectro UV-vis en el catalizador bimetalico Au – Pd/TiO₂ (1:0.25) durante el tratamiento térmico a 500 °C en H₂/Ar.

La figura 3.18 corresponde a los espectros de reflectancia difusa del catalizador Au – Pd/TiO₂ (1:0.34), adquiridos durante el tratamiento térmico. En este catalizador, la BRPS es más ancha y menos definida que la del monometalico de oro lo que indica la interacción de los metales. Se observa la posición del PSL en 560 nm aproximadamente. La reducción se comienza a 70 °C y básicamente cuando la temperatura llega a 100 °C se tiene la BRPS bien formada. A partir de esta temperatura la BRPS no sufre cambios significativos aunque sí hay un ligero incremento de la intensidad. Los espectros presentan similitud con los obtenidos para el monometalico de paladio, la BRPS crece con el aumento de temperatura hasta los 500 °C. Por ello los sitios de paladio en las partículas tienen entornos similares en ambas muestras.

La banda de este catalizador es similar a las de los otros bimetalicos preparados por DPU-secuencial variando la relación atómica, por lo que se puede observar la influencia de la síntesis.

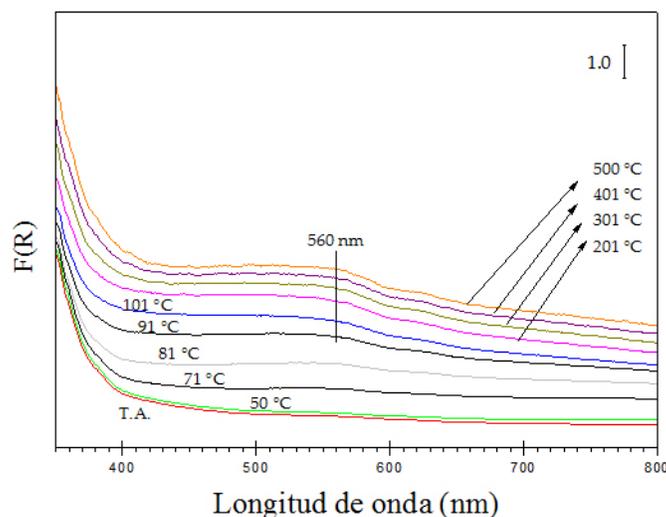


Figura 3.18: Evolución del espectro UV-vis en el catalizador bimetálico Au – Pd/TiO₂ (1:0.34) durante el tratamiento térmico a 500 °C en H₂/Ar.

3.7. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS)

Se realizó un análisis DRIFTS a los catalizadores con la finalidad de estudiar las especies de los metales presentes en la superficie, utilizando CO como molécula sonda, las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la prueba fueron: 40 mL/min de 5% CO/N₂ a temperatura ambiente. Las muestras fueron activadas *in-situ* a 500 °C en H₂.

En todos los catalizadores se presentó una banda localizada en 2173 cm^{-1} , la cual está asociada al CO gaseoso [64]. Esta banda se observa constante con el tiempo de exposición.

La figura 3.19 corresponde a la adsorción de CO en Au/TiO₂, en donde se tienen dos bandas: una a 2103 cm^{-1} y la segunda a 2068 cm^{-1} . La banda con mayor intensidad en este catalizador, se localiza aproximadamente en número de onda 2103 cm^{-1} y aparece desde el minuto seis de reacción. La banda se asocia a la adsorción de CO en sitios de baja coordinación de oro metálico ($Au^0 - CO$) ya que se sabe que el CO no se adsorbe en superficies planas de oro [42, 63]; esta crece inicialmente, para después de aproximadamente 30 minutos en contacto con CO comenzar a disminuir. Al seguir la evolución del espectro, se observa que la banda en 2068 cm^{-1} va aumentando su intensidad y se va definiendo mejor debido a que crece con el tiempo de exposición, mientras que la de 2103 cm^{-1} decrece con el tiempo, puesto que las especies de Au^0 se

transforman en $Au^{\delta-}$ [28, 45, 65].

El máximo de absorbancia localizado en 2068 cm^{-1} se relaciona con sitios de oro con carga parcialmente negativa ($Au^{\delta-} - CO$); este aparece aproximadamente al minuto 22 de adsorción, mostrándose en un principio con baja intensidad como una joroba y comienza a crecer con el tiempo. Algunos autores atribuyen el cambio de intensidad en esta banda a modificaciones en la superficie de la nanopartícula en presencia de CO para formar nuevos sitios debido a que se observa en soportes reducibles y en aquellos que no lo son como Al_2O_3 [45, 66]. Sin embargo, otra posibilidad asocia esta banda a la adsorción de CO en las partículas de oro cargadas negativamente como consecuencia de una transferencia de carga del soporte reducible a la partícula, por lo que estos sitios se pueden encontrar cerca de la interfase soporte-partícula o en pequeños clusters de oro [28, 40, 45, 65]. Además, el exceso de carga negativa por la transferencia del soporte al metal se puede relacionar a un aumento en la retrodonación en orbitales π del CO adsorbido lo que explicaría el incremento en la intensidad de la banda en 2068 cm^{-1} mientras la de oro metálico (Au^0) disminuye.

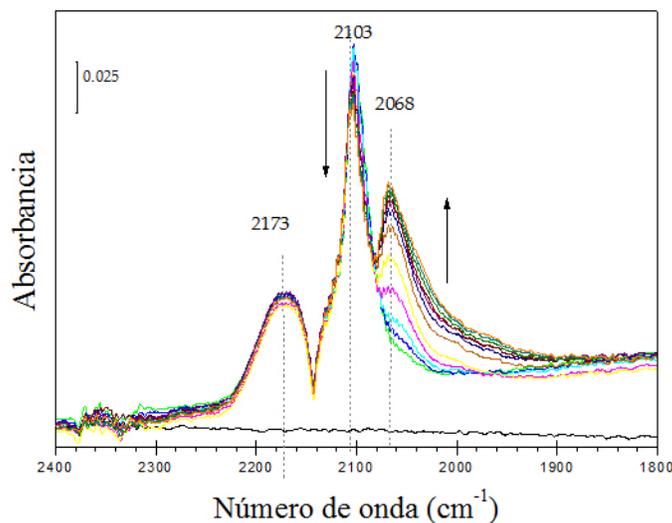


Figura 3.19: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador monometálico Au/TiO₂ activado a 500 °C en H₂, tomado a temperatura ambiente en flujo de CO durante 120 minutos.

Por otra parte, cuando se calienta el catalizador en una atmósfera de CO, como fue el caso de la segunda etapa de la prueba realizada en Au/TiO₂ (figura 3.20), se ve que hay un corrimiento de la banda localizada en 2068 cm^{-1} hacia números de onda mas pequeños (aprox. 2032 cm^{-1}) conforme la temperatura va aumentando, además de que su intensidad decae a la par. Esta banda desaparece al alcanzarse una temperatura de

250 °C. Este corrimiento en vez de asociarse a un efecto electrónico, se puede deber a una disminución de interacciones dipolo-dipolo por un menor grado de cobertura del CO en los sitios de adsorción del oro [35,63]. Respecto al máximo de absorción en 2103 cm^{-1} , este disminuye su intensidad por lo que la probabilidad de adsorción de CO en estos sitios es menor al aumentarse la temperatura.

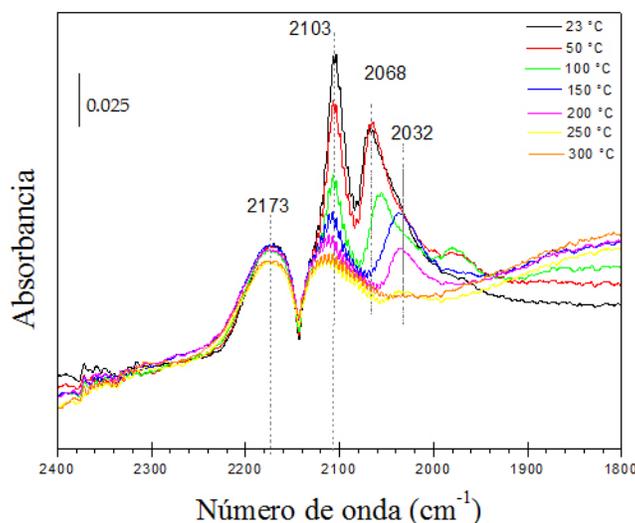


Figura 3.20: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador monometálico Au/TiO₂ activado a 500 °C en H₂, tomado a diferentes temperaturas en flujo de CO.

En el caso de la referencia monometálica de Pd/TiO₂ (véase figura 3.21), se presentan dos bandas de adsorción de CO. En 2086 cm^{-1} , se encuentra una banda vibracional que corresponde a la adsorción lineal de CO en sitios de paladio metálico, la cual crece ligeramente en los primeros minutos de interacción y se mantiene constante en el tiempo restante de la exposición al gas [42, 45, 63, 66]. Esta banda es la más intensa por lo que la mayoría de los sitios activos en la nanopartícula corresponden a Pd⁰. En el costado izquierdo de esta banda, a mayor número de onda (2120 cm^{-1}), se observa un hombro poco perceptible que está asociado al CO gaseoso. Cabe mencionar que en la muestra no se han encontrado señales (bandas) relacionadas con adsorción de CO en sitios Pd²⁺, las cuales han sido reportadas a temperatura ambiente en número de onda 2147 cm^{-1} [64], debido a que la muestra es reducida durante el tratamiento térmico. Por su parte, la banda ancha localizada en 1920 cm^{-1} es característica de especies puenteadas [42, 63, 67], la intensidad de esta banda también crece durante los primeros 30 minutos de exposición y es muy estable con el tiempo. Esta banda se debe a CO multienlazado en Pd⁰, aquí se tiene la contribución de sitios puenteados dobles

y triples de paladio metálico. La posición de estas bandas depende de diversos factores tales como la geometría de los sitios de adsorción y el grado de recubrimiento. Algunos autores [45, 59] sugieren que en catalizadores de paladio soportado, las bandas localizadas a mayores frecuencias se pueden asociar a la adsorción de CO en superficies de Pd(100) y para frecuencias menores la adsorción está asociada a superficies de Pd(111).

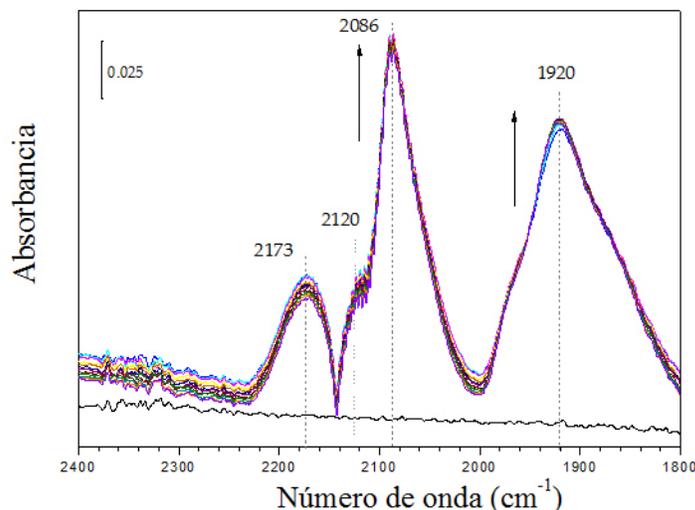


Figura 3.21: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador monometálico Pd/TiO₂ activado a 500 °C en H₂, tomado a temperatura ambiente en flujo de CO durante 120 minutos.

Al aumentar la temperatura en presencia de CO para desorber la molécula (figura 3.22), la intensidad del pico adscrito a la adsorción lineal en sitios de Pd⁰ disminuye y se recorre a 2077 cm⁻¹, es decir, ligeramente a números de onda menores, mientras es más perceptible el hombro de baja intensidad situado aproximadamente en número de onda 2120 cm⁻¹. El corrimiento de esta banda en el proceso de calentamiento puede deberse a un efecto de disminución en las interacciones dipolo-dipolo al pasar de una superficie saturada ($\theta_{máx}$) a una con menor grado de recubrimiento [45]. La energía de adsorción es baja en estos sitios por lo que es fácil desprender estas especies. La banda localizada en 1920 cm⁻¹ sufre un “corrimiento” hacia el azul (1959 cm⁻¹) al incrementar la temperatura para desaparecer a 300 °C. En este caso, al comenzar el calentamiento se tiene una curva ancha en cuyo espectro caen las especies puenteadas (doble y triple ligadura). Entonces, con el calentamiento se puede decir que las especies de mayor frecuencia desaparecen más fácilmente (a menor temperatura), lo cual indica un reordenamiento provocado por la desorción de CO en los puentes triples, posiblemente porque estos tienen un menor calor de adsorción [45]. Algo interesante en los

espectros es que al comenzar a aumentar la temperatura se tiene un incremento en intensidad de las bandas, lo cual puede sugerir que se está dando paso a una adsorción todavía en dichas temperaturas; sin embargo, se alcanza la máxima intensidad a 50 °C y a partir de esta temperatura comienzan a disminuir todas las bandas.

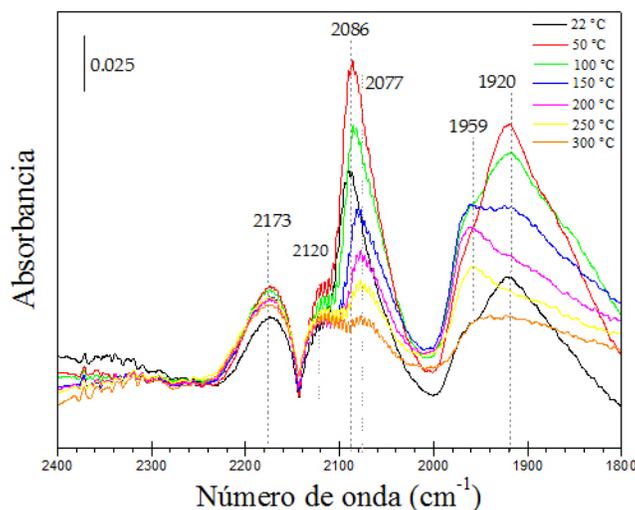


Figura 3.22: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador monometálico Pd/TiO₂ activado a 500 °C en H₂, tomado a diferentes temperaturas en flujo de CO.

En la figura 3.23 se presenta la curva de espectroscopia infrarroja del catalizador bimetalico Pd – Au/TiO₂. Se puede observar bandas de absorción en 2358 y 2339 cm⁻¹ correspondiente al intervalo de tiempo entre 33 y 43 minutos de exposición del catalizador al CO. Dichos números de onda corresponden a CO₂ gaseoso. Se tiene una zona correspondiente a CO adsorbido linealmente en Au⁰ (2102 cm⁻¹) y en Pd⁰ (2077 cm⁻¹). La primera disminuye su intensidad con el tiempo, mientras que la segunda es bastante estable. La presencia del máximo de absorción en 2040 cm⁻¹ sugiere que se tiene sitios de Au^{δ-} aunque aquí se puede notar que existe una influencia de la interacción con el paladio por lo que se encuentra desplazado respecto de la referencia monometálica de oro. Esta banda presenta una mayor intensidad con el tiempo de exposición al CO, tal como pasa en la muestra monometálica de oro para los sitios con carga parcial negativa. Es interesante notar que en este catalizador la absorbancia de Pd⁰ es mayor que la de Au⁰, por lo que se tiene mayor adsorción de CO en sitios de paladio. La banda ancha de carbonilos puenteados que se presentaba en el catalizador monometálico de paladio, en esta muestra bimetalica se bifurca. Se tiene carbonilos puenteados en las bandas 1944 cm⁻¹ y 1920 cm⁻¹ con un hombro en 1980 cm⁻¹ aproximadamente. Las bandas

vibracionales en dicho rango del espectro corresponden a adsorción de CO puenteado en planos de paladio metálico con doble ligadura. Cabe mencionar que, no se observan carbonilos con triple ligadura. Lo anterior denota que el Pd se encuentra altamente disperso, debido a que se tiene los dos metales en superficie, es decir que se tiene la formación de partículas bimetálicas lo cual limita en cierto sentido la formación de enlaces triples en el paladio y a su vez ayuda en el desempeño catalítico. Además de lo anterior, la intensidad de la zona de los carbonilos puenteados aumenta con el tiempo, pero es más notorio para la banda localizada en 1980 cm^{-1} .

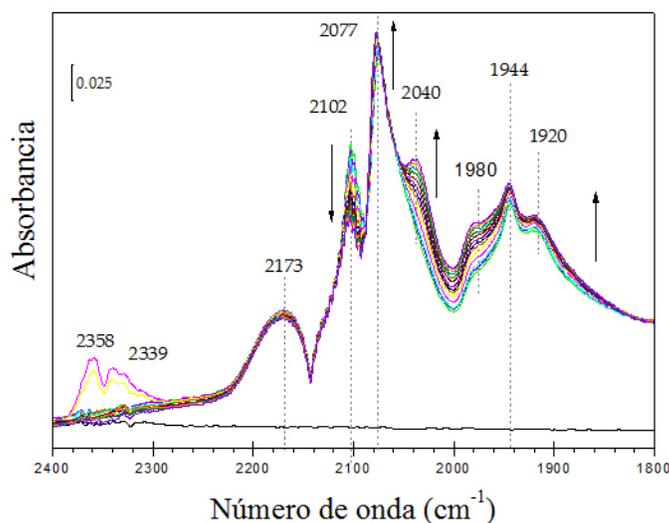


Figura 3.23: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador bimetalico Pd – Au/TiO₂ activado a 500 °C en H₂, tomado a temperatura ambiente en flujo de CO durante 120 minutos.

Al aumentar la temperatura en presencia del flujo de CO (figura 3.24), la banda asociada a sitios de Au^0-CO disminuye rápidamente, mientras que la absorción en Pd^0 aumenta alcanzando su máximo en 100 °C, momento en el que comienza a disminuir pero no desaparece la banda, por lo que la adsorción es más fuerte en los sitios de paladio. Además de lo anterior, puede observarse un corrimiento de 2077 cm^{-1} a 2069 cm^{-1} por una disminución de la cobertura de CO por las interacciones dipolo-dipolo como en la referencia monometálica [63]. La adsorción de CO en sitios $Au^{\delta-}$ cuando se aumenta la temperatura a 50 °C también es menor y a partir de que se llega a 100 °C desaparece del espectro. Una situación similar ocurre con la banda localizada en 1920 cm^{-1} , hay adsorción de CO a 50 °C pero a partir de 100 °C la banda es indistinguible. En los otros sitios de los carbonilos puenteados localizados a 1980 y 1944 cm^{-1} hay un aumento de la absorbancia al incrementarse la temperatura, alcanzando

el máximo a 100 °C, cuando la temperatura de adsorción es de 150 °C la banda en 1944 cm^{-1} disminuye ocasionando que se forme una banda ancha que incluye a ambas. Para temperaturas más altas, la banda localizada a 1944 cm^{-1} desaparece y la otra (1980 cm^{-1}) continúa disminuyendo. No se presenta CO puenteado con triple ligadura, lo cual se debe a que se tiene la interacción de Au y Pd [66].

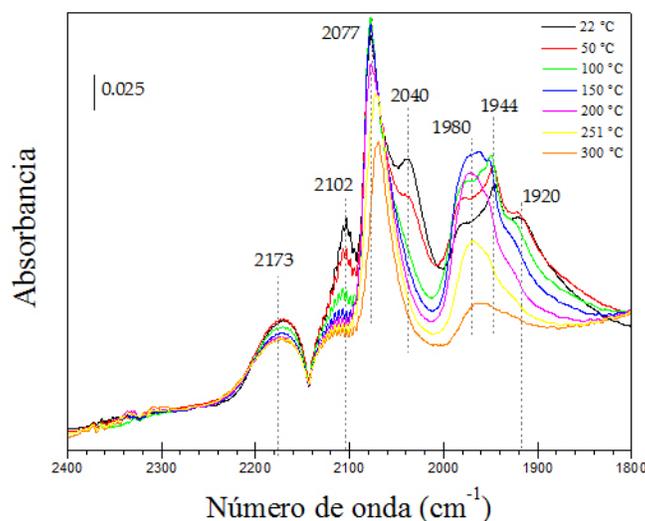


Figura 3.24: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador monometálico Pd – Au/TiO₂ activado a 500 °C en H₂, tomado a diferentes temperaturas en flujo de CO.

El espectro de DRIFT del catalizador bimetalico Au – Pd/TiO₂ preparado por DPU-secuencial se muestra en la figura 3.25. Se observan diferentes bandas: se tiene la adsorción Au^0 -CO (2103 cm^{-1}), así como la banda de $Au^{\delta-}$ (2045 cm^{-1}) la cual se halla recorrida respecto de la encontrada en la referencia monometálica de oro denotando la interacción entre los dos metales. Esto porque se sabe que el oro tiene una mayor electronegatividad que el paladio por lo que la densidad electrónica puede ser desplazada hacia los átomos de oro, cargándolos negativamente ($Au^{\delta-}$). La banda asignada a la adsorción en Pd^0 se localiza entre las anteriores mencionadas, en número de onda 2073 cm^{-1} y ha sido asociada a bordes de Pd^0 y la formación de una aleación al ser los dos metales altamente miscibles [63, 68]. Las bandas en 1942 y 1917 cm^{-1} sugieren que se tiene carbonilos puenteados en Pd^0 por analogía con las muestras monometálicas, aunque no se presentan sitios de triple puenteo en paladio (doble ligadura $\nu = 2000$ - 1900 , triple ligadura $\nu = 1900$ - 1800 cm^{-1}), en cierta forma porque hay menos Pd en la superficie.

Se puede observar de la figura 3.25 que durante la interacción del catalizador con la

mezcla, la banda en 2103 cm^{-1} disminuye, la situada en 2073 cm^{-1} crece ligeramente y se va formando un hombro a menor número de onda (2045 cm^{-1}) lentamente. Sin embargo, al comparar la absorbancia de los sitios Au^0 y Pd^0 , se puede notar que la absorción de CO en paladio es menos frecuente que en oro, por lo que la banda del oro es más intensa. Por su parte, la intensidad de las bandas de carbonilos puenteados en paladio también evolucionan en los primeros minutos, aumentando la intensidad y después se estabilizan. En específico para esta muestra se puede decir que se tiene partículas bimetalicas Au-Pd pero que además el Pd está diluido en la superficie de las partículas como dímeros o átomos aislados (con una menor probabilidad de estos sitios respecto a los de Au, por la intensidad en los espectros). La razón I_{Au^0}/I_{Pd^0} se puede asociar al hecho de que en esta muestra se tiene la menor relación Au:Pd (1:0.16) según el estudio por EDS, al compararse los catalizadores por método de síntesis, es decir que se tiene menos Pd.

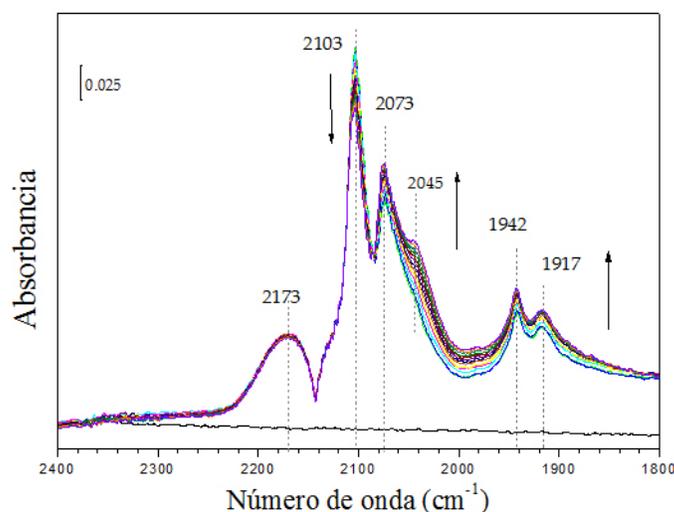


Figura 3.25: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador bimetalico Au – Pd/TiO₂ activado a 500 °C en H₂, tomado a temperatura ambiente en flujo de CO durante 120 minutos.

Cuando se incrementa la temperatura en la muestra Au – Pd/TiO₂ para desorber la molécula de CO (figura 3.26), se puede observar un decremento de la intensidad de la banda en 2103 cm^{-1} . Se observa que al aumentar la temperatura se continúa adsorbiendo CO en los sitios correspondientes a la banda en 2073 cm^{-1} alcanzando su máximo en 150 °C, a partir de esta temperatura disminuye la intensidad de dicha banda y se presenta un ligero desplazamiento hacia menor número de onda (2069 cm^{-1}); dicho corrimiento ha sido asociado al par dipolo-dipolo [45, 63]. Sin embargo,

esta banda no desaparece al llegar a 300 °C. Las especies más estables son de nuevo los sitios de Pd como en el caso del catalizador Pd – Au/TiO₂. Respecto al “hombro” que se tenía en 2045 cm^{-1} , este desaparece desde los 100 °C de temperatura lo que denota que la molécula estaba enlazada débilmente en estos sitios. La adsorción de CO en los sitios puenteados correspondiente a los máximos de absorbancia localizados en 1942 y 1917 cm^{-1} va disminuyendo gradualmente con la temperatura hasta desvanecerse; el segundo (menor número de onda) evoluciona más rápido que el primero de tal forma que a 200 °C desaparece, mientras que a 250 °C todavía se puede observar rastros del otro (1942 cm^{-1}) lo que indica un enlace más fuerte.

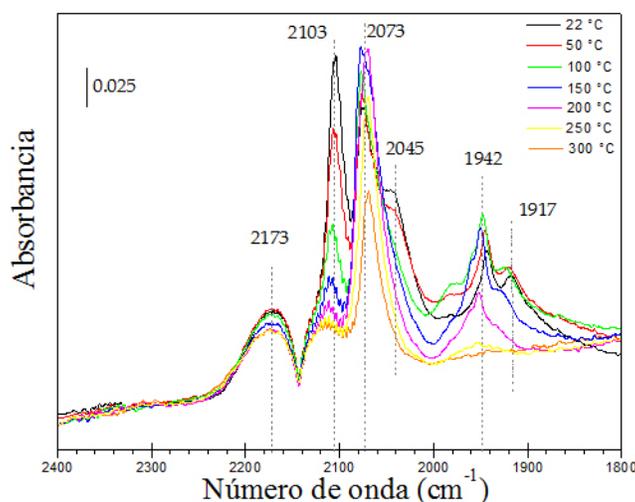


Figura 3.26: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador monometálico Au – Pd/TiO₂ activado a 500 °C en H₂, tomado a diferentes temperaturas en flujo de CO.

Por otra parte, en la figura 3.27 se presenta la evolución del espectro DRIFT del catalizador Pd – Au/TiO₂ (co-DPU). Al igual que en los casos anteriores de los catalizadores bimetálicos, en el espectro se pueden identificar tres zonas: a) sitios metálicos de baja coordinación, b) sitios de oro cargado negativamente y c) carbonilos puenteados de paladio. Se tiene una banda en 2103 cm^{-1} correspondiente a adsorción lineal de CO en Au⁰, su intensidad es baja desde el inicio y disminuye en el transcurso del tiempo de exposición. En 2077 cm^{-1} se encuentra una banda que se debe a la adsorción lineal de CO en Pd⁰, la cual es estable durante la prueba y que presenta la mayor intensidad de todas las bandas del espectro desde un inicio. Con el tiempo se va formando un hombro a la derecha del anterior, en 2037 cm^{-1} perteneciente a sitios de Au^{δ-}, esta banda presenta mayor intensidad que la de sitios de oro metálico; como se vio ante-

riormente, el corrimiento al rojo de esta banda denota la interacción y la formación de una partícula bimetalógica ya que el espectro no es la suma de los dos monometálicos.

También se tiene carbonilos puenteados correspondientes a las bandas localizadas en 1977, 1949 y 1918 cm^{-1} . De ellas la que se localiza en 1977 cm^{-1} presenta un comportamiento diferente a las demás ya que se define con el tiempo porque va incrementando su intensidad. Los carbonilos en este rango se deben a especies con doble ligadura, y además no se encuentra enlaces triples ($\nu < 1900 \text{ cm}^{-1}$). Lo anterior está relacionado con la probabilidad de tener más sitios de paladio en la superficie. Particularmente, al analizar la razón I_{Au^0}/I_{Pd^0} se puede decir que la probabilidad de tener átomos de paladio (aislados unos de otros), localizados en bordes y esquinas en la superficie de la partícula es alta. Además, la intensidad de la banda de CO puenteado en Pd es similar a la de $Au^{\delta-}$ y mayor a la de Au^0 , lo cual puede explicar la baja actividad de este catalizador contrastando con los otros preparados por diferente metodología. Debido a que las intensidades de las bandas sugieren que se tiene más sitios de paladio en la superficie de este catalizador, y como el Pd no es activo a bajas temperaturas, se delimitan los sitios donde se puede proceder la reacción, provocando una menor actividad.

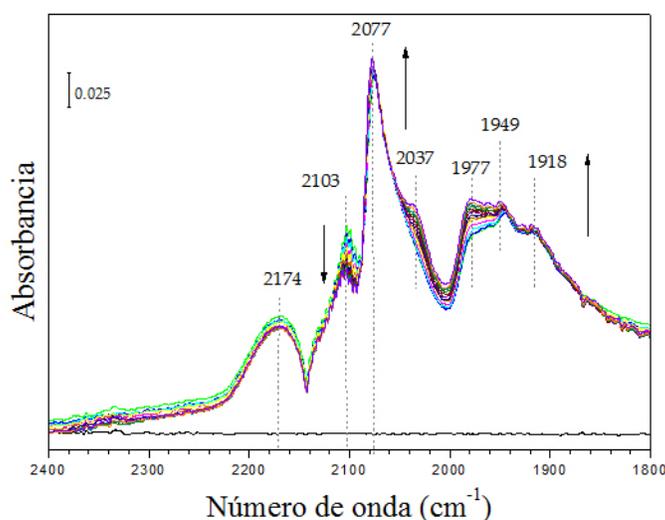


Figura 3.27: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador bimetalógico Pd – Au/TiO₂ (co-DPU) activado a 500 °C en H₂, tomado a temperatura ambiente en flujo de CO durante 120 minutos.

Al aumentar la temperatura en flujo de CO (figura 3.28), se puede observar que la probabilidad de adsorción en los sitios de Au^0 disminuye, lo mismo sucede para Pd^0 aunque cuando se alcanzan 300 °C aún se observa rastros de esta banda. Como en

los otros catalizadores bimetalicos, hay un corrimiento de 2077 cm^{-1} a 2069 cm^{-1} . La banda de $Au^{\delta-}$ (2037 cm^{-1}) se pierde con el aumento de temperatura de tal forma que a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ es imperceptible. En la zona de los carbonilos puenteados se presenta una mayor adsorción en la banda de 1977 cm^{-1} la cual tiene su máximo en $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, después de esta temperatura comienza a disminuir y sigue siendo perceptible al final de la prueba. La absorbancia de las bandas en 1949 y 1918 cm^{-1} es menor con el aumento de temperatura, se desvanecen a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lo anterior indica el carácter débil del enlace de la molécula de CO a los sitios metálicos y a los de oro negativo, aunque se tiene una mayor fuerza de enlace con los carbonilos puenteados.

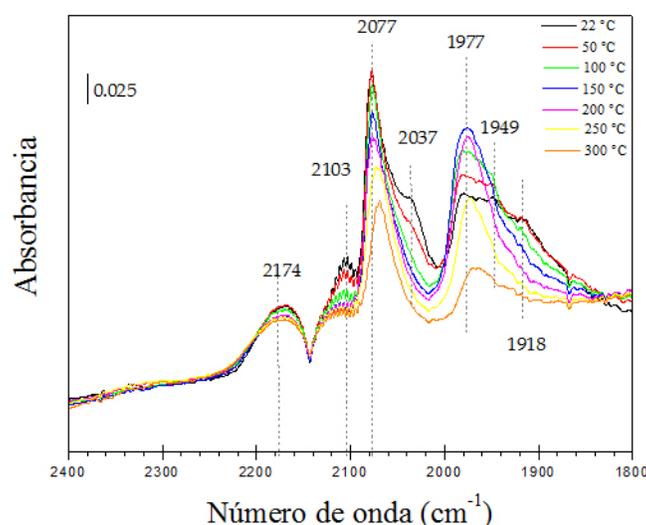


Figura 3.28: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador monometalico Pd – Au/TiO₂ (co-DPU) activado a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en H₂, tomado a diferentes temperaturas en flujo de CO.

De las muestras bimetalicas se puede deducir que el CO se adsorbe o interacciona más fuertemente con el Pd que con el Au [67]. Además en todas las muestras bimetalicas se tiene la presencia de dímeros de paladio que es un requisito para que exista una buena actividad catalítica al poder disociarse el O₂ en estos sitios. La intensidad de las bandas de CO multienlazado en paladio fue menor o igual que la de los sitios metálicos Au^0-CO y Pd^0-CO ; sin embargo, las bandas de CO multienlazado en paladio indican la formación de partículas bimetalicas.

Por otra parte, esta prueba se realizó a los catalizadores para caracterizarlos en términos del contenido de paladio. A continuación se presentan los espectros de los catalizadores bimetalicos sintetizados bajo la misma metodología ($Au-Pd/TiO_2$) y con diferente relación atómica Au:Pd en la adsorción de CO, en ellos también se distinguen

tres zonas en la superficie de las nanopartículas.

En la figura 3.29 se muestra la evolución del espectro infrarrojo del catalizador Au – Pd/TiO₂ con relación atómica 1:0.20. La banda en 2103 cm^{-1} corresponde a adsorción lineal de CO en Au^0 , la cual disminuye su intensidad durante toda la prueba aunque en los primeros 40 minutos presenta el mayor cambio. En 2076 cm^{-1} se produce un pico de absorción relacionado con la adsorción lineal de CO en Pd^0 , este crece durante todo el tiempo de la adsorción contrastando con la banda vibracional de CO lineal con oro. A la derecha, en número de onda más bajos se puede apreciar dos hombros uno a 2055 cm^{-1} y otro a 2033 cm^{-1} los cuales corresponden a CO adsorbido en sitios de $Au^{\delta-}$ [45] cuya evolución con el tiempo de exposición es lenta, y por analogía con el catalizador monometálico de oro crecen por la transformación de la banda de Au^0 la cual disminuye en intensidad. El corrimiento de estos sitios respecto al catalizador monometálico de oro indican una formación de estructura bimetalica. Se presentan dos bandas en 1942 y 1918 cm^{-1} las cuales sugieren que se tiene carbonilos con coordinación puenteados en Pd^0 (con doble ligadura). La intensidad de estos sitios es constante durante la prueba.

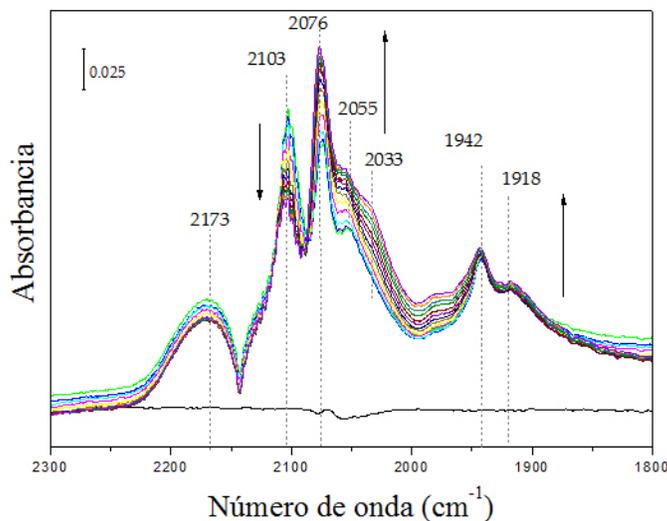


Figura 3.29: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador bimetalico Au – Pd/TiO₂ con relación atómica 1:0.20 activado a 500 °C en H₂, tomado a temperatura ambiente en flujo de CO durante 120 minutos.

El cambio en la intensidad de las bandas I_{Au^0-CO} y I_{Pd^0-CO} ha sido asociado a una migración del paladio a la superficie de las nanopartículas [42,67,69] en presencia de CO a temperatura ambiente. Considerando que en esta banda los sitios correspondientes de $Au^0 - CO$ son de baja coordinación, entonces el Pd que los reemplaza pasa a bordes

y esquinas; por ello se tiene menos sitios activos de oro para adsorber el CO, los cuales son bloqueados por el paladio con el tiempo de exposición. Además, por analogía con el catalizador monometálico de oro, en donde el aumento de la intensidad en la banda $Au^{\delta-}$ es aproximadamente tres veces la disminución de Au^0 ; se puede decir que, las intensidades de I_{Au^0} y $I_{Au^{\delta-}}$ se deben a la transformación de Au^0 , mientras que la de I_{Pd^0-CO} se deba a una migración. Este cambio puede estar relacionado con el comportamiento catalítico de la muestra observado en la figura 3.2.

Cuando se aumenta la temperatura (figura 3.30) en presencia del flujo de CO en el catalizador Au – Pd/TiO₂ (1:20), la banda en 2103 cm^{-1} disminuye y en 300 °C ya no es perceptible. Por su parte, la banda localizada en 2076 reduce su intensidad y se desplaza ligeramente, hacia el rojo (2069 cm^{-1}), lo cual es característico de una disminución en la cobertura como se explicó previamente. Esta banda no se pierde al alcanzar una temperatura de 300 °C, siendo la más estable de todas. Respecto a los sitios $Au^{\delta-}$ (2055 y 2033 cm^{-1}), presentan una interacción débil con el CO ya que desde 100 °C dejan de ser visibles en el espectro. Mientras que en la zona de los carbonilos puenteados en 1918 y 1924 cm^{-1} , se tiene un aumento en la intensidad hasta 50 °C y 100 °C respectivamente, después disminuyen de manera que cuando se llega a 150 °C solamente se observa la de mayor número de onda, la cual desaparece a 300 °C por efecto de la temperatura.

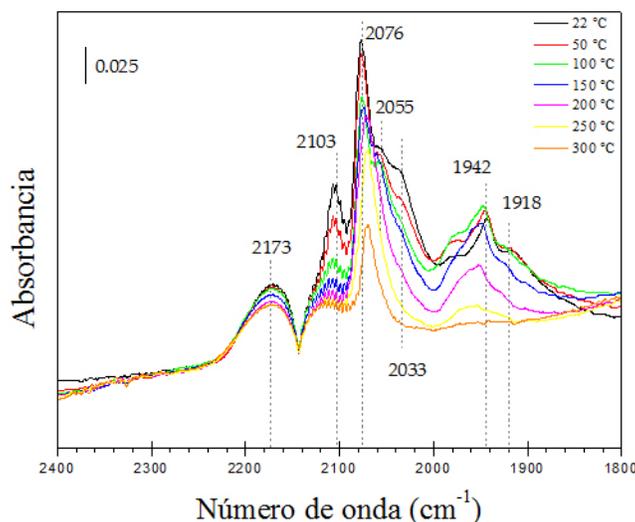


Figura 3.30: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador monometálico Au – Pd/TiO₂ (1:0.20) activado a 500 °C en H₂, tomado a diferentes temperaturas en flujo de CO.

La figura 3.31 correspondiente a la evolución del espectro DRIFT durante la ad-

sorción de CO en el catalizador Au – Pd/TiO₂ (1:0.25), expone 3 zonas, al igual que los otros catalizadores bimetalicos. En 2103 cm^{-1} se distingue una banda de adsorción de CO en sitios de baja coordinación de oro metálico ($Au^0 - CO$), ésta aparece desde los primeros minutos de contacto con el catalizador y con el tiempo disminuye su intensidad. Se tiene la banda de adsorción lineal de CO en Pd metálico a 2076 cm^{-1} , la cual aumenta su intensidad durante toda la prueba como en el caso del catalizador Au – Pd/TiO₂ (1:0.20), y corresponde a la banda más intensa en el espectro. Posteriormente se tiene un hombro a la derecha de la banda anterior en 2040 cm^{-1} que corresponde a la adsorción en sitios $Au^{\delta-}$. Esta banda se va definiendo con el tiempo de exposición al CO y hasta después de 50 minutos es perceptible en el espectro. Por último, se presentan los carbonilos puenteados en paladio a 1945 y 1917 cm^{-1} y pareciera que existe otra banda muy pequeña a números de onda ligeramente mayores. La banda de los carbonilos es estable aunque en los primeros minutos aumenta ligeramente. Estas bandas corresponden a la adsorción de CO con doble ligadura y no se observa ninguna banda en bajos números de onda (menor a 1900 cm^{-1}), lo cual indica que los sitios de paladio en superficie se encuentran como dímeros o átomos dispersos.

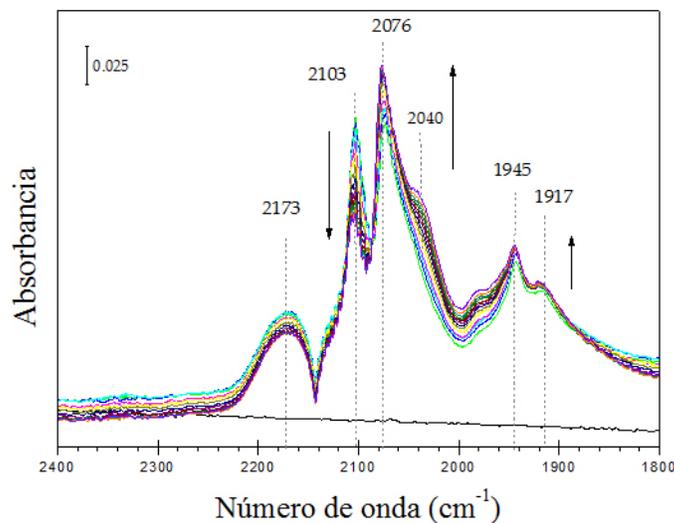


Figura 3.31: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador bimetalico Au – Pd/TiO₂ con relación atómica 1:0.25 activado a 500 °C en H₂, tomado a temperatura ambiente en flujo de CO durante 120 minutos.

Por otra parte, al comparar la evolución del espectro DRIFT de este catalizador con Au – Pd/TiO₂ (1:0.20), se puede observar que el cambio en I_{Pd^0} es menor para la relación 1:0.25, es decir que hay menor migración de paladio a la superficie en esta muestra en presencia del flujo de CO. Además, la intensidad de las bandas 1945 y 1917

cm^{-1} es mayor para esta muestra.

Para el catalizador Au – Pd/TiO₂ (1:0.34), en la figura 3.32 se puede apreciar a 2103 cm^{-1} la banda de oro metálico, la cual decrece con el tiempo. También está la banda de adsorción en Pd^0 a 2073 cm^{-1} la cual crece y al final de la prueba se tiene una intensidad mayor que la de oro metálico, aunque al principio son casi iguales las dos bandas anteriores. El cambio en la intensidad relativa puede deberse a un reacomodo de los sitios en la superficie. Cabe mencionar que la intensidad máxima de las bandas es menor que la de los otros catalizadores por lo que posiblemente se tenga menor número de sitios activos en este catalizador. Algo interesante es que la banda de Pd^0 -CO (2073 cm^{-1}), es bastante ancha y presenta un hombro en 2040 cm^{-1} el cual se va definiendo a partir de los 50 minutos y corresponde a sitios de $Au^{\delta-}$. Análogamente a la evolución del espectro en los catalizadores anteriores, existe una transformación de la banda Au^0 a $Au^{\delta-}$, así como la segregación de átomos de Pd, sustituyendo sitios de baja coordinación del Au. Como se ha mencionado, el corrimiento de la banda en 2040 cm^{-1} en comparación con la referencia de oro, así como la zona de carbonilos puenteados definida, indican que hay interacción entre el Au y Pd formando una estructura bimetalica. También se puede observar la zona de carbonilos puenteados en Pd con dos bandas localizadas a 1942 y 1917 cm^{-1} bien definidas desde el inicio de la prueba; como ya se ha mencionado en las otras muestras, estas están asociadas a una doble ligadura.

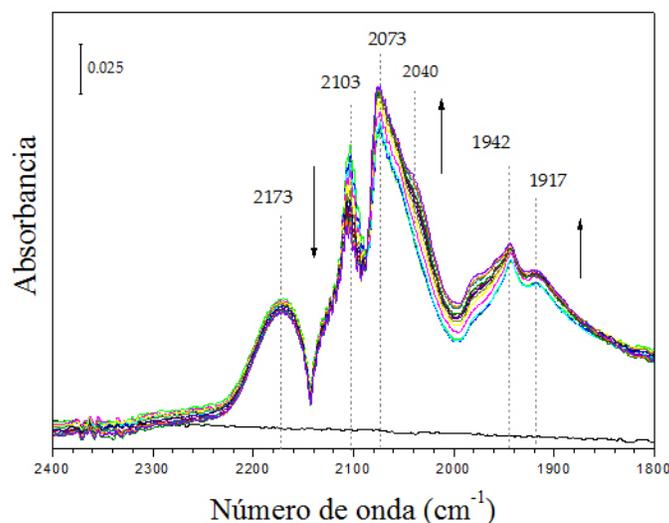


Figura 3.32: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador bimetalico Au – Pd/TiO₂ con relación atómica 1:0.34 activado a 500 °C en H₂, tomado a temperatura ambiente en flujo de CO durante 120 minutos.

La evolución del espectro durante el calentamiento es similar al de los otros catalizadores bimetálicos (figura 3.33). La banda en 2103 cm^{-1} disminuye su intensidad de manera que al llegar a 300 °C ya no se observa. Por su parte, la banda 2073 cm^{-1} disminuye pero cuando la temperatura es de 300 °C aún es visible, y se desplaza a 2068 cm^{-1} debido a la disminución en el grado de cobertura. Esta banda es la más estable de todas al ser la única que se observa al final del calentamiento. El hombro en 2040 cm^{-1} disminuyó su intensidad rápidamente; a 100 °C deja de observarse en el espectro. La intensidad de los carbonilos puenteados muestra un incremento al ser calentados, alcanzando el máximo en 100 °C . Después de dicha temperatura comienzan a disminuir su intensidad y hay un ligero desplazamiento hacia el azul. En 200 °C la banda 1917 cm^{-1} desaparece mientras que la otra banda evoluciona más lentamente.

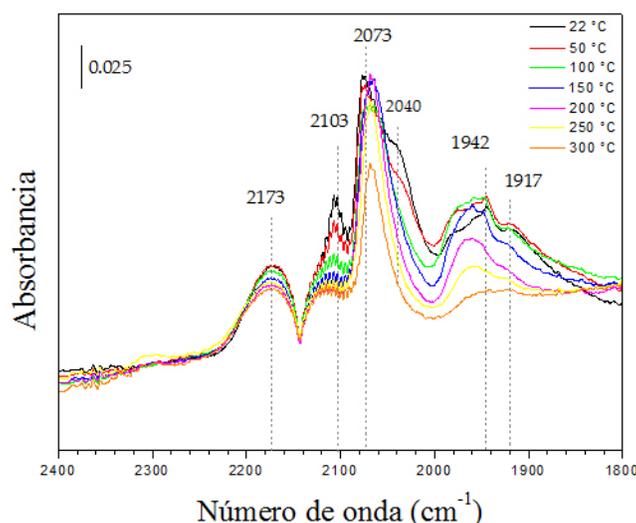


Figura 3.33: Evolución del espectro DRIFT de adsorción de CO en el catalizador monometálico Au – Pd/TiO₂ (1:0.34) activado a 500 °C en H₂, tomado a diferentes temperaturas en flujo de CO.

En todos los catalizadores preparados con diferente relación Au:Pd (1:X, con X = 0.20, 0.25 y 0.34), se observa un incremento en la intensidad de la banda correspondiente a la adsorción lineal de CO en sitios Pd^0 mientras que la intensidad en Au^0 disminuye por lo que es probable una migración de Pd reemplazando al Au. Es importante mencionar también que la banda de Au^0 se transforma en $Au^{\delta-}$, por lo cual, la intensidad de esta banda es la que cambia más significativamente en las muestras bimetálicas. Por último, no se observa ninguna correlación con el incremento de paladio en los materiales.

Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores monometálicos de oro y paladio, así como bimetálicos de Au-Pd soportados en TiO_2 por el método de depósito-precipitación con urea. La carga de oro fue muy cercana a la teórica; sin embargo, en todos los catalizadores se depositó el 20 % de la cantidad teórica de paladio, por lo tanto el DPU no resultó ser un buen método para el depósito de Pd.

El catalizador monometálico de paladio presentó conversión de CO para temperaturas de reacción mayores a 100 °C, en contraste con el catalizador monometálico de Au el cual fue activo desde temperaturas bajas. La inserción de Pd para formar los catalizadores bimetálicos, indujo una mejora en la actividad para la reacción de oxidación de monóxido de carbono, por lo que la interacción de los dos metales produjo un efecto sinérgico. De las tres variaciones realizadas al método, el mejor desempeño se obtuvo cuando el procedimiento de síntesis se realizó de forma secuencial depositando primero el paladio y después el oro, mientras que el catalizador bimetálico menos activo se obtuvo mediante co-DPU.

Para tratar de optimizar las cargas de metal, se sintetizó una serie de catalizadores con diferente relación atómica Au/Pd bajo la metodología del catalizador más efectivo (Au – Pd/ TiO_2). De la evaluación de estos en la reacción de oxidación de CO, no se pudo observar una correlación entre el contenido de paladio y la actividad catalítica debido a que el Pd no se depositó por completo causando que las relaciones atómicas fueran muy cercanas. Sin embargo, en la región de bajas temperaturas todos los catalizadores presentaron un mejor desempeño que el catalizador monometálico de oro.

No existe diferencia significativa en el tamaño promedio de nanopartícula obtenido entre los catalizadores bimetálicos, por lo que, aunque no se pudo determinar el arreglo de los metales en condiciones de contraste por número atómico (HAADF), la diferencia observada en la actividad con respecto al catalizador monometálico de oro sugiere la existencia de ambos en la superficie. Además, se sabe que la temperatura de activación pudo influir en el arreglo final debido a la energía de superficie de los dos metales, así como el procedimiento de síntesis.

Mediante la caracterización por espectroscopia UV-Vis y las pruebas de H₂-TPR, se observó que los metales no se encontraban reducidos antes del tratamiento térmico. La evolución de la banda de resonancia plasmónica de los catalizadores bimetalicos obtenida fue un indicativo del entorno de los metales por lo que el corrimiento de esta respecto a los monometalicos, y los resultados de la espectroscopia DRIFT manifiestan la formación de una estructura bimetalica.

La interacción de los metales en los catalizadores bimetalicos se pudo inferir por IR, en donde se observó que las intensidades relativas de las bandas I_{Au^0-CO} , I_{Pd^0-CO} y $I_{Au^{\delta-}}$, cambiaron al estar expuestos al flujo de CO, de tal forma que I_{Au^0} disminuyó, mientras que la de I_{Pd^0} presentó un incremento indicando la segregación de átomos de paladio en sitios de baja coordinación de la nanopartícula, y al mismo tiempo la señal de $I_{Au^{\delta-}}$ comenzó a ser visible. Esto sugiere que la composición superficial de la partícula bimetalica puede cambiar bajo condiciones de reacción, ya que los sitios de baja coordinación de Au en superficie que son considerados activos pueden ser parcialmente remplazados por Pd debido a una migración de este a la superficie ocasionada por la fuerte interacción entre el paladio y el CO.

En todos los catalizadores bimetalicos, se encontró la presencia de dímeros de paladio por lo que la disociación del O₂ es posible en estos sitios, favoreciendo la actividad catalítica.

El desempeño catalítico de los materiales se podría explicar por la interacción de los dos metales, de tal forma que la presencia del paladio promovería la estabilidad del oro evitando su difusión en la superficie del TiO₂. En el caso de los catalizadores con diferente relación atómica, la estabilidad se modifica ligeramente ya que la actividad catalítica disminuye con el tiempo bajo las condiciones de reacción al aumentar el contenido de Pd debido a que el paladio puede obstruir sitios activos de Au en la superficie de la partícula.

El catalizador con mejor desempeño fue Au – Pd/TiO₂, debido a que probablemente ofrece un mecanismo alterno con una mayor velocidad de reacción.

ANEXOS

Anexo 1. Ecuaciones empleadas en la síntesis

La síntesis de los catalizadores mediante el método de DPU involucra la preparación de una solución del precursor metálico; entonces, para conocer las cantidades necesarias de cada componente se utilizaron las ecuaciones 1 a 4 como se explica a continuación.

Sea $M\%$ p/p el porcentaje en peso (fijo) del metal a depositar, por ejemplo oro y m_{sop} la cantidad de soporte requerido en gramos, entonces un despeje de m_{M+n} de la ecuación 1 nos da la cantidad necesaria en gramos del metal.

$$M\% \text{ p/p} = \frac{m_{M+n}}{m_{M+n} + m_{\text{sop}}}(100) \quad (1)$$

Sin embargo, en todos los casos se utilizó un precursor para la inserción del metal por lo que para saber la cantidad necesaria de éste en la preparación del catalizador se ocupó la relación 2 con la m_{M+n} obtenida de la ecuación 1

$$m_{\text{prec}} = \frac{m_{M+n}(\text{P.M.}_{\text{prec}})}{\text{P.M.}_{M+n}} \quad (2)$$

donde

$\text{P.M.}_{\text{prec}}$ es el peso molar del precursor del metal $[\frac{g}{mol}]$

P.M._{M+n} es el peso molar del metal $[\frac{g}{mol}]$

m_{M+n} es la cantidad de metal calculada con la ecuación 1 [g]

Por otra parte, de estudios previos [14], se sabe que la concentración del metal (el precursor de oro o paladio en este trabajo), debe estar en $4.2 \times 10^{-3} \text{M}$, por lo cual el volumen de agua destilada requerida para tener dicha concentración se obtiene con la

ecuación 3:

$$V = \frac{\text{mol}_{\text{prec}}}{[\text{Precursor}]} \quad (3)$$

donde [Precursor] denota la concentración del precursor del metal, es decir, $4.2 \times 10^{-3} \text{M}$. Ahora bien, se colocó la proporción 1:100 de metal con urea [12,29]; mediante un cálculo sencillo (véase ecuación 4) se puede obtener dicha cantidad:

$$\text{Urea} = (\text{mol}_{\text{prec}})(100)\left(60.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \quad (4)$$

Catalizadores bimetálicos

Con la ecuación 5 se encontró el porcentaje molar del primer metal depositado de tal forma que se calculó el porcentaje del segundo metal a depositar dependiendo de la relación atómica que se quería. Una vez que se tuvo el porcentaje del segundo metal, con la misma ecuación se calcularon los moles del metal considerando además en los moles de titanio y oxígeno la cantidad de catalizador requerido.

$$\% \text{ molar} = \frac{\text{mol}_{\text{M}^{+n}}}{\text{mol}_{\text{M}^{+n}} + \text{mol}_{\text{Ti}} + 2\text{mol}_{\text{O}}} \quad (5)$$

De los moles del segundo metal a depositar obtenidos con la ecuación 5 se calcularon los gramos de éste mismo considerando el peso molar; sin embargo, como en el caso anterior, dicho metal se introdujo en la reacción por medio de un precursor por lo cual usando la ecuación 2 se encontraron los gramos de precursor a colocar. Ya con la cantidad de precursor, se calculó el volumen de agua para obtener una concentración de $4.2 \times 10^{-3} \text{M}$ y bajo el mismo criterio que en la sección anterior la cantidad de urea con la ecuación 4.

Anexo 2. Pruebas catalíticas

Se presentan las pruebas catalíticas preliminares, en la oxidación de CO, realizadas a los catalizadores sintetizados por las tres diferentes metodologías. Estas pruebas se hicieron sin dilución de los materiales; el procedimiento y condiciones de reacción fueron las descritas en el capítulo 2, aunque la temperatura de activación (*in-situ*) se varió con la finalidad de encontrar la temperatura óptima. Se sigue la misma notación que en el capítulo de resultados para indicar el orden en que se depositaron los metales en los catalizadores.

Las pruebas de actividad de los tres catalizadores bimetalicos después del tratamiento térmico a 300 °C en hidrógeno, se presentan en la figura 1.

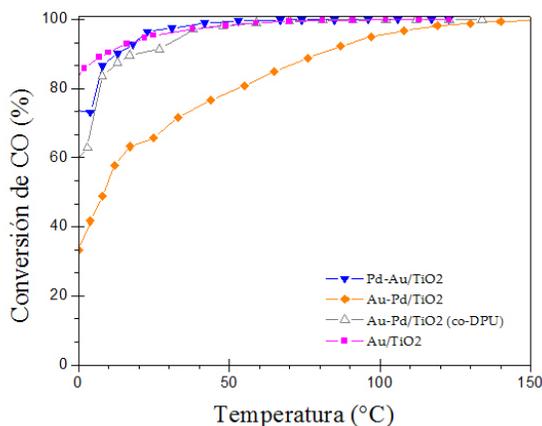


Figura 1: Se muestra la conversión en la oxidación de CO en función de la temperatura de reacción para los catalizadores bimetalicos con tratamiento térmico a 300 °C en H₂.

Al ser activados los catalizadores bimetalicos a 300 °C como puede observarse en la figura 1, todos presentan actividad desde baja temperatura de reacción. Sin embargo, al comparar los tres catalizadores bimetalicos, el que se preparó mediante DPU-secuencial depositando primero paladio y después oro tiene una conversión inicial a 0 °C de 33 %, siendo el de menor actividad catalítica con 65 % a temperatura ambiente. Mientras que los catalizadores bimetalicos Au – Pd/Ti₂ (co-DPU) y Pd – Au/TiO₂ presentan

mayor conversión a bajas temperaturas 60 % y 73 % a 0 °C, con aproximadamente 90 % y 96 % respectivamente a 25 °C. En los tres casos se llegó al 100 % de conversión por debajo de 190 °C. Por otra parte, se puede observar que los catalizadores bimetalicos son menos eficientes que el monometálico de oro.

En la figura 2 se muestra la conversión en función de la temperatura de reacción cuando se activan a 400 °C los catalizadores bimetalicos y el monometálico de oro como referencia. Todos los materiales tienen una conversión alta desde el inicio de la prueba. El catalizador de oro presenta una conversión menor que Pd – Au/TiO₂ y Au – Pd/TiO₂ pero mayor que el preparado por co-DPU. Algo interesante que se observa es que el catalizador Au – Pd/TiO₂ (co-DPU) presenta menor actividad a bajas temperaturas en contraste con los que se sintetizaron mediante DPU-secuencial. Los catalizadores Pd – Au/TiO₂ y Au – Pd/TiO₂ tienen una conversión aproximadamente de 97 % a 0 °C. De dicho estudio es posible notar cuando en reacción se encuentran a temperatura ambiente, que se presenta el siguiente orden de actividad: Au – Pd/TiO₂ con 99 % > Pd – Au/TiO₂ con 98 % > Au – Pd/TiO₂ (co-DPU) con 93 % de conversión; llegando todos al 100 % antes de 170 °C.

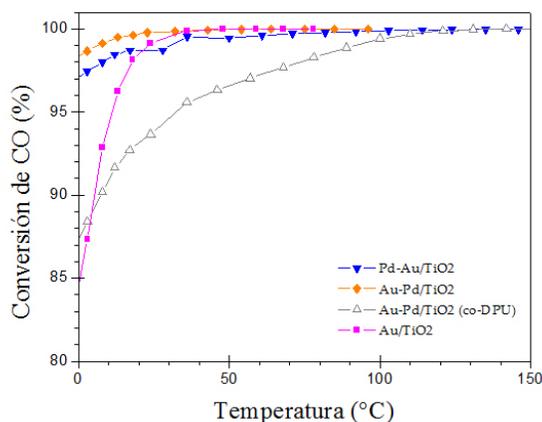


Figura 2: Se muestra la conversión en la oxidación de CO en función de la temperatura de reacción para los catalizadores bimetalicos con tratamiento térmico a 400 °C en H₂.

A continuación se presenta la conversión de los catalizadores bimetalicos sintetizados por los tres métodos junto con los catalizadores monometálicos de Au y Pd, los cuales sirven de referencia (figura 3a). También se muestra la curva de conversión para los catalizadores bimetalicos de forma que se pueda apreciar las diferencias en su comportamiento (figura 3b). La activación se realizó a 500 °C en un flujo de H₂.

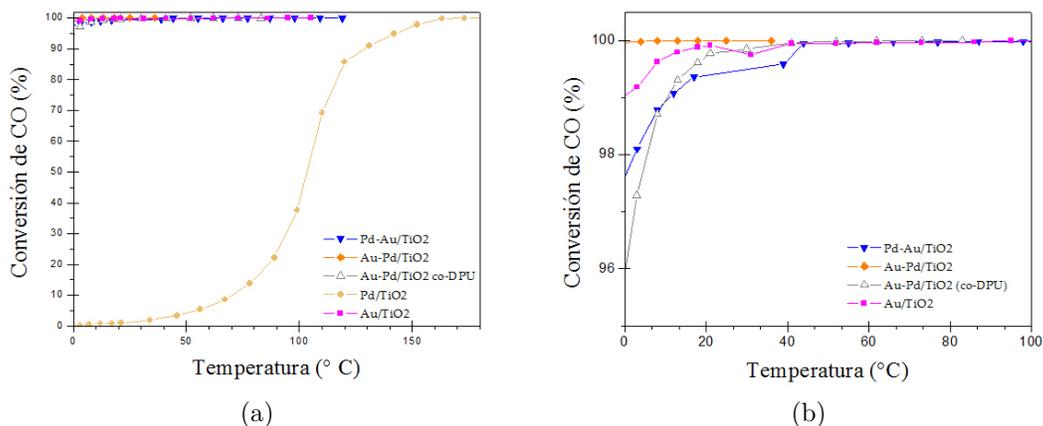


Figura 3: Se muestra la conversión en la oxidación de CO en función de la temperatura de reacción para los catalizadores bimetálicos y monometálicos sintetizados por diferente método, tratados térmicamente a 500 °C en H₂.

En la figura 3a se observa que el catalizador monometálico de paladio no es activo hasta temperaturas de reacción mayores a 50 °C comenzando con una mínima conversión, en contraste con los otros catalizadores. Este alcanza un 90% de conversión aproximadamente a 130 °C de reacción mientras que los otros materiales presentan un alto porcentaje de conversión desde 0 °C. Se observa que a una temperatura de reacción de 0 °C el catalizador monometálico de oro ya es activo con un valor de conversión del 90%. Vale la pena señalar que en el intervalo de temperaturas de reacción de 0 a 20 °C, el catalizador Au/TiO₂ presenta una actividad ligeramente mayor que los bimetálicos Pd – Au/TiO₂ y Au – Pd/TiO₂ (co-DPU) aunque se encuentra por debajo del catalizador Au – Pd/TiO₂.

La figura 3b muestra que a temperatura ambiente la mayor actividad se presenta en el catalizador Au – Pd/TiO₂ ya que se alcanza el 100% de conversión a temperaturas bajas. Es notorio en dicha figura que los valores de conversión a temperatura ambiente tanto del catalizador Pd – Au/TiO₂ como Au – Pd/TiO₂ (co-DPU) son cercanos a 99%. El material sintetizado por co-depósito alcanza la conversión total a 73 °C, por lo que el catalizador Pd – Au/TiO₂ preparado por DPU-secuencial es el que requiere una mayor temperatura de reacción (109 °C), para llegar al 100% de conversión.

En la figura 4a se presenta el comportamiento de los catalizadores al ser evaluados en la reacción de oxidación de CO, después de ser activados a 600 °C con un flujo de hidrógeno. En esta figura se observa que a temperatura de reacción de 0 °C, los catalizadores ya son activos, siendo el catalizador de Au/TiO₂ el menos activo, mientras que los bimetálicos presentan una actividad mayor al 90% de conversión. Para que sea

más visible la diferencia en el comportamiento de los bimetálicos, se presenta en en la figura 4b un acercamiento sin el monometálico de oro. Estos catalizadores presentan valores cercanos de conversión a temperatura ambiente; sin embargo, el catalizador Au – Pd/TiO₂ es el de menor actividad en contraste con lo obtenido al ser activados a 500 °C.

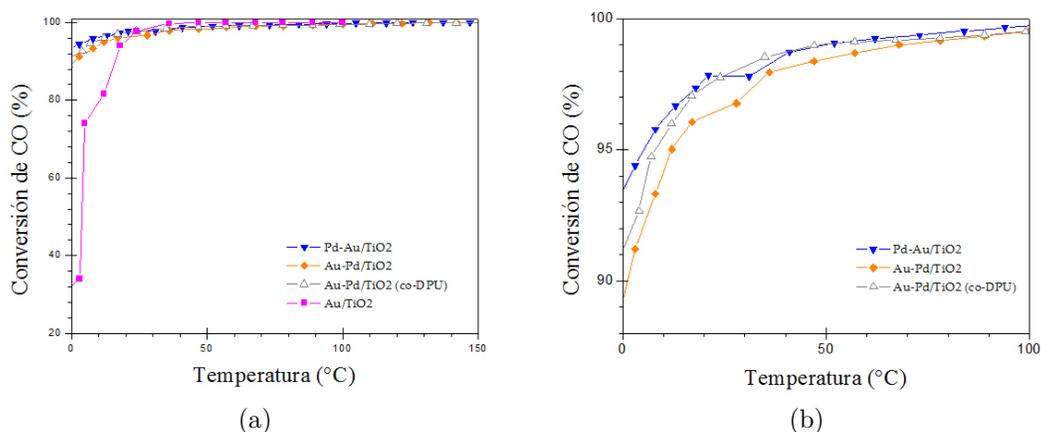


Figura 4: Se muestra la conversión en la oxidación de CO en función de la temperatura de reacción para los catalizadores bimetálicos y monometálicos sintetizados por diferente método, tratados térmicamente a 500 °C en H₂.

Hay que recordar que las condiciones de síntesis influyen en la actividad catalítica que presenten los materiales; en este sentido es evidente que la temperatura de activación produce un cambio. Analizando las figuras 1 a 4b y comparando las curvas de los catalizadores bimetálicos tratadas térmicamente a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C por método, en todos los casos la mejor actividad se obtiene cuando son tratados a 500 °C. Por lo anterior, en la figura 3b se presenta la conversión de CO de los catalizadores monometálicos y bimetálicos, lo que permite la visualización de la diferencia del comportamiento al tener los dos metales.

Este estudio muestra que de los tres procedimientos de síntesis empleados, la mejor actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono se presenta al depositar primero paladio seguido de oro (Au – Pd/TiO₂) con condiciones de activación a 500 °C y un flujo de hidrógeno.

Anexo 3. Rapidez de reacción

La dilución de los catalizadores al 20 %, permitió su estudio en un régimen cinético, por lo que se analizó su actividad, energía de reacción y TOF. Los valores de TOF se determinaron mediante la rapidez de reacción obtenida y la dispersión (átomos en superficie/átomos totales de la partícula) del oro. La dispersión del oro se calculó suponiendo una partícula con forma de cubooctaedro truncado debido a que fueron soportadas en la superficie del TiO₂. La rapidez o velocidad de reacción (r_A) que se presenta en la tabla 3, fue calculada para una temperatura de reacción de 7 °C, considerando el empleo de un reactor de tanque agitado (CSTR), como se describe a continuación ¹:

Debido a que se utiliza un CSTR, la composición es uniforme, entonces el balance de materia está dado de la siguiente manera

$$\frac{W}{F_{A0}} = -\frac{X_A}{r_A} \quad (1)$$

Despejando r_A de la ecuación 1, se obtiene la rapidez

$$-r_A = \frac{F_{A0}}{W_{Au}} X_A = \left[\frac{\text{mol}_{CO}}{\text{mol}_{Au} \text{s}} \right] \quad (2)$$

Para calcular el valor de F_{A0} , se considera que el CO está al 1 % v/v en la mezcla y que $\rho_{CO} = 1.145 \text{g/L}$, entonces

$$F_{A0} = \frac{1.145 \text{g}}{60000} \left(\frac{1 \text{mol}_{CO}}{28 \text{g}} \right) = 6.815 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}_{CO}}{\text{s}} \quad (3)$$

La carga de metal se obtuvo del análisis de EDS y la conversión fue experimental.

Todos los catalizadores bimetálicos presentan una actividad mayor que el catalizador monometálico de oro, en concordancia con el comportamiento catalítico observado en la conversión de CO. Así, al comparar el catalizador que mejor conversión presentó (Au – Pd/TiO₂) con Au/TiO₂, la rapidez del primero es el doble; hay que recordar que a bajas temperaturas de reacción, el paladio es totalmente inactivo para la oxidación

¹En estos cálculos A corresponde a CO

de CO, por lo que al combinar los dos metales se favorece la actividad.

Tabla 3: Tamaño promedio de partícula (d_s), dispersión (D), conversión catalítica (X_A), rapidez de reacción (r_A), TOF y energía de activación (E_a).

Catalizador	d_s (nm)	D	X_A	r_A ($\frac{mol_{CO}}{mol_{Au}s}$)	TOF (s^{-1})	E_a ($\frac{KJ}{mol}$)
<i>Au/TiO₂</i>	3.5	0.38	0.167	0.022	0.058	60.95
<i>Pd-Au/TiO₂</i>	2.2	0.54	0.223	0.031	0.413	56.81
<i>Au-Pd/TiO₂</i>	3.0	0.42	0.531	0.049	0.116	13.05
<i>Pd-Au/TiO₂</i> co-DPU	2.2	0.54	0.233	0.035	0.431	35.95
<i>Au-Pd/TiO₂</i> (1:0.20)	2.7	0.46	0.232	0.030	0.065	38.38
<i>Au-Pd/TiO₂</i> (1:0.25)	2.8	0.44	0.249	0.027	0.060	38.82
<i>Au-Pd/TiO₂</i> (1:0.34)	3.9	0.36	0.199	0.027	0.074	39.61

Los valores de X_A en esta temperatura de reacción (7 °C), indican que de todos los catalizadores, el desempeño es menor en el monometálico de oro contrastando con el bi-metálico Au – Pd/TiO₂ que presenta la mayor conversión. Además, el TOF (frecuencia de ciclo, por sus siglas en inglés), el cual se define como el número de moléculas de CO convertidas por átomo o sitio activo en la superficie de partículas de oro por segundo, es el doble para el catalizador más activo (Au-Pd/TiO₂) respecto al Au/TiO₂.

En la figura 1 se muestra la gráfica de Arrhenius, mediante la cual, se obtuvieron los valores de la energía aparente de activación que se presentan en la tabla 3; para encontrar el valor de la energía, se hizo una aproximación lineal a la ecuación de Arrhenius:

$$\ln(r_A) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Donde r_A representa la rapidez o velocidad de reacción, A es un factor de frecuencia, E_a es la energía aparente de activación, R es la constante de gases y T la temperatura en Kelvin.

De esta forma, con la recta descrita en la ecuación 4, se nota que E_a estará dado por la multiplicación de la pendiente y R. En la tabla 3 es posible observar que la energía aparente de activación, es mayor para el catalizador monometálico de oro por lo que al añadir el Pd a los catalizadores, se disminuye esta, y por lo tanto, al requerir una menor energía de activación, se presenta un mejor desempeño.

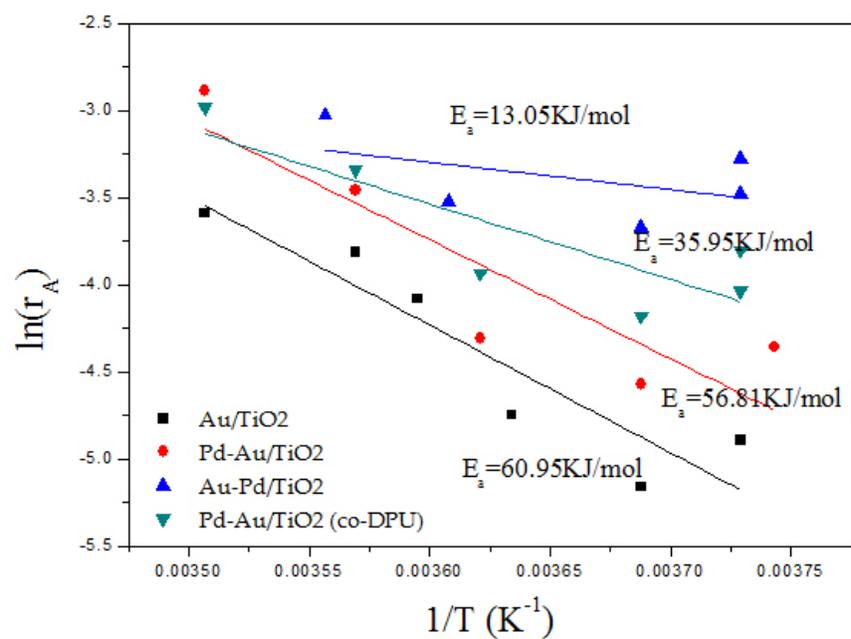


Figura 1: Curvas de Arrhenius en función de la temperatura de los catalizadores (con una dilución al 20%), sintetizados por diferente método y activados a 500 °C en H₂.

Los resultados anteriores muestran que al combinar los dos metales se presenta un efecto sinérgico para favorecer el desempeño catalítico en la oxidación de CO, explicando el comportamiento observado en reacción.

Bibliografía

- [1] H Knözinger and K Kochloeff. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. In *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, volume 1, pages 2–110. 2009.
- [2] Masatake Haruta. Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides. *Cattech*, 6(3):102–115, 2002.
- [3] Jérôme Creuze, Hazar Guesmi, Christine Mottet, Beien Zhu, and Bernard Le-grand. Surface segregation in AuPd alloys: Ab initio analysis of the driving forces. *Surf. Sci.*, 639:48–53, 2015.
- [4] Anna Cybula, Grzegorz Nowaczyk, Marcin Jarek, and Adriana Zaleska. Preparation and Characterization of Au/Pd Modified-TiO₂ Photocatalysts for Phenol and Toluene Degradation under Visible Light—The Effect of Calcination Temperature. *J. Nanomater.*, 2014:1–9, 2014.
- [5] Carol M. Olmos, Lidia E. Chinchilla, Juan J. Delgado, Ana B. Hungría, Ginesa Blanco, Jose J. Calvino, and Xiaowei Chen. CO Oxidation over Bimetallic Au-Pd Supported on Ceria-Zirconia Catalysts: Effects of Oxidation Temperature and Au:Pd Molar Ratio. *Catal. Letters*, 146(1):144–156, 2016.
- [6] D. F. (Duward F.) Shriver, P. W. (Peter William) Atkins, and Cooper Harold Langford. *Química inorgánica*. Reverté, 1998.
- [7] Naoki Toshima and Tetsu Yonezawa. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.*, 22(11):1179–1201, 1998.
- [8] Laureano Cornejo. El porqué las diferentes propiedades de las nano partículas. Recuperado de <http://nuevatecnologiasymateriales.com/el-porque-las-diferentes-propiedades-de-las-nano-particulas/>, 2015.
- [9] W. P. Halperin. Quantum size effects in metal particles. *Rev. Mod. Phys.*, 58(3):533, 1986.
- [10] Alberto Sandoval, Antonio Aguilar, Catherine Louis, Agns Traverse, and Rodolfo Zanella. Bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *J. Catal.*, 281(1):40–49, 2011.
- [11] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, and Uzi Landman. When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. *J. Phys. Chem. A*, 103(48):9573–9578, 1999.

- [12] Rodolfo Zanella and Catherine Louis. Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples. *Catal. Today*, 107-108:768–777, 2005.
- [13] Susumu Tsubota, Masatake Haruta, Tetsuhiko Kobayashi, Atsushi Ueda, and Yoshiko Nakahara. Preparation of Highly Dispersed Gold on Titanium and Magnesium Oxide. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 63(C):695–704, jan 1991.
- [14] Rodolfo Zanella, Suzanne Giorgio, Claude R Henry, and Catherine Louis. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *J. Phys. Chem. B*, 106(31):7634–7642, 2002.
- [15] X. Chen, H. Zhu, and R.J. Groarke. *Catalysis by Supported Gold Nanoparticles*. Number August 2015. Elsevier Ltd., 2016.
- [16] Rodolfo Zanella, Suzanne Giorgio, Chae Ho Shin, Claude R. Henry, and Catherine Louis. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *J. Catal.*, 222(2):357–367, 2004.
- [17] Takashi Takei, Tomoki Akita, Isao Nakamura, Tadahiro Fujitani, Mitsutaka Okumura, Kazuyuki Okazaki, Jiahui Huang, Tamao Ishida, and Masatake Haruta. *Heterogeneous Catalysis by Gold*, volume 55. Elsevier Inc., 1 edition, 2012.
- [18] Hasliza Bahruji, Michael Bowker, Graham Hutchings, Nikolaos Dimitratos, Peter Wells, Emma Gibson, Wilm Jones, Catherine Brookes, David Morgan, and Georgi Lalev. Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. *J. Catal.*, 343:133–146, 2016.
- [19] Zengfeng Guo, Tengfei Liu, Wenpeng Li, Cai Zhang, Dong Zhang, and Zongjie Pang. Carbon Supported Oxide-Rich Pd-Cu Bimetallic Electrocatalysts for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media Enhanced by Cu/CuOx. *Catalysts*, 6(5):62, 2016.
- [20] Feng Gao, Yilin Wang, and D Wayne Goodman. Reaction Kinetics and Polarization-Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRAS) Investigation of CO Oxidation over Supported Pd - Au Alloy Catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 114(2):4036–4043, 2010.
- [21] Feng Gao, Yilin Wang, and D. Wayne Goodman. CO oxidation over AuPd(100) from ultrahigh vacuum to near-atmospheric pressures: The critical role of contiguous Pd atoms. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(16):5734–5735, 2009.
- [22] R Arreola-Sánchez, S I Fierro-Mosco, and J A García-Macedo. Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio, depositadas sobre un soporte modificado de TiO₂ y su estudio en la reacción de oxidación de CO a CO₂. *Rev. Mex. Física*, 63(February):65–70, 2017.

- [23] Keshav Chand Soni, R. Krishna, S. Chandra Shekar, and Beer Singh. Catalytic oxidation of carbon monoxide over supported palladium nanoparticles. *Appl. Nanosci.*, 6(1):7–17, jan 2016.
- [24] V. Bratan, C. Munteanu, C. Hornoiu, A. Vasile, F. Papa, R. State, S. Preda, D. Culita, and N.I. Ionescu. CO oxidation over Pd supported catalysts —In situ study of the electric and catalytic properties. *Appl. Catal. B Environ.*, 207:166–173, jun 2017.
- [25] Masatake Haruta. Spiers Memorial Lecture : Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles. *Faraday Discuss.*, 152:11, 2011.
- [26] R. Zanella, V. Rodríguez-González, Y. Arzola, and A. Moreno-Rodríguez. Au/Y-TiO₂ catalyst: High activity and long-term stability in CO oxidation. *ACS Catal.*, 2(1):1–11, 2012.
- [27] Li-Wen Guo, Pei-Pei Du, Xin-Pu Fu, Chao Ma, Jie Zeng, Rui Si, Yu-Ying Huang, Chun-Jiang Jia, Ya-Wen Zhang, and Chun-Hua Yan. Contributions of distinct gold species to catalytic reactivity for carbon monoxide oxidation. *Nat. Commun.*, 7:13481, 2016.
- [28] F. Boccuzzi, A. Chiorino, and M. Manzoli. FTIR study of the electronic effects of CO adsorbed on gold nanoparticles supported on titania. *Surf. Sci.*, 454(1):942–946, 2000.
- [29] Rodolfo Zanella, Laurent Delannoy, and Catherine Louis. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Appl. Catal. A Gen.*, 291(1-2):62–72, 2005.
- [30] Oliver Louis, Catherine; Pluchery. *Gold Nanoparticles for physics, chemistry and biology*. Imperial College Press, London, 2012.
- [31] Siris Laursen and Suljo Linic. Oxidation catalysis by oxide-supported Au nanostructures: The role of supports and the effect of external conditions. *Phys. Rev. Lett.*, 97(2):1–4, 2006.
- [32] L M Liu, B McAllister, H Q Ye, and P Hu. Identifying an O₂ supply pathway in CO oxidation on Au/TiO₂(110): A density functional theory study on the intrinsic role of water. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(12):4017–4022, 2006.
- [33] Jingping Hong, Wei Chu, Muhua Chen, Xiaodong Wang, and Tao Zhang. Preparation of novel titania supported palladium catalysts for selective hydrogenation of acetylene to ethylene. *Catal. Commun.*, 8(3):593–597, 2007.
- [34] Aiqin Wang, Xiao Yan Liu, Chung Yuan Mou, and Tao Zhang. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts. *J. Catal.*, 308:258–271, 2013.

- [35] Alberto Sandoval, Catherine Louis, and Rodolfo Zanella. Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au-Cu/TiO₂ catalysts prepared by deposition-precipitation with urea. *Appl. Catal. B Environ.*, 140-141:363–377, 2013.
- [36] Antonio Gómez-Cortés, Gabriela Díaz, Rodolfo Zanella, Humberto Ramírez, Patricia Santiago, and José M. Saniger. Au-Ir/TiO₂ prepared by deposition precipitation with urea: improved activity and stability in co oxidation. *J. Phys. Chem. C*, 113(22):9710–9720, 2009.
- [37] A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, and F. Besenbacher. Phase diagrams for surface alloys. *Phys. Rev. B*, 56(10):5822–5834, 1997.
- [38] Fahed M. Takrori and Ahmed Ayyad. Surface energy of metal alloy nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, 401:65–68, 2017.
- [39] Lina A. Calzada, Sebastian E. Collins, Chang W. Han, Volkan Ortalan, and Rodolfo Zanella. Synergetic effect of bimetallic Au-Ru/TiO₂ catalysts for complete oxidation of methanol. *Appl. Catal. B Environ.*, 207:79–92, 2017.
- [40] Alberto Sandoval, Laurent Delannoy, Christophe Méthivier, Catherine Louis, and Rodolfo Zanella. Synergetic effect in bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalysts for CO oxidation: New insights from in situ characterization. *Appl. Catal. A Gen.*, 504:287–294, 2015.
- [41] Yong Ding, Fengru Fan, Zhongqun Tian, and ZL Wang. Atomic structure of Au-Pd bimetallic alloyed nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, (16):12480–12486, 2010.
- [42] Laurent Delannoy, Suzanne Giorgio, Jean Gabriel Mattei, Claude R. Henry, Nadia ElKolli, Christophe Méthivier, and Catherine Louis. Surface segregation of Pd from TiO₂-supported aupd nanoalloys under co oxidation conditions observed insitu by ETEM and DRIFTS. *ChemCatChem*, 5(9):2707–2716, 2013.
- [43] Kun Qian and Weixin Huang. Au-Pd alloying-promoted thermal decomposition of PdO supported on SiO₂ and its effect on the catalytic performance in CO oxidation. *Catal. Today*, 164(1):320–324, 2011.
- [44] Kun Qian, Liangfeng Luo, Zhiquan Jiang, and Weixin Huang. Alloying Au surface with Pd reduces the intrinsic activity in catalyzing CO oxidation. *Catal. Today*, 280:253–258, 2017.
- [45] Stefan Marx, Frank Krumeich, and Alfons Baiker. Surface Properties of Supported, Colloid-Derived Gold / Palladium Mono- and Bimetallic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 115:8195–8205, 2011.
- [46] Jin Zhang and Anastassia N. Alexandrova. The golden crown: A single Au atom that boosts the CO oxidation catalyzed by a palladium cluster on titania surfaces. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(14):2250–2255, 2013.

- [47] Julian Kaiser, Linn Leppert, Hannes Welz, Frank Polzer, Stefanie Wunder, Nelia Wanderka, Martin Albrecht, Thomas Lunkenbein, Josef Breu, Stephan Kümmel, Yan Lu, and Matthias Ballauff. Catalytic activity of nanoalloys from gold and palladium. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(18):6487, 2012.
- [48] Gábor Kovács, Sergey M. Kozlov, and Konstantin M. Neyman. Versatile Optimization of Chemical Ordering in Bimetallic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 121(20):10803–10808, 2017.
- [49] Sergey V. Barabash, Volker Blum, Stefan Müller, and Alex Zunger. Prediction of unusual stable ordered structures of Au-Pd alloys via a first-principles cluster expansion. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 74(3):1–22, 2006.
- [50] Jairo Téllez, Alba Rodríguez Ii, and Álvaro Fajardo Iii. Contaminación por Monóxido de Carbono: un Problema de Salud Ambiental Ensayo/Essay. *Rev. salud pública*, 8(1):108–117, 2006.
- [51] M. Albert Vannice. *Kinetics of catalytic reactions*. 2005.
- [52] Gordon Barrow. *Química General*. Reverte, 1975.
- [53] Raymond Chang. *Química General*. McGraw-Hill, 7th edition, 2002.
- [54] C. Barry Williams, David and Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, New York, 2004.
- [55] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001.
- [56] Daniel A Cruz, Miriam C Rodríguez, Juan M. López, Virginia M. Herrera, Alejandro G. Orive, and Alberto H. Creus. Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: Una relación profunda. *Av. en Ciencias e Ing.*, 3(2):67–78, 2012.
- [57] José Gavaría. Espectroscopia IR de reflexión – 4: Reflexión difusa. Recuperado de <https://triplenlace.com/2013/06/17/espectroscopia-ir-de-reflexion-4-reflexion-difusa/>, 2013.
- [58] Meng Fei Luo, Zhao Yin Hou, Xian Xin Yuan, and Xiao Ming Zheng. Characterization Study of CeO₂ Supported Pd Catalyst for Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation. *Catal. Letters*, 50(3-4):205–209, 1998.
- [59] Laura M. Esteves, Maria H. Brijaldo, and Fabio B. Passos. Decomposition of acetic acid for hydrogen production over Pd/Al₂O₃ and Pd/TiO₂: Influence of metal precursor. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 422:275–288, 2016.
- [60] Kah Hon Leong, Hong Ye Chu, Shaliza Ibrahim, and Pichiah Saravanan. Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO₂ for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 6(1):428–437, 2015.

- [61] Muhammad A. Nadeem, Maher Al-Oufi, Ahmed K. Wahab, Dalaver Anjum, and Hicham Idriss. Hydrogen Production on Ag-Pd/TiO₂ Bimetallic Catalysts: Is there a Combined Effect of Surface Plasmon Resonance with Schottky Mechanism on the Photo-Catalytic Activity? *ChemistrySelect*, 2(9):2754–2762, 2017.
- [62] Kamila Kočí, Lenka Matějová, Martin Reli, Libor Čapek, Vlastimil Matějka, Zdenek Lacný, Piotr Kustrowski, and Lucie Obalová. Sol-gel derived Pd supported TiO₂-ZrO₂ and TiO₂ photocatalysts; their examination in photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Catal. Today*, 230:20–26, 2014.
- [63] C. E. Barrios, E. Albiter, J. M. Gracia y Jimenez, H. Tiznado, J. Romo-Herrera, and R. Zanella. Photocatalytic hydrogen production over titania modified by gold – Metal (palladium, nickel and cobalt) catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41(48):23287–23300, 2016.
- [64] Konstantin I. Hadjiivanov and Georgi N. Vayssilov. *Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule*, volume 47. *Adv. Catal.* 2002.
- [65] Antoine Hugon, Laurent Delannoy, and Catherine Louis. Supported gold catalysts for selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of an excess of alkenes. *Gold Bull.*, 41(2):127–138, 2008.
- [66] Antoine Hugon, Laurent Delannoy, Jean-Marc Krafft, and Catherine Louis. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene in the Presence of an Excess of Alkenes over Supported Bimetallic Gold-Palladium Catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 114(24), 2010.
- [67] Nadia El Kolli, Laurent Delannoy, and Catherine Louis. Bimetallic Au-Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties. *J. Catal.*, 297:79–92, 2013.
- [68] Hl Abbott, A Aumer, Y Lei, C Asokan, Rj Meyer, M Sterrer, S Shaikhutdinov, and H.J. Freund. CO Adsorption on Monometallic and Bimetallic Au- Pd Nanoparticles Supported on Oxide Thin Films. *J. Phys. Chem. C*, 114(40):17099–17104, 2010.
- [69] Beien Zhu, Gode Thrimurthulu, Laurent Delannoy, Catherine Louis, Christine Mottet, Jérôme Creuze, Bernard Legrand, and Hazar Guesmi. Evidence of Pd segregation and stabilization at edges of AuPd nano-clusters in the presence of CO: A combined DFT and DRIFTS study. *J. Catal.*, 308:272–281, 2013.
- [70] James H. Carter, Sultan Althahban, Ewa Nowicka, Simon J. Freakley, David J. Morgan, Parag M. Shah, Stanislaw Golunski, Christopher J. Kiely, and Graham J. Hutchings. Synergy and Anti-Synergy between Palladium and Gold in Nanoparticles Dispersed on a Reducible Support. *ACS Catal.*, 6(10):6623–6633, 2016.
- [71] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.

- [72] S R Islas, R Zanella, and J M Saniger. Thermal activation process of Au/TiO₂ system: a molecular spectroscopy study. *RSC Adv.*, 6:42554–42560, 2016.
- [73] Espectrofotómetros dispersivos y con transformada de Fourier. Recuperado de <http://navarrof.orgfree.com/Docencia/AnalisisInstrumental/UT2/IR3.htm>.
- [74] Rodolfo Zanella. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Www.Mundonano.Unam.Mx*, 5(1):69–81, 2012.
- [75] Espectrometría infrarroja. Recuperado de http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja.
- [76] Cecilia Noguez. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C*, 111(10):3806–3819, 2007.
- [77] Levenspiel Octave. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. México, 3a. ed., 2004.