

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUATITLAN**

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS ORO-IRIDIO
COMO CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN DE CO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

ROBERTO MARTÍNEZ NESTOSO

Asesor: Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX. 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U.N.A.M.
ASUNTO: VOTO APROBATORIO
EXÁMENES CUAUTITLÁN

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**



**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán**

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la **Tesis:**
Síntesis de nanopartículas bimetálicas oro-iridio como catalizadores para la oxidación de CO.

Que presenta el pasante: Roberto Martínez Nestoso
Con número de cuenta: 404103648 para obtener el Título de: Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”
Cuautitlán Izcallí, Méx. a 29 de julio de 2011.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
VOCAL	Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia	
SECRETARIO	Dr. Rodolfo Zanella Specia	
1er SUPLENTE	Dr. José Luis Velázquez Ortega	
2do SUPLENTE	Dra. Esther Agacino Valdés	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).
HHA/pm

Agradecimientos

Primeramente agradezco a mi Padre Celestial por darme salud, por los desafíos que pone para así ser mejor persona, por las muchas bendiciones, por los ángeles terrenales que estuvieron y están conmigo, y por este logro importante en mi vida.

A mi madre Bertha, a tí por darme la vida, por criarme, por la educación, por las enseñanzas y por confiar en todo momento en mí. Gracias por ser un ejemplo de dedicación y mostrarme que las cosas que más cuestan en la vida son aquellas que valen la pena luchar. Gracias mamá por el sacrificio durante todo este tiempo, por tus consejos, por tus regaños y preocupación, pero sobre todo gracias por tu AMOR Y APOYO en todas las cosas GRACIAS MAMITA.

A mis hermanas Keyla y Silvia por llenar mi vida de alegría y bendecir mis días, por su amor y por ser mis hermanas favoritas...

A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por sus enseñanzas, paciencia e interés mostrado durante el desarrollo de este trabajo. Gracias por su ejemplo, por la dedicación en su profesión y por ser un excelente ser humano.

A mis amigos y compañeros de la generación; Carolina, Emilia, Jezabel, Fátima, Félix...y demás compañeros, gracias por estar conmigo, por traerme sonrisas en todo momento y compartir su tiempo al escucharme durante estos años maravillosos...

A mis maestros de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, quienes compartieron conmigo sus conocimientos y contribuyeron de manera importante a mi formación académica y personal.

También doy gracias, por el apoyo financiero para la realización de este trabajo, a los siguientes proyectos:

- *Proyecto PAPIIT IN108310, “Estabilización de nanopartículas Au-M soportadas en óxidos mixtos y dopados para su uso como catalizadores en reacciones de interés ambiental”.*
- *Proyecto Universitario de Nanotecnología Ambiental (PUNTA- IMPULSA 01)*
- *Red de Nanociencias y Nanotecnología del CONACYT.*

A los académicos y técnicos que hicieron posible este trabajo posible:

I.Q. Iván Puente Lee, por el apoyo en la caracterización de las muestras mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).

A Luis Rendón por el apoyo en la caracterización de las muestras por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Contraste Z.

Al Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), UNAM.

Al Dr. Alejandro Reyes Esqueda por el apoyo en la caracterización de las muestras por Espectroscopía UV-Visible.

Por último a tí AMOR, porque llegaste como una luz a mí vida, gracias por tu preocupación, y tú Fé inmutable en todo este tiempo, por estar en estos momentos importantes en mi vida y que las cosas se pueden lograr con dedicación y mucho trabajo, gracias Ivonne.

A TODOS USTEDES GRACIAS.

Roberto Martínez Nestoso

Índice

Objetivos	1
Introducción	2
Capítulo 1 Generalidades	4
1.1 La catálisis y su historia	4
1.2 Catalizadores heterogéneos	5
1.3 El oro en la catálisis	6
1.4 Preparación de catalizadores de oro soportados	7
1.5 El iridio en la catálisis	10
1.6 Catalizadores de oro-iridio soportados	11
1.7 Mecanismo de oxidación de CO en catalizadores oro	12
1.8 Efecto del soporte	15
1.9 Activación del catalizador	17
1.10 Estabilidad de los catalizadores	18
Capítulo 2 Parte experimental	20
2.1 Síntesis de catalizadores	20
2.2 Catalizadores monometálicos	22
2.2.1 Catalizadores de oro soportados	22
2.2.2 Catalizadores de iridio soportados	23
2.3 Catalizadores bimetálicos	24
2.3.1 Catalizadores de oro-iridio soportados	24
2.4 Caracterización de los catalizadores	25
2.4.1 Análisis elemental	25
2.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de Baja y Alta Resolución	25
2.4.3 Espectroscopía UV-Vis	27
2.5 Pruebas catalíticas	28
Capítulo 3 Resultados y discusión	31
3.1 Caracterización de catalizadores	31
3.2 Composición química	31
3.3 Caracterización por TEM	32
3.4 Actividad catalítica	35
3.5 Espectroscopía de absorción UV-Visible	38
3.6 Espectroscopía Infrarroja de Refractividad Difusa por Transformada de Fourier	40
Conclusiones	43
Bibliografía	44

Índice de Figuras

1.1 Diagrama general para la preparación de catalizadores oro-soporte	8
1.2 Mecanismo propuesto por Haruta para la oxidación con Au/TiO ₂	14
1.3 Mecanismo propuesto por G.C Bond y D.T. Thompson	15
2.1 Esquema de reactor empleado en la síntesis de los catalizadores	20
2.2 Dispositivo experimental empleado para tratamiento térmico de los catalizadores	22
2.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	26
2.4 Equipo empleado para realizar pruebas catalíticas	29
3.1 Imágenes del contraste Z de los catalizadores	33
3.2 Histogramas de tamaño de partículas de los catalizadores	34
3.3 Gráfica de conversión vs temperatura de reacción de los catalizadores en el soporte	37
3.4 Gráfica de desactivación de catalizadores con respecto al tiempo	38
3.5 Gráfica de espectros de UV-Visible de los catalizadores	39
3.6 Gráficas de espectros de IR de las muestras monometálicas	41
3.7 Gráficas de espectros de IR de las muestras bimetalicas	41

Índice de Tablas

Tabla 3.1 Porcentaje depositado de Au e Ir en los catalizadores monometálicos y bimetálicos	31
Tabla 3.2 Porcentaje de metal depositado en el soporte y diámetro de partículas	35

Objetivos:

1. Estudiar sistemáticamente las características físicas, la estructura y el efecto de la variación de los parámetros de la síntesis de nanopartículas de iridio y de oro-iridio soportadas en óxido de titanio, sobre el tamaño de partícula y la actividad catalítica, con la finalidad de optimizar las características catalíticas de dichos sistemas.
2. Determinar el tamaño de partícula, las propiedades estructurales, composición y la fuerza de la adsorción de las nanopartículas sobre los catalizadores sintetizados por medio de Espectroscopia de luz ultravioleta visible (UV-Vis), Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), Microscopia Electrónica de Trasmisión de Baja y Alta Resolución (TEM y HRTEM) y Espectroscopía Infrarroja de Refractancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFTS) con el fin de tratar de correlacionar estas características con la estabilidad y actividad catalítica del material.
3. Estudiar la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores obtenidos, por medio de la determinación de la actividad en función de la temperatura de reacción en oxidación de CO.

Introducción

La contaminación del aire se produce como consecuencia de la emisión de sustancias tóxicas a la atmosfera. Las actividades humanas, sobre todo las del mundo moderno, que requieren un gran consumo de energía, han tenido un efecto perjudicial en la composición del aire. La quema de combustibles fósiles en la producción de energía eléctrica, los procesos industriales como la refinación del petróleo así como el sector transporte han introducido a la atmosfera cantidades importantes de contaminantes. Estos se emiten en forma de minúsculas partículas solidas o bien como gases, su permanencia en la atmosfera y participación en la destrucción de la capa de ozono y en el calentamiento de la Tierra mediante el efecto invernadero (cuando el dióxido de carbono deja pasar el calor hacia el interior de la Tierra pero no hacia el exterior). Entre estos contaminantes destaca el monóxido de carbono.

Los principales óxidos del carbono son el monóxido de carbono, CO, y el dióxido de carbono, CO₂. El CO se encuentra en una concentración mucho menor. El dióxido de carbono es el único óxido de carbono que se forma cuando el carbono o los compuestos que contienen carbono se queman en *exceso* de aire. Esta situación se produce cuando se quema una mezcla deficiente en combustible en un motor de automóvil. Si la combustión tiene lugar con una cantidad *limitada* de aire, se produce también monóxido de carbono. Esta situación prevalece cuando se quema una mezcla enriquecida en combustible en un motor de automóvil.

La combustión incompleta de la gasolina no sólo contribuye a la contaminación del aire, sino que representa una pérdida de eficiencia. Una determinada cantidad de gasolina proporciona menos calor si se forma CO (g) como producto de combustión en lugar de CO₂ (g).

La contaminación del aire por CO procede principalmente de la combustión incompleta de los combustibles fósiles en motores de los automóviles. El CO es un veneno por inhalación debido a que las moléculas de CO se unen a los átomos de Fe de la hemoglobina de la sangre y desplazan a las moléculas de O₂ que transportan normalmente la hemoglobina, este compuesto nocivo es el responsable de la muerte de muchas personas en minas de carbón, incendios y lugares cerrados (garajes, habitaciones con braseros, etc.).^[1]

En la actualidad las medidas que se han tomado para reducir las emisiones atmosféricas de CO en los gases resultantes de la combustión consisten en la implementación de mofles catalíticos

basados en metales nobles como el platino y rodio, ya que estos mofles contienen en su interior catalizadores que aceleran la reacción de oxidación del CO.

Uno pensaría que el problema en cuanto a la reducción en las emisiones de CO está resuelto, pues ya se cuenta con catalizadores que facilitan esta reacción. Sin embargo, la abundancia del platino y rodio en la corteza terrestre es muy escasa y esto hace que estos metales sean caros. En la década de los 80's Haruta, ^[5] evidenció que el Au en forma de nanopartículas soportadas sobre óxidos metálicos mostraba una alta actividad catalítica para la oxidación del CO a CO₂.^[2,5] Sin embargo, una de las principales limitaciones de estos catalizadores a base de nanopartículas de oro es la baja estabilidad, ya que durante periodos de tiempo relativamente cortos (unas cuantas semanas) dejan de ser activos. No obstante, el simple hecho de pensar que el Au es efectivo en la elaboración de catalizadores para la oxidación de CO, ha creado el interés científico en que dicho metal pudiera ser una opción real para la sustitución del platino o del rodio que se utilizan actualmente en los mofles catalíticos. En estos últimos años con el estudio de los materiales nanoestructurados, se ha venido desarrollando nuevas metodologías para la producción de nanopartículas.

En este trabajo de tesis se estudia la oxidación de monóxido de carbono mediante el uso de catalizadores en forma de nanopartículas bimetálicas oro-iridio soportadas en óxido de titanio, y para su mejor comprensión es necesaria la revisión de los temas que se tratan en el resto de esta introducción.

Estos catalizadores bimetálicos se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron tanto su actividad catalítica como su estabilidad a temperatura ambiente, con el fin de ser una opción en el desarrollo y creación de nuevas tecnologías para purificación del aire y control de contaminantes en automóviles.

Capítulo 1

Generalidades

1.1 La catálisis y su historia.

A principios del siglo XIX, cuando el estudio científico de la química estaba solo comenzando, se observó que una gran variedad de reacciones químicas estaban condicionadas a la presencia de pequeñas cantidades de sustancias que en sí mismas no tomaban parte en la reacción. En 1836 el científico suizo J. J. Berzelius trajo estas observaciones al campo del conocimiento científico atribuyendo su acción a lo que él llamó *poder catalítico*; a esta acción él la nombró *catálisis*, y por analogía el señaló como *análisis*, a “*la separación de las partes componentes de cuerpos por medio de fuerzas químicas ordinarias. Poder catalítico significa que las sustancias son capaces de despertar afinidades que estaban inactivas a esta temperatura por su mera presencia...*” La palabra catálisis viene de la palabra griega que significa “una descomposición”, y ha sido usada desde los tiempos de la Antigua Grecia.

Aunque el concepto de una fuerza catalítica propuesto por Berzelius ha sido descartado, se ha retenido el término *catálisis* para describir todos los procesos en los cuales la velocidad de la reacción está influida por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente; esta sustancia es llamada *catalizador*.^[1]

Las características generales de los catalizadores pueden resumirse como sigue:

1. Un catalizador acelera la reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica, inferior a la de la reacción homogénea (no catalítica).
2. En el ciclo de la reacción, los centros activos del catalizador se combinan cuando menos con un reactivo y quedan libres al aparecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactivo para producir otro ciclo, y así sucesivamente.

El ciclo de reacción, es decir, la secuencia de eventos en la conversión de reactivos a productos es como sigue:

- (a) Transporte de los reactivos del seno del fluido a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
 - (b) Transporte de los reactivos en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
 - (c) Adsorción de los reactivos en puntos internos de la partícula catalítica.
 - (d) Reacción química de los reactivos adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
 - (e) Desorción de los productos adsorbidos.
 - (f) Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula de catalizador.
 - (g) Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido al seno del fluido.
3. Se requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente pequeñas para formar grandes cantidades del producto.
 4. La conversión de equilibrio no es alterada por la catálisis. Cualquier catalizador que acelere la reacción directa en sistemas en equilibrio también cataliza la reacción inversa.
 5. El catalizador puede afectar radicalmente a la selectividad.^[2]

En este caso, como se verá más adelante, los metales necesitan ser usados como pequeñas partículas con el fin de maximizar su área superficial, y como son inestables en este estado, es necesario separarlos uniéndolos a la superficie de una partícula de óxido de tal forma que no estén en contacto uno con el otro. Por tanto se tiene un catalizador metal soportado. En este caso estos ocupan una fase que difiere de la fase fluida en la que existen los reactivos, y son llamados por lo tanto catalizadores heterogéneos. Hay otras especies químicas que se disuelven en una fase líquida, como las sales y complejos de metales organometálicos. A estos se les llama catalizadores homogéneos.^[1]

1.2 Catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos, específicamente, los del tipo metal-soporte pueden ser descritos con base en tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

- ❖ La fase activa, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta puede tener un costo muy elevado, o puede ser muy

sensible a la temperatura por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionar buenas propiedades mecánicas.

- ❖ El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.^[3] Los soportes generalmente usados para la oxidación de CO son los óxidos metálicos y están divididos en reducibles (Fe_2O_3 , TiO_2 , Co_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2) y no reducibles (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO).^[4]
- ❖ El promotor es aquella sustancia que se incorpora a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones y permite mejorar las características de un catalizador en cualquier de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.^[3]

En la actualidad, los metales catalíticos (fase activa) están limitados a 12 elementos del grupo VIII y IB de la tabla periódica de los elementos. Los metales más usados son Fe, Co, Ni y Cu, los metales 4d Rh, Pd y Ag, y el metal 5d el Pt. El rutenio 4d e Ir 5d tienen aplicaciones limitadas, en el caso del iridio son raras y de alto costo. El osmio es excluido como componente catalizador porque su óxido es tóxico. El oro 5d era la única excepción y había sido considerado pobremente activo como catalizador.^[5]

1.3 El oro en la catálisis

El estudio de la catálisis para el oro fue en los años 70's en forma de macropartículas (láminas, alambres o películas) manejados a altas temperaturas. Wood y Wise^[6] realizaron un trabajo en el que demostraron que una película de oro mostraba actividad catalítica para la reacción de hidrogenación del ciclohexeno y del 1-buteno. En esa misma década G.C. Bond, P.A. Sermon^[7] y G. Paravano junto con D. Y. Cha^[8] empezaron a poner atención en el efecto del tamaño de las partículas de oro, para esto lo hicieron dispersando las partículas de oro sobre soportes como MgO , SiO_2 y Al_2O_3 mediante el método de calcinación a baja temperatura o por reducción en fase líquida. En sus resultados, se mostró actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de alquenos lineales, oxígeno y reducción de NO con H_2 a temperaturas moderadas.

Sin embargo en 1987 Masatake Haruta y su grupo de colaboradores mostraban al mundo su descubrimiento, en donde evidenciaron que el oro en forma de nanopartículas (<5nm) soportadas sobre óxidos metálicos mostraban actividades altas, a temperaturas tan bajas como los -16°C, en la oxidación de CO.^[9] Además de ser efectivo en la oxidación de CO, el oro ha presentado buenas actividades en otras reacciones entre las que destacan algunas relacionadas con el abatimiento de la contaminación del aire, como la reducción del N₂O y de NO tanto con propeno^[10,11,12,13,14] como con CO^[15] y con hidrógeno,^[16] la descomposición de ozono^[17] y la oxidación completa de hidrocarburos.^[18,19,20,21,22]

A lo largo de los años, desde el descubrimiento de Haruta, la oxidación de CO con O₂ ha sido la reacción más estudiada en catálisis heterogénea^[23] y se ha concluido que la reactividad de los catalizadores basados en oro depende de varios factores importantes.^[24]

El tamaño de la partícula de oro es un parámetro importante en la reacción de catalizadores activos para muchas reacciones. Para la mayoría de la reacciones, solo los catalizadores con tamaños de partículas menores a 5 nm conducen una alta actividad; esto especialmente para la oxidación de monóxido de carbono, ya que se requiere de partículas de 2-3nm.^[25,26,27]

El método de preparación influye fuertemente en el tamaño de partícula y por lo tanto en la actividad del catalizador.^[28,29,30,31]

1.4 Preparación de catalizadores de oro soportados

En la Figura 1.1 se muestra esquemáticamente la metodología a seguir para la preparación de un catalizador basado en oro, este esquema, general, corresponde a uno de los métodos de preparación existentes. En primera clase el precursor de oro es depositado al soporte prefabricado. Una vez depositado el metal en el soporte se almacena aislado de la luz y al vacío, para posteriormente a un tratamiento térmico del catalizador, y hacer las pruebas de actividad catalítica, determinación de tamaño de partícula, composición y propiedades estructurales. En capítulos siguientes se explica la metodología correspondiente a la preparación y síntesis del catalizador.



Figura 1.1 Diagrama general para la preparación de catalizadores oro-soporte.

La preparación de oro en el soporte se puede hacer por diferentes métodos:

- *Impregnación*
- *Adsorción Iónica (catiónica y aniónica)*
- *Depósito químico en fase vapor*
- *Depósito-precipitación (DP)*

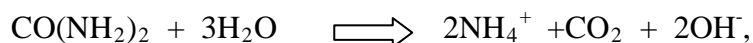
Impregnación: el método consiste en mojar al soporte con una solución de una sal del metal durante un tiempo, para después secar y lavar,^[2] este método fue muy utilizado, pero solo se obtenían partículas muy grandes.^[5]

Adsorción iónica: cuando las especies cationicas de oro son adsorbidas a través de interacción electrostática por la superficie de grupos O^- del soporte cuando el pH de la solución es mayor que el punto de carga cero (PZC), o los precursores aniónicos de oro son adsorbidos por la superficie de grupos OH_2^+ cuando el pH de la solución es menor que el PZC del soporte. Los hidroxilos de la superficie del óxido pueden ser protonados o desprotonados dependiendo del pH de la solución, y el valor de pH en el cual la carga eléctrica total de la superficie es cero, es el PZC.

Depósito químico en fase vapor: cuando las especies del precursor interaccionan con el soporte a través de procesos químicos los cuales pueden ser en forma de una hidrólisis del precursor por los grupos hidroxilo en la superficie.

Depósito-precipitación (DP): es llamado así porque se supone que el hidróxido metálico precipita en el soporte. Comúnmente se prepara añadiendo el soporte a una solución acuosa de ácido cloro-áurico $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, el pH de la suspensión se lleva a un valor entre 7 u 8, mediante la adición de hidróxido o carbonato de sodio, la cual es calentada a 70-80°C con agitación por 1 h. después se hacen los lavados con agua a una temperatura aproximada de 50°C para eliminar tanto el sodio como los restos cloruro, el producto es secado a vacío a 100°C y frecuentemente es calcinado en aire a altas temperaturas (tratamiento térmico (TT)). A este método se le ha llamado DPNaOH.

Algunas variaciones que se pueden hacer a este método son la modificación del pH, la temperatura o el uso de urea (llamando al método DP Urea ó simplemente DPU). Este método es estudiado actualmente en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), de la UNAM,^[32] para la preparación de nanopartículas de oro por este método es necesario que el oro sea soportado en TiO_2 , usando urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como base precipitante que se descompone en medio ácido, a temperatura de 60°C de la siguiente manera.



El precipitado resultante contiene a las especies de oro con la urea y sus productos de reacción. A diferencia del DPNaOH, este método permite el depósito total del Au en el soporte, además de obtener partículas con un diámetro promedio de 2-3nm.^[11]

El mecanismo que sigue este método ha sido comprobado experimentalmente y se ha visto que cuando el pH aumenta, hay precipitación de un compuesto de oro en el soporte, el cual no es $\text{Au}(\text{OH})_3$. El precipitado responsable del depósito del oro ha sido aislado. Éste se forma muy rápido (es amorfo), a pH ácido y contiene oro, nitrógeno, oxígeno, carbono, hidrógeno y cloro.^[33] La rápida formación de este precipitado de oro a un pH cercano a 3 explica el hecho de que el oro sea totalmente depositado en el soporte durante la primera hora de la preparación. Cuando el pH aumenta durante el DPU, la densidad de carga de la superficie de las partículas del precipitado de oro es modificada, conduciendo a la fragmentación, y después a la disminución del tamaño de partícula de oro con el aumento del tiempo de depósito.^[32]

1.5 *El iridio en la catálisis*

El iridio es un elemento poco abundante y se encuentra en la naturaleza en aleaciones con el platino y osmio. Es el elemento más resistente a la corrosión. Se emplea en aleaciones de alta resistencia que pueden soportar altas temperaturas. El iridio es abundante en los meteoritos, pero en la corteza terrestre sólo tiene una concentración de 0.001 ppm.

El iridio se encuentra situado en medio de los metales con orbital 5d como el Pt y el Au, ha sido investigado como catalizador en limitadas reacciones como: en NO_x para los convertidores de los automóviles,^[34] en la descomposición de la hidracina para los propulsores de cohetes espaciales,^[35] y en la hidrogenación de hidrocarburos insaturados.^[36]

Este metal es raramente usado como catalizador en la industria, es frecuentemente usado como un aditivo para otros metales, como el catalizador Ni-Ir usado para la oxidación parcial del metano para gas de síntesis, el catalizador de Pt-Ir-Rh usado para la descomposición de NO_x en escapes de gases y el catalizador de Pt-Ir usado en el reformador, en la industria del petróleo.^[37]

Para la oxidación de CO, se ha encontrado^[38] que el iridio soportado en TiO₂ por el método depósito –precipitación, tiene una mayor actividad para esta reacción a temperatura ambiente que soportado en otros óxidos metálicos. Algunas de las características que sobresalen son:^[39]

1. Después de una calcinación a 400°C del catalizador preparado, el iridio depositado en la superficie de la fase rutilo del TiO₂ fue en forma de película delgada de óxido.
2. Los pilares de iridio son depositados en mucha más alta densidad en la fase rutilo de las partículas de TiO₂ cuando son depositadas en polvo compuesto de anatasa y de rutilo usando el método depósito-precipitación.
3. La capa formada por óxido de iridio es transformada en pequeñas partículas metálicas de iridio cuando es calentado en una corriente de hidrógeno.

Nota: NO_x se refiere a una mezcla de gases compuestos por NO y NO₂.

1.6 Catalizadores Au-Ir soportados

Anteriormente, el oro había sido el elemento complementario en la catálisis de reacciones tales como la oxidación del etileno con Pd, pero no mostraba una mejoría con respecto al catalizador monometálico; pero en cambio, en la oxidación parcial del ácido acético, anhídrido acético y del acetaldehído, esta combinación mostraba una mejora en la selectividad.^[40]

En el caso del Ir, este había mostrado actividad en presencia de otros metales, como el Ni en la oxidación parcial de metano a gas de síntesis^[41] y en combinación con el Pt se usó en el reformado en la industria del petróleo.^[43] Sin embargo, el Ir es poco utilizado en forma aislada, debido a su escasez y alto costo. De ahí que generalmente acompaña a otro metal en tareas catalíticas.

Se ha propuesto que la combinación de metales sobre un soporte, puede mejorar la actividad catalítica del catalizador. En el caso del iridio tiene efectos sinérgicos cuando se combina con oro en algunas reacciones como en la oxidación de CO. En un trabajo publicado recientemente se muestra el efecto de combinar estos dos metales como catalizadores, mostrando una alta actividad catalítica en la oxidación de CO a altas temperaturas (573 K)^[45] pues muestran una interacción más fuerte con el soporte respecto a la temperatura.

En un trabajo reciente se mostró que el agregar iridio a los catalizadores de oro genera materiales más estables catalíticamente a altas temperaturas en reacciones de oxidación.^[44] Para un catalizador^[37] de oro-iridio existe una formación de pilares de IrO₂ cristalinos de un complejo de Au-Ir por oxidación durante un proceso de calentamiento en aire, y que las partículas de Au y IrO₂ organizándose a sí mismas formaron estructuras ordenadas en las cuales las partículas de Au fueron colocadas en la cima de los montículos de IrO₂ formados en el soporte.

Un estudio teórico^[42] ha mostrado que la presencia de IrO₂ en catalizadores de Au/TiO₂ inhibe la sinterización de las partículas de Au en la reacción de oxidación de CO. Donde la parte importante es la interfase Au/TiO₂ cuyo papel es el de proveer átomos de oxígeno activos necesarios para que sea favorable la reacción.

En un trabajo reciente, Zanella^[45] y un grupo de colaboradores muestran una serie de estudios de iridio y oro-iridio soportados en TiO₂ preparadas por el método deposito-precipitación con

urea para el estudio de la actividad y estabilidad catalítica de los materiales en la reacción de oxidación del CO. Las muestras bimetalicas son preparadas por dos métodos: por co-deposición del metal precursor y por depósito secuencial, en donde el iridio es incorporado primero en el soporte. Las muestras son llevadas a tratamiento térmico en un flujo de aire o reducidas en hidrógeno. Los catalizadores fueron caracterizados por EDS, H₂-TPR, HRTEM, HAADF, y CO+O₂ adsorbidos por DRIFTS. Zanella y colaboradores mencionan que el pretratamiento tiene un efecto importante en la estructura en la fase del iridio, y que la alta actividad catalítica del oro-soporte depende fuertemente del método de preparación, los parámetros de síntesis,^[4,32,47] las condiciones de tratamiento,^[46] la elección del soporte, del estado y estructura de los soportes.

Son pocos los estudios en los que se involucran catalizadores bimetalicos, esto debido a que en trabajos anteriores se sabía que los catalizadores monometalicos son activos en dichas reacciones; sin embargo se pretende preparar catalizadores bimetalicos Au-Ir, soportados en TiO₂, estudiar los cambios en estructura y composición en función de procedimientos de activación, usando técnicas espectroscópicas, microscópicas y técnicas de temperatura programada, para posteriormente correlacionar las características físicas y fisicoquímicas con la actividad catalítica y estabilidad del material.

1.7 Mecanismo de oxidación de CO en catalizadores de oro

La importancia de los catalizadores basados en oro radica en su utilidad para el control de la contaminación atmosférica, porque estos materiales presentan altas eficiencias a bajas temperaturas (ambientes o inferiores)^[48] y específicamente en la reducción de niveles del CO, ya que una parte de la contaminación se debe a la existencia de este compuesto en la atmosfera. Este contaminante se forma generalmente por la combustión incompleta de hidrocarburos o de carbono, siendo el automóvil el principal productor de este gas. Por este problema se crearon los convertidores catalíticos que son dispositivos para la reducción de los niveles de contaminación provocados por los gases de escape de los automóviles (CO, NO_x, hidrocarburos). Estos dispositivos son a base de Pt, Rh y Pd; estos reducen de forma importante la producción de CO convirtiendo en CO₂. Estos metales son costosos y poco

abundantes en la corte terrestre, de ahí la importancia de la búsqueda e investigación de otras opciones para combatir este problema.

En principio, se sabe que no hay un único mecanismo para esta reacción; que en particular el mecanismo difiere de un tipo de catalizador a otro; que diferentes mecanismos pueden llevarse a cabo al mismo tiempo en un catalizador dado y como consecuencia, que un mecanismo particular pueden predominar bajo una serie dada de condiciones de reacción.

En el caso del oro soportado se pueden distinguir cuatro tipos principales de mecanismos:

- I. Cuando la reacción procede solo en la partícula metálica de oro,
- II. Cuando la reacción requiere la simultanea disponibilidad de la partícula metálica de oro y de especies cationicas,
- III. Cuando la reacción involucra colaboración entre metal y soporte, con la posible asistencia de especies cationicas
- IV. Cuando la reacción procede solamente vía especies cationicas en el soporte.^[2]

En este caso se detalla el mecanismo que involucra colaboración entre metal y soporte, ya que al ser el soporte utilizado un óxido reducible, este participa en la reacción. La presencia del soporte provee una ruta de escape al problema que quimisorción de oxígeno, ya que en este mecanismo se propone que el oxígeno es en alguna forma activado por el soporte, mientras que el CO es quimisorbido en la partícula de oro metálico.^[2]

Haruta y su grupo de colaboradores,^[5] consideran que la partícula de oro está en estado completamente metálico (Figura 3.2), mientras que Bond y Thompson^[49] proponen que los cationes de oro también están presentes (Figura 3.3). El soporte en cuestión es reducible y se presume que existen vacantes iónicas en su superficie. Estas deberían ser más comunes cerca de las partículas de oro que en otras partes. Las moléculas de oxígeno pueden ser adsorbidas por estas vacantes como O_2^- . Este ión superóxido probablemente se disocia en la orilla de la partícula antes de reaccionar.^[2]

En la Figura 1.2 Haruta propone que los mecanismos de reacción en los catalizadores y que la presencia del soporte proporciona una vía de escape al problema de la quimisorción de oxígeno, y los mecanismo en función de que el oxígeno es de alguna manera activada por el soporte, mientras que el monóxido de carbono es quimisorbido en las partículas de oro

metálico. Nuestra atención se centra en la periferia de la partícula, donde los dos reactivos son adsorbidos en una reacción en la interfase oro-soporte.^[2,5] y que a temperaturas debajo de 200 K, la superficie de TiO_2 y el perímetro de la interfase alrededor de las partículas de oro es cubierto con especies carbonato, formadas en la reacción de superficie de CO. La reacción de CO con O_2 tiene lugar solo en la superficie de oro, más específicamente en esquinas, bordes e imperfecciones. Esto significa que cuando las partículas son lo suficientemente pequeñas la actividad catalítica puede ser detectada a cualquier temperatura. A temperaturas alrededor de 300K la reacción tiene lugar en el perímetro de la interfase entre el CO adsorbido en la superficie de las partículas de oro y el oxígeno (mayormente molecular) adsorbido en la superficie del soporte. A temperaturas intermedias de 200 y 300 K, la reacción procede en el perímetro de la interfase, el cual está parcialmente cubierto con especies carbonato. Esto hace improbable el hecho de que las especies oxidadas de oro sean más activas catalíticamente porque el catalizador de oro soportado más activo fue calcinado en aire a 573 K, donde los precursores de oro (hidróxidos u órganocomplejos) pueden ser transformados en su mayor parte a partículas metálicas.^[5]

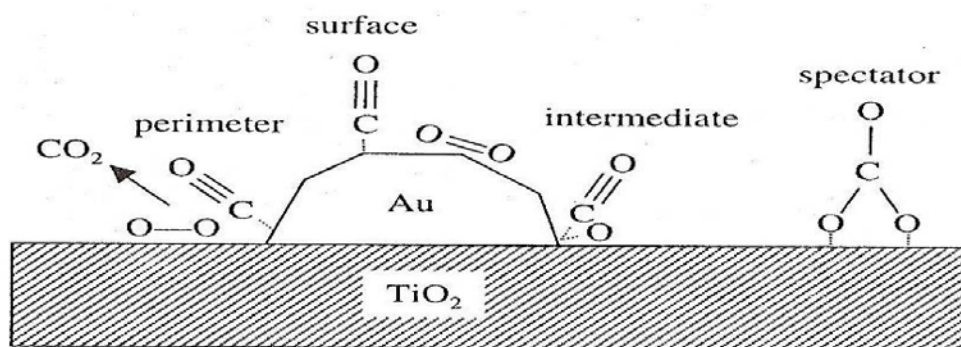


Figura 1.2 Mecanismo propuesto por Haruta para la oxidación del CO con Au/TiO_2 ^[2,5].

En la Figura 1.3, nos muestra el mecanismo propuesto por G.C. Bond y D.T. Thompson^[49] en el que atribuye importancia al oro catiónico presente en la interfase entre el metal y el soporte, y también en la orilla de la partícula. El mecanismo se centra en la reacción de apertura, es decir, la reacción entre el monóxido de carbono adsorbido y una molécula de oxígeno, que supone ser determinante de la velocidad, y la supuesta reacción con el átomo de oxígeno residual será rápida. Una función específica de las vacancias de los aniones superficiales,

están reforzadas por una causa común de la desactivación no reactividad del Ion “espectador” de carbonato de bloquear estos sitios activos, impidiendo así el paso de las moléculas de oxígeno. Otros subproductos tales como bicarbonato y el ion formiato también son detectados. La estabilidad de los carbonatos a baja temperatura, cuando el óxido de titanio en la superficie se satura con ellos, se puede decir que la reacción se produce únicamente en el oro.^[2,7] La localización más probable de estos iones es, además de la interfase, como en otros metales soportados de los grupos 8-10, en una capa de cationes formando un “pegamento químico” bien estabilizados, como siendo responsables de la estabilidad de pequeñas partículas. Tales especies, mostradas como iones Au^{3+} , también podrían haber sido Au^+ las cuales tendrían que llevar un anión, tal como el ion hidroxilo, y la reacción procedería por oxidación de un ion hidroxycarbonilo por O_2 .^[2]

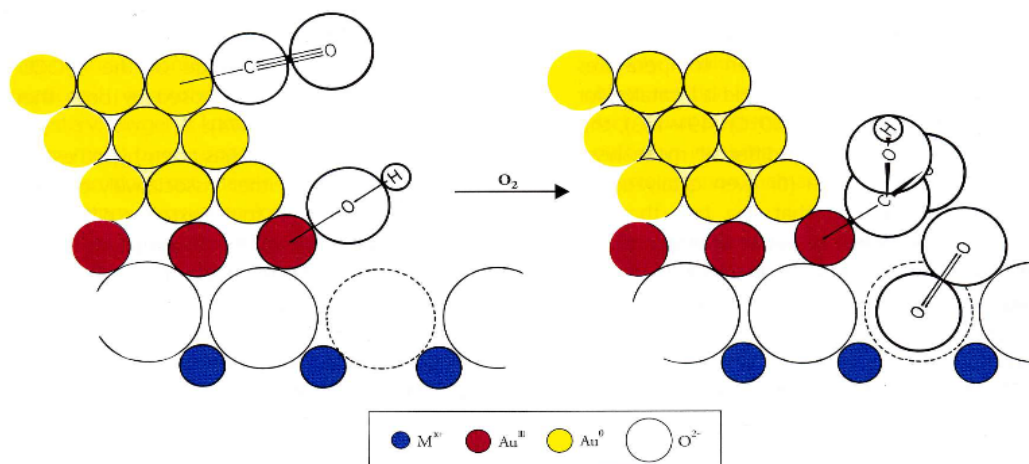


Figura 1.3 Mecanismo propuesto por G.C. Bond y D.T. Thompson.^[7]

Existe controversia en determinar el mecanismo adecuado para la reacción de oxidación de CO catalizada por oro soportado. Por lo que en el caso de utilizar un catalizador bimetálico es mucho más difícil poder describir lo que sucede en el transcurso de la reacción de oxidación de CO.

1.8 Efecto del soporte

Un soporte es comúnmente usado para dar mayor área de contacto entre los reactivos y la fase activa, así como para darle mayor estabilidad tanto térmica como mecánica. También se

utiliza para mantener separadas las especies activas catalíticamente y así, minimizar la sinterización, ya que se encuentran adheridos a este por algún tipo de enlace químico y así evitar que estas migren a través de la superficie y aglomerarse o coalescer con otras partículas para formar grandes partículas.^[39]

Es casi imposible distinguir claramente entre los efectos físicos y catalíticos debido a que son intrínsecamente dependientes del tamaño de partícula por lo que estos están condicionados por el contacto con el soporte. Además, cuanto más pequeña es la partícula, mayor será la fracción de átomos directamente en contacto con el soporte y por lo tanto influenciado por él.

La estructura y la estabilidad de las partículas pequeñas de oro es una función de la naturaleza química y física del soporte en el que se depositan,^[49] está claro que el grado de la influencia del soporte sobre una partícula metálica dependerá de la fracción de los átomos del metal directamente en contacto con él; para las partículas de las misma forma esto aumentara mientras que el tamaño disminuye, pero también dependerá de la forma de la partícula, el cual es condicionado por las fuerzas químicas en la interfase.^[47]

Recientemente se ha propuesto que la naturaleza del soporte (sobre todo el grado de reducibilidad) además de afectar la actividad catalítica puede afectar la nucleación, el crecimiento y la morfología de las nanopartículas de oro, ya que las interacciones partícula substrato pueden verse considerablemente modificadas. También se ha demostrado que una fuerte interacción entre las partículas de oro y los defectos superficiales del soporte son críticos para obtener altas actividades catalíticas en oxidación de CO.^[49] Los defectos estructurales del soporte podrían funcionar como centros de anclaje de las partículas de oro, evitando la difusión que produce partículas más grandes.

Aunque el soporte es un factor importante en la reacción de oxidación de CO, no se ha determinado con exactitud su papel. Por lo tanto es conveniente analizar el efecto de un solo soporte, de ahí que el TiO₂ se haya elegido para realizar este trabajo, ya que este material presenta tres fases cristalográficas: anatasa, rutilo y broquita. Estas fases se diferencian en la estructura cristalina, siendo la anatasa y el rutilo tetragonales, y la broquita ortorrómbica. Otra diferencia entre las dos primeras fases es la forma en que se encadenan entre sí, mientras que la anatasa se conecta a través de los bordes, el rutilo lo hace por sus puntas.^[50]

Muchas de las preparaciones de Au/TiO₂ han sido hechas por el método de deposición-precipitación (DP) son más activas que las realizadas por coprecipitación o por CVD, ya que las partículas son más pequeñas.^[30,48] Los catalizadores Au/TiO₂ hechos por depósito-precipitación con urea (DPU) o depósito-precipitación con hidróxido de sodio (DPNaOH), teniendo diferentes contenidos de oro pero tamaños de partículas similares muestran la misma velocidad específica después del secado o la calcinación.^[39,44] Se ha puesto en entredicho la necesidad de activar térmicamente los catalizadores de Au/TiO₂. Los catalizadores preparados en la oscuridad por tanto inicialmente carente de Au⁰ necesita ser calentado en aire para ser activado, el uso de una mezcla reactante a baja temperatura no reduce el Au^{III},^[37,44,49] pero las preparaciones hechas a la luz pueden contener algo de Au⁰, los cuales son suficientes para activar la reacción, y para producir suficiente calor para completar la reducción bajo las condiciones de reacción y hacer al catalizador activo sin ningún otro tratamiento térmico.^[30,32,36]

1.9 Activación del catalizador

Una vez que el oro se ha depositado en el soporte, preferentemente por el método del DPU. Es necesario aplicarle un tratamiento térmico para reducir Au³⁺ en Au⁰ con cualquier gas (gases reductores como H₂ o gases oxidantes como el aire). Es indistinto el uso de un gas oxidante o uno reductor, esto es debido a la inestabilidad del óxido de oro, Au₂O₃ lo que provoca la descomposición del complejo al aumentar la temperatura reduciéndose el oro. Las condiciones de tratamiento térmico que pueden variar son^[34]:

1) *naturaleza del gas*: El tratamiento térmico bajo hidrógeno o argón conduce a partículas más pequeñas que bajo aire. Dos interpretaciones fueron propuestas por el grupo de Haruta para explicar el tamaño de la partícula de oro más pequeño obtenido con H₂: (i) la reducción empieza a más baja temperatura, lo cual conduce a una interacción más fuerte entre las partículas de oro y el soporte TiO₂, y previene de sinterización a las partículas; (ii) la reducción bajo H₂ elimina los cloruros remanentes de la superficie del soporte como HCl. A pesar de esto, Haruta^[58] [recomienda calentar las muestras en aire antes de usarlas en la reacción de oxidación de CO, con el fin de conseguir partículas metálicas en interacción con TiO₂ con una superficie enriquecida de oxígeno.^[47]

2) *velocidad del flujo de gas y el peso de la muestra*: El tamaño promedio de la partícula de oro disminuye y la distribución empieza a ser más estrecha cuando la *velocidad del flujo* aumenta o cuando el *peso de la muestra* disminuye^[54]. El tiempo de contacto más corto conduce a menor tamaño de partícula debido a la más eficiente eliminación de agua y/o de cloruro remanente.^[2]

3) *temperatura de tratamiento*: El tamaño de partícula aumenta con la *temperatura del tratamiento térmico*, pero el crecimiento de la partícula no es drástico, especialmente en el caso del tratamiento bajo H₂. Una vez que el oro es reducido completamente entre ~150-200°C, el tamaño de partícula no aumenta drásticamente entre 200 y 500°C a pesar de que las temperaturas de Tamman (temperatura a la que las partículas comienzan a ser móviles en la superficie) y de fusión de las pequeñas partículas de oro están cerca de esta temperatura. Lo que indica que las partículas son estabilizadas por el soporte. Por lo que las condiciones de tratamiento bajo las cuales el oro se reduce completamente son críticas para el tamaño de partícula.^[47]

1.10 Estabilidad de los catalizadores de oro.

Los catalizadores de Au/TiO₂, en el método de depósito-precipitación (DP) produce partículas metálicas hemisféricas con sus partes planas pegadas al soporte mientras que los métodos de depósito fotocatalítico e impregnación producen partículas esféricas simplemente cargadas sobre el soporte. Las partículas esféricas de oro cargadas sobre el soporte necesitan temperaturas más altas para que la reacción ocurra y cause la completa oxidación del CO para producir el CO₂. En el caso de las partículas hemisféricas fuertemente adheridas al soporte, estas transforman el CO a CO₂ a más bajas temperaturas debido al mayor contacto interfacial entre la partícula y el soporte lo cual le proporciona mayor estabilidad a la partícula metálica.^[5]

Para la reacción de oxidación de CO, las partículas de oro más pequeñas son las más activas. Las nanopartículas de alrededor de 1-3 nm son las que presentan una mayor actividad. A estos tamaños de partículas la fracción de átomos expuestos en la superficie excede el 50%,^[5] lo cual provoca un cambio en la estructura eléctrica de las nanopartículas de oro, como la aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación en la superficie del oro. Las

propiedades catalíticas más importantes soportadas de oro son obtenidas por la reacción de oxidación del CO a temperatura ambiente.^[3,9] La actividad catalítica depende fuertemente del tamaño de partícula y es máxima en el rango de tamaño de 1-3 nm.^[28,33]

Por otra parte la desactivación puede ser debida a la sinterización de las nanopartículas de oro o la formación de carbonatos absorbidos en los sitios catalíticos. Una de las maneras de superar el proceso de desactivación es la preparación de catalizadores bimetálicos. Las propiedades físicas y químicas de las partículas bimetálicas son generalmente diferentes de sus metales separados y varían significativamente en función de la composición y tamaño de las partículas.^[49]

Por lo anterior en este trabajo se propone la preparación de catalizadores bimetálicos Au-Ir que además de generar efectos sinérgicos en la actividad catalítica hacia la oxidación de CO, pueden generar catalizadores más estables por efecto del segundo metal, que puede provocar que el oro al estar combinado con el Ir se una más fácilmente al TiO₂ y se evite la coalescencia de las partículas de oro. Esto es posible debido a que la estructura cristalográfica del iridio (principalmente la del IrO₂) es muy afín al TiO₂ ya que ambas estructuras son tetragonales, a diferencia del oro que cristaliza en forma de una estructura cúbica centrada en las caras.

Capítulo 2

Parte Experimental

2.1 Síntesis de catalizadores

El soporte utilizado fue titanía Degussa P25 (área superficial BET= $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, no poroso, 70% anatasa y 30 % rutilo, pureza > 99.5%). Previo a la preparación, el TiO_2 fue secado en aire a $\sim 100^\circ\text{C}$ por al menos 24 horas.

Se utilizó ácido cloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) como precursor del oro y cloruro de iridio hidratado ($\text{IrCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.9% pureza), como precursor del iridio.

Todas las preparaciones fueron realizadas en un reactor de doble pared tipo Batch en un sistema tal como se muestra en la Figura 2.1 forrado en su totalidad con papel aluminio. El reactor se mantuvo en agitación constante y a una temperatura de 80°C (con la ayuda de un recirculador de agua). Todas la preparaciones fueron realizadas en ausencia de luz, ya que se menciona los precursores son sensibles a la luz. Para conseguirlo, en cada caso el precursor se peso rápidamente. El tiempo de reacción fue de 16 horas, ya que durante este tiempo se han obtenido las partículas más pequeñas y el depósito completo de los metales sobre el soporte.

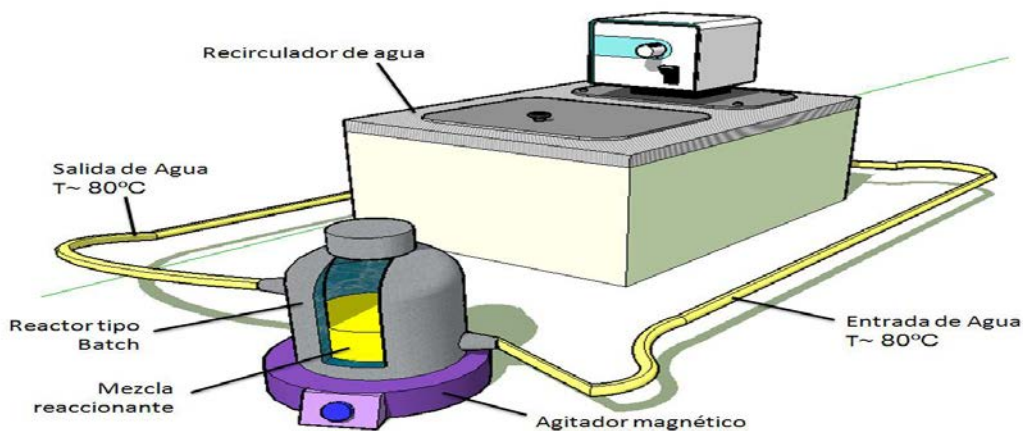


Figura 2.1 Esquema del Reactor empleado en la síntesis de los catalizadores ubicado en el laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET UNAM.

Después del depósito del metal sobre TiO_2 (en el caso de los catalizadores bimetálicos) de acuerdo a los métodos descritos más adelante, todos los sólidos son sometidos al mismo procedimiento:

- I. Separación del sólido de la solución precursora por centrifugación a 10 000 rpm durante 6 min, a la fase líquida se le mide el pH y se desecha.
- II. Lavado, en el cual los sólidos obtenidos de la centrifugación se suspenden en 150 mL de agua (se recomienda 100 mL de agua por cada gramo de soporte), agitados por 10 min a una temperatura de $\sim 50^\circ\text{C}$, y se centrifugan nuevamente. El lavado se repite cuatro veces para remover iones Cl^- .
- III. Después el sólido es secado a vacío a $\sim 75^\circ\text{C}$ durante 2 horas.
- IV. Posteriormente el sólido es tratado térmicamente, es decir, calcinado en un flujo de aire extraseco o reducido en un flujo de H_2 , ambos casos a cierta temperatura (se usa temperaturas diferentes para su estudio y se especifican más adelante). Ambos tratamientos se llevaron a cabo en un horno, con una rampa de temperatura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura deseada y después se mantuvo en esa temperatura durante 4 horas. La relación de flujo tanto de aire extraseco como de hidrógeno en ambos tratamientos fue de 1 mL/min por cada 1 mg de muestra, esta relación se mantuvo tanto en los tratamientos térmicos in situ (antes de la reacción), como para los reactivos en la reacción. Se utiliza un flujo de gas de 1 mL/min por 1 mg de muestra debido a que se ha reportado^[49] que para una muestra de 150 mg de catalizador de Au/ TiO_2 DPU 16h calcinada bajo varias velocidades de flujo de aire (5-100 mL/min), el tamaño promedio de partícula disminuye y la distribución de tamaños comienza a ser más estrecha cuando la velocidad de flujo aumenta.

El tratamiento de calcinación conduce a la descomposición de los complejos del metal en el óxido correspondiente del metal, en el caso del oro a partículas de oro metálico e iridio metálico para el caso de iridio.^[32]

En cada tratamiento térmico o activación de los catalizadores se siguió la misma metodología; se colocó una cierta cantidad de catalizador en un reactor en forma de U con un plato poroso, como el mostrado en la Figura 2.2. Se hizo circular un flujo de gas, constante (aire para la *calcinación* o hidrógeno para la *reducción*), y se calentó gradualmente con una rampa de

calentamiento hasta llegar a la temperatura deseada; para permanecer en ella el tiempo necesario para lograr la reducción de los metales.

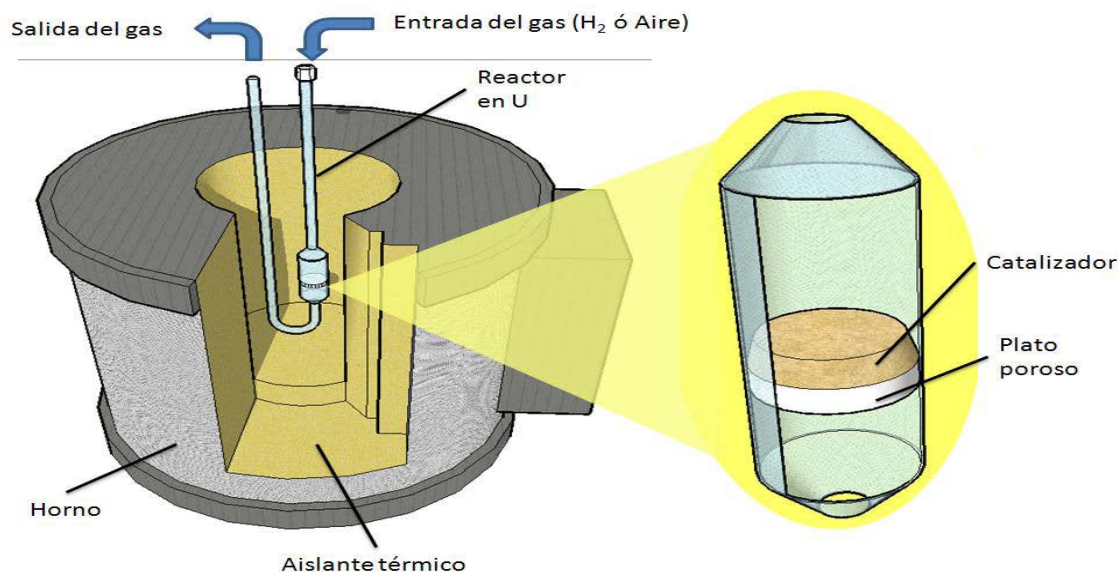


Figura 2.2 Dispositivo experimental ubicado en el laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET UNAM, empleado para tratar térmicamente los catalizadores. Los tratamientos térmicos de los catalizadores se realizaron en un reactor en forma de U

- V. Después del secado, y el tratamiento térmico (TT) las muestras fueron almacenadas en ausencia de luz y a vacío en un desecador, con el fin de evitar el crecimiento del tamaño de partícula.

2.2 Catalizadores monometálicos

2.2.1 Catalizador de Au soportado (Au/TiO₂)

Este catalizador fue preparado por el método de depósito-precipitación con urea (DPU), ya que como se mencionó anteriormente con este método se ha comprobado la obtención de partículas pequeñas y el oro en solución totalmente soportado, en contraste con el método depósito-precipitación con NaOH.^[32] Las condiciones del método DPU son: que la concentración del precursor sea 4.2×10^{-3} M, porque se ha comprobado^[32] que a esta concentración el complejo de oro que se forma puede precipitar en un tiempo corto de aproximadamente 1 hora y después madurar el tiempo restante, y que la relación de moles de

urea sobre moles de precursor sea igual a 100 para lograr el depósito completo del oro que se encuentra en solución y el menor tamaño de partícula posible.

La preparación consistió en añadir 1.5 g de soporte TiO_2 a 56 mL de una solución acuosa previamente calentada a 80°C , el precursor HAuCl_4 (4.2×10^{-3} M) y de urea (0.42 M) como base de retardo.

La cantidad del metal en solución corresponde a una carga de 3 % p/p en TiO_2 , con esta cantidad se calculó el volumen necesario para tener las concentraciones deseadas del precursor y urea en solución (ya que los moles de urea con respecto a los de precursor que guardan una relación de 100). La suspensión se mantiene en agitación vigorosa en un reactor de doble pared tipo batch durante 16 horas a 80°C . La suspensión fue agitada durante las 16 horas ya que en este tiempo se han obtenido las partículas más pequeñas y el depósito completo del oro en solución.

El material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente como se mencionó al principio de este capítulo; en el tratamiento térmico, 40 mg de la muestra se calcinaron a una temperatura de 300°C , y otra se redujo a 400°C .

2.2.2 Catalizadores de Ir soportado (Ir/TiO_2).

Estos catalizadores fueron preparados por el método de depósito-precipitación con urea (DPU).

Para ello se utilizaron 1.5 g de soporte TiO_2 57 mL de una solución acuosa previamente calentada a 80°C de IrCl_4 (4.2×10^{-3} M) y de urea (0.42 M) que se utilizó como base de retardo. La cantidad del metal en solución corresponde a una carga de 3 % p/p en TiO_2 , con esta cantidad se calculó el volumen necesario para tener las concentraciones deseadas del precursor y urea en solución. Para la preparación de estos catalizadores la suspensión fue agitada vigorosamente durante los tiempos de 1, 2, 4 y 16 horas en un reactor de doble pared tipo batch.

Posteriormente, el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente como se mencionó al principio de este capítulo, en el tratamiento térmico, 40 mg de la muestra se calcinaron a una temperatura 300, 400 y 500°C , y otra parte se redujo a 400°C .

2.3 Catalizadores bimetalicos

2.3.1 Catalizadores de Au-Ir soportados (Au-Ir/TiO₂)

Para sintetizar los catalizadores de oro-iridio se sigue el método de depósito-precipitación secuencial con urea.

- i. depósito-precipitación secuencial I, 2.0 g de soporte de TiO₂ son añadidos a una solución acuosa previamente calentada a 80 °C del precursor de IrCl₄ (4.2×10^{-3} M) y de urea (0.415 M) en un volumen total de 78 mL. La suspensión se mantiene en agitación vigorosa durante 16 horas a esta temperatura, transcurrido el tiempo se centrifuga a 10 000 rpm durante 7 minutos, se lava y se repite la misma operación 4 veces. Posteriormente la muestra se seca durante 2 horas y se calcina a 400°C a un flujo de 1 mL/min por cada 1 mg de muestra durante 4 horas en una atmosfera de aire. Este producto se utiliza como soporte para la adición del metal oro.
- ii. depósito-precipitación secuencial II, aproximadamente 2.0 g del producto obtenido en el paso anterior de Ir/TiO₂ son añadidos a una solución acuosa previamente calentada a 80 °C del precursor HAuCl₄ (4.2×10^{-3} M) y de urea (0.415 M) en un volumen de 79 mL. La suspensión se mantiene en agitación vigorosa durante 16 horas a 80 °C, transcurrido el tiempo de depósito del material obtenido se centrifuga a 10 000 rpm durante 7 minutos, se lava (se repite la misma operación 4 veces), al terminar se seca a 80°C durante 2 horas, se etiqueta y se guarda en un desecador.

Así, los catalizadores sintetizados bimetalicos de oro e iridio soportados con variación de relaciones atómicas son:

- 6 % 1Au - 1Ir / TiO₂ depósito-precipitación secuencial DPU
- 6 % 1Au - .7Ir / TiO₂ depósito-precipitación secuencial DPU
- 6 % 1 Au - .5Ir /TiO₂ depósito-precipitación secuencial DPU
- 6 % 1 Au - .3Ir / TiO₂ depósito-precipitación secuencial DPU
- 6 % 1Au - .1Ir / TiO₂ depósito-precipitación secuencial DPU

Nota: La suma de los metales en el catalizador sintetizado fue igual a 6%. El prefijo del Au y del Ir representa la relación atómica entre el Au y el Ir.

Para la preparación de cada uno de estos catalizadores se usa el mismo procedimiento tal como se mencionó al principio de este capítulo.

2.4 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores se realizó con la ayuda de técnicas espectroscópicas tales como Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) y microscópicas como microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM y TEM respectivamente) y Espectroscopía Infrarroja de Refractancia Difusa con Transformada de Fourier (DRIFTS) con el fin de relacionar las características de las partículas con la actividad y la estabilidad del material.

2.4.1 Análisis Elemental

El estudio se realizó con un equipo de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X JOEL JSM 5900LV operado a 20 kV con un detector Oxford ISIS, esto se realizó en el laboratorio de Microscopia Electrónica de la Facultad de Química en la UNAM a cargo de IQ Iván Puente Lee.

En este microscopio se obtiene un espectro de radiación que puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo, mediante un espectrómetro de energía dispersiva (EDS). Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento.

2.4.2 Microscopia Electrónica de Transmisión de Baja y Alta Resolución (TEM y HRTEM)

Las imágenes de TEM y HRTEM de los catalizadores fueron obtenidas utilizando un Microscopio Electrónico STEM JEM 2010 Fas Tem, mostrado en la Figura 2.3 equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z del Instituto de Física de la UNAM.



Figura 2.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM) ubicado en el Instituto de Física de la UNAM.

Entre los principales tipos de microscopios electrónicos se encuentran: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del mismo. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. El rango de trabajo de TEM es de 10 a 1000 Å, y para el HRTEM de aprox. 5 a 100 Å. Estas técnicas de imagen como la microscopía de transmisión de contraste Z (High Angle Angular Dark Field, HAADF) son usadas para la caracterización estructural de materiales, ya que proporcionan imágenes tipo tomografías. La señal HAADF varía como $\rho T Z^2$, donde T es el espesor de la muestra, ρ es la densidad y Z es el número atómico. Se puede producir una imagen la cual muestre contraste espesor-masa (la señal es proporcional al número de átomos) o imágenes en contraste Z (la señal es proporcional al número atómico de los átomos).

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para detectar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, éstos pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 000 angstroms (400 nm). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 angstroms. Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

2.4.3 Espectroscopía UV-Vis

Los espectros UV-Vis de los catalizadores, fueron obtenidos en un espectrofotómetro de fibra óptica ultravioleta-visible marca Ocean Optics, modelo USB 2000. Las pruebas consistieron en irradiar diferentes muestras de los catalizadores ya tratadas térmicamente ya sea en aire o en hidrógeno con un haz luminoso en el rango de ultravioleta a visible (200-850 nm), registrando la absorbancia correspondiente y obtenido el espectro correspondiente. El iridio no presenta banda de plasmón o bien es muy tenue y no es posible detectarla.

Este efecto se basa en la oscilación colectiva de los electrones y se denomina resonancia bipolar del plasmón de la partícula. La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad de los electrones, la masa efectiva del electrón, la forma y el tamaño de la distribución de carga. Es el responsable del color rojo que se observa en vitrales en los que se usó oro, en forma coloidal, para teñir el cristal, y en el caso de los metales nobles, la radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones que permite que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por espectroscopía UV-Visible, cada metal presenta una banda de absorción

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

2.5 Pruebas catalíticas

Pruebas catalíticas

Antes de realizar la caracterización e incluso las pruebas de catálisis en los catalizadores mono y bimetalicos preparados, es necesario activarlos. Para ello, las muestras, secas, fueron calentadas a ciertas temperaturas y en determinados flujos de gases oxidantes o reductores (aire e hidrógeno). Al someter los materiales a un tratamiento térmico en hidrógeno se provoca que las especies de Au^{3+} e Ir^{4+} presentes en los soportes se reduzcan a su forma metálica, Au^0 e Ir^0 . Se ha demostrado que el oro depositado en el soporte, sólo presenta actividad catalítica hasta que se encuentre en forma metálica. Las pruebas de catálisis se realizaron a cada uno de los 10 catalizadores preparados. En cada prueba se siguió una misma metodología, la cual es descrita en los siguientes párrafos. En primera instancia, un panorama general de los pasos seguidos en cada prueba. Para ser probado, el catalizador fue tratado térmicamente *in-situ* y llevado a un sistema de micro-reacción en fase gas (in-situ reserch, RIG-150) tal como se muestra en la Figura 2.4; específicamente, en un micro-reactor de cuarzo provisto de un plato poroso de 1.36 cm de diámetro. El catalizador fue colocado encima de una cama de lana de cuarzo, la que a su vez descansaba sobre el plato poroso; la lana de cuarzo se usó para evitar la contaminación del plato, por el contacto directo, con el catalizador. La cantidad de muestra tratada se fijó en 40 mg. El tratamiento térmico se realizó *in-situ* para evitar posibles cambios del material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o las de la reacción. Después de haber activado el catalizador, se empezó la prueba de actividad catalítica; para la cual se empleó un flujo total de 100 mL/min de una fase gaseosa compuesta por 1% de O_2 , 1% de CO y 98% de N_2 . De acuerdo a lo anterior, el flujo de CO alimentado fue de 1 mL/min que para una muestra de 40 mg es equivalente a una velocidad espacial a $38\,000\text{ h}^{-1}$.

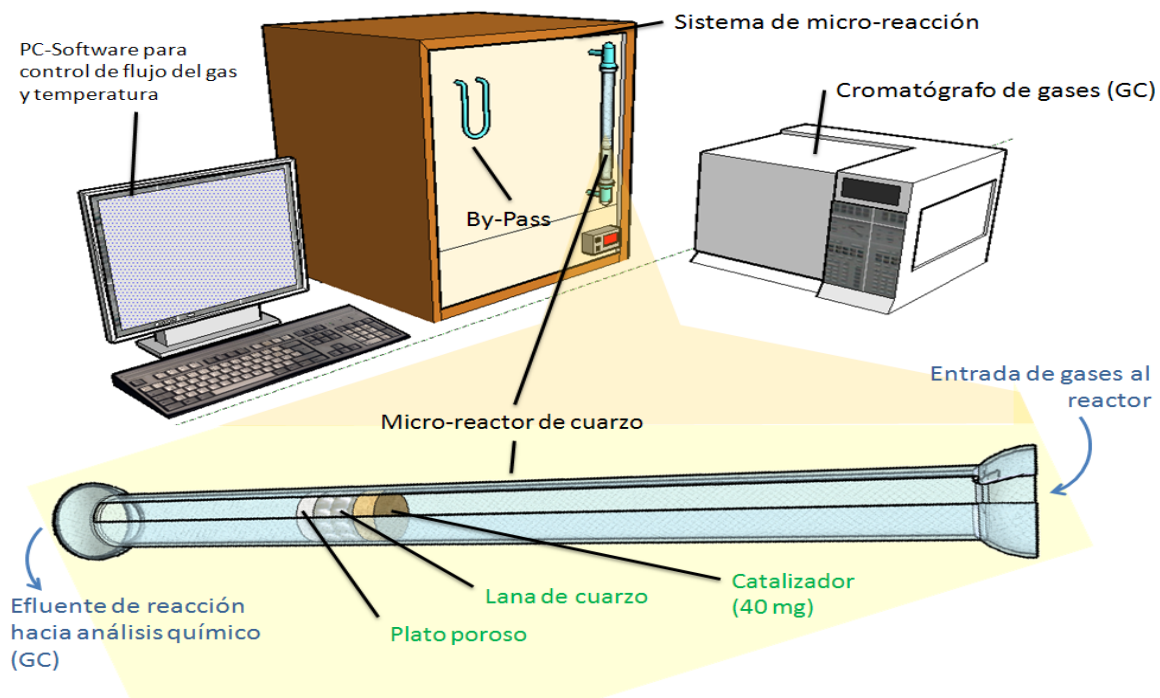


Figura 2.4 Representación del equipo empleado para realizar las pruebas de catálisis ubicado en el laboratorio de materiales y nanotecnología CCADET, UNAM.

La prueba de actividad consistió en hacer pasar la mezcla gaseosa por el reactor para llevar a cabo la siguiente reacción: $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. Esta reacción se llevó a cabo a diferentes temperaturas y para lograrlo, el reactor fue envuelto en una chaqueta de enfriamiento para alcanzar temperaturas por debajo de la temperatura ambiente ($\sim -7^\circ\text{C} < T > 20^\circ\text{C}$) y con una chaqueta de calentamiento para alcanzar las temperaturas de reacción por encima de la temperatura ambiente (de $\sim 23^\circ\text{C}$ hasta 600°C). En cada catalizador se hizo la prueba de actividad partiendo de temperaturas $< 0^\circ\text{C}$ y se fue calentando gradualmente, $2^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta la temperatura a la que se trató térmicamente. Una vez empezada la prueba cada 5 minutos se inyectó, automáticamente, una muestra del efluente del reactor a una unidad de caracterización por cromatografía (Agilent Technologies 6890N, equipado con un metanizador y un detector FID); para hacer el análisis químico y así cuantificar e identificar el CO y CO_2 . En el minuto 4.5, antes de cada inyección, se registró la temperatura en el reactor la cual corresponde a la temperatura de reacción de la muestra que será enviada al cromatógrafo. Finalmente, con los resultados arrojados por el cromatógrafo se pudo evaluar el funcionamiento del catalizador

con el grado de conversión logrado. La conversión es definida como la cantidad de CO_2 producida dividida por la cantidad de CO alimentado al catalizador.

Después de encontrar las condiciones óptimas y aplicarlas al resto de los catalizadores se comparó la actividad de los catalizadores y se obtuvo el catalizador más activo, para los catalizadores bimetalicos de Au-Ir, y monometalicos de Au e Ir.

Para determinar la estabilidad de los catalizadores se utilizó la siguiente estrategia: a los catalizadores más activos en cada caso, después del tratamiento térmico adecuado y dejados enfriar, se les sometió a condiciones de reacción y se mantuvieron a una temperatura cercana a la ambiente 24°C la cual varió ligeramente debido a la exotermicidad de la reacción de oxidación de CO, durante un tiempo de 50 horas.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Caracterización de catalizadores

Una vez sintetizados los catalizadores, fue necesaria la evaluación de algunas de sus propiedades, tales como la cantidad de metal depositado, el estado de oxidación del metal sobre la superficie del soporte, y el tamaño de las partículas depositadas así como la distribución de las mismas sobre el soporte.

3.2 Composición química

Para conocer y analizar la composición química de los catalizadores sintetizados ya tratados térmicamente, los catalizadores bimetalicos de Au-Ir, fueron sometidos a pruebas de EDS, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 5.1, donde se observa el porcentaje de cada metal depositado sobre el TiO₂.

Tabla 3.1 Porcentaje depositado de Au e Ir en los catalizadores monometálicos y bimetalicos.

Catalizador	%P/P _{Teo}	%P/P _{Exp}	%Au _{Teo}	%Ir _{Teo}	%Au _{Exp}	%Ir _{Exp}
Au/TiO ₂	3	3.0	3.0	----	3.0	----
Ir/TiO ₂	3	2.7	---	3.0	----	2.7
1 Au-1 Ir/TiO ₂	6	6	4	2	4.3	2.0
1 Au-.7 Ir/TiO ₂	6	5.1	4.2	1.8	3.5	1.6
1 Au-.5 Ir/TiO ₂	6	4.5	4.6	1.3	3.3	1.2
1 Au-.3 Ir/TiO ₂	6	4.7	5.1	0.9	4.1	0.6
1 Au-.1 Ir/TiO ₂	6	5.1	5.3	0.7	4.6	0.5

Algunos de los valores son ligeramente más bajos que los valores de carga teóricos pueden haberse perdido un poco de metal durante el proceso de depósito y también debido a que esta técnica se mide la composición solo en ciertos puntos, los cuales pueden variar significativamente en composición, además la técnica tiene un rango de error del ±10%.

Se comprobó que el método de depósito-precipitación con urea es el método adecuado para depósito de oro e iridio, ya que se observa un porcentaje que indica el depósito casi completo del metal en el soporte.

En el caso de los catalizadores bimetalicos de Au-Ir depositados de forma secuencial, en el que primero se deposita un metal y posteriormente el otro, se presenta el mismo comportamiento.

Como se observa en los resultados presentados en la Tabla 5.1 en los catalizadores monometálicos tanto de Au como de Ir el porcentaje de depósito fue muy cercano al teórico, estando los valores dentro del rango de error de la técnica ($\pm 10\%$). Por otro lado como puede observarse en la misma tabla en el caso del catalizador bimetalico 1Au- 1Ir/TiO₂ prácticamente se depositó el total del Ir teórico, mientras que para los catalizadores con cargas menores de Ir, sobretodo para el 1Au- .03 Ir/TiO₂ la carga experimental de metal fue apenas superior al 5%, lo que indica una pérdida de metal, principalmente de Ir durante la preparación.

3.3 Caracterización por TEM

Como se mencionó anteriormente, para la oxidación de CO catalizada por nanopartículas de oro el tamaño de partícula es el factor más importante. Para determinar el tamaño de las partículas y la distribución de las mismas sobre el soporte, se empleó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y de contraste Z, para los catalizadores monometálicos de iridio Ir/TiO₂, de oro Au/TiO₂ tratados térmicamente a 300°C en un flujo de hidrógeno y para los catalizadores oro-iridio 1Au-1Ir/TiO₂ y 1Au-.3Ir/TiO₂ tratados térmicamente a 400°C en un flujo de hidrógeno, estos catalizadores mostraron una mejor estabilidad catalítica durante las pruebas de activación y desactivación. Las imágenes se muestran en las Figuras 3.1, y los histogramas del tamaño de partícula se presentan en la Figura 3.2.

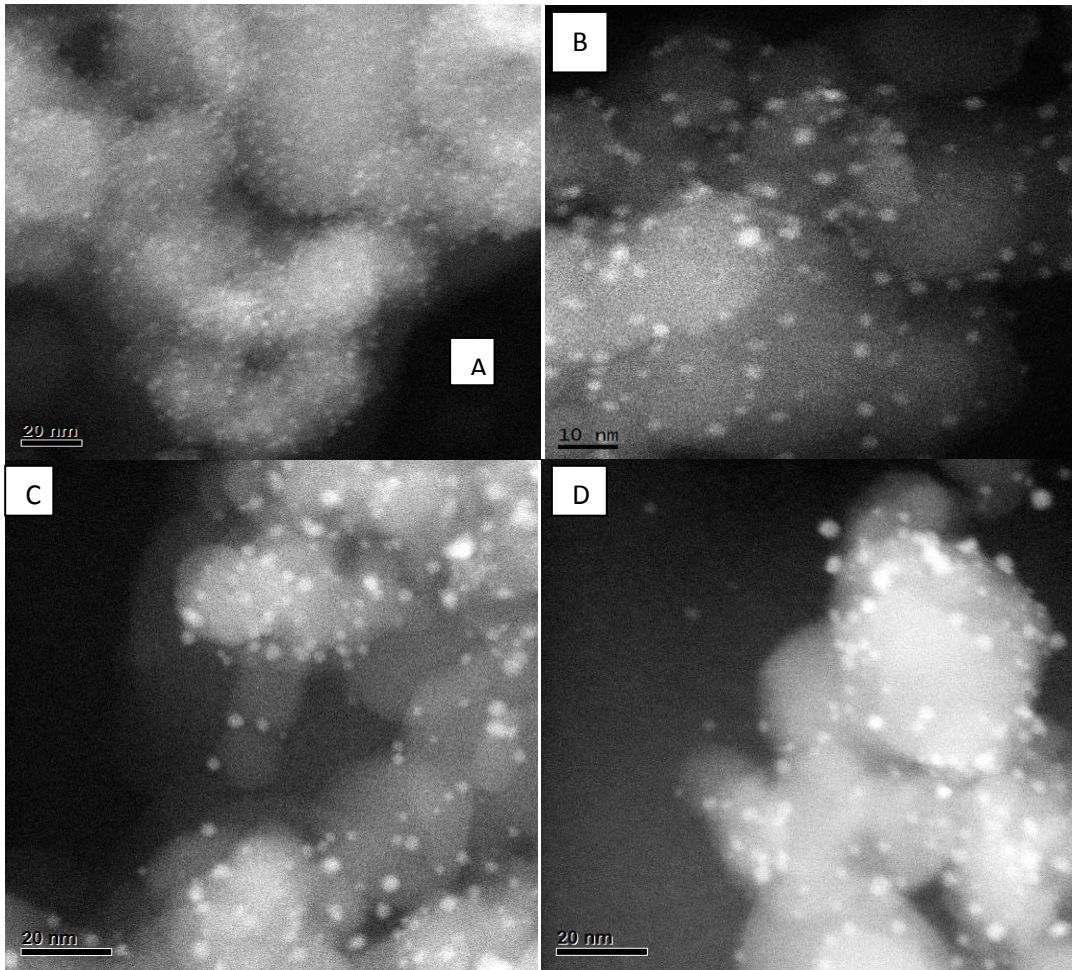
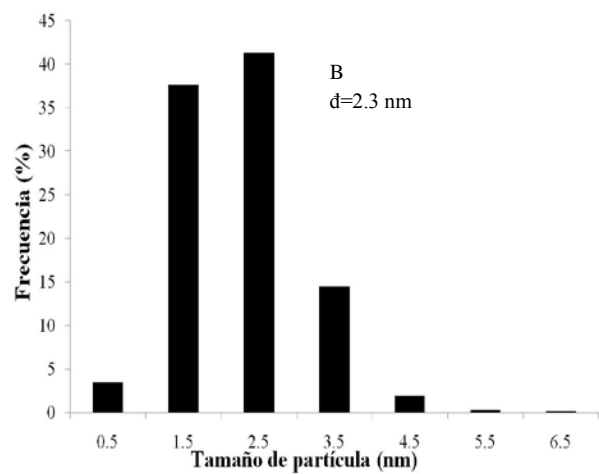
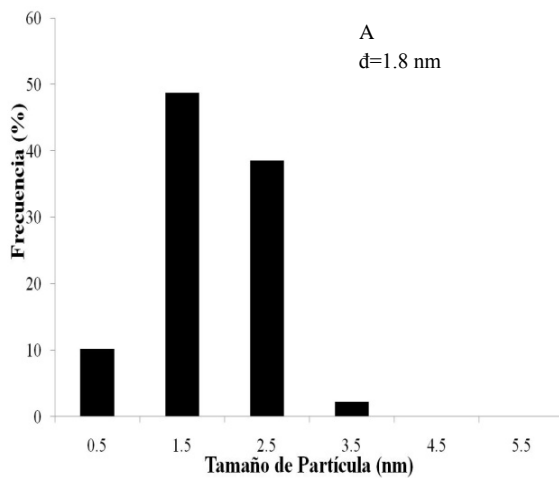


Figura 3.1 Imágenes del contraste Z, A) catalizador monometálico Ir/TiO₂ reducido a 300°C; B) catalizador monometálico Au/TiO₂ reducido a 300°C; catalizadores bimetalicos reducido a 400°C C) 1Au-1Ir/TiO₂; D) 1Au-3Ir/TiO₂.



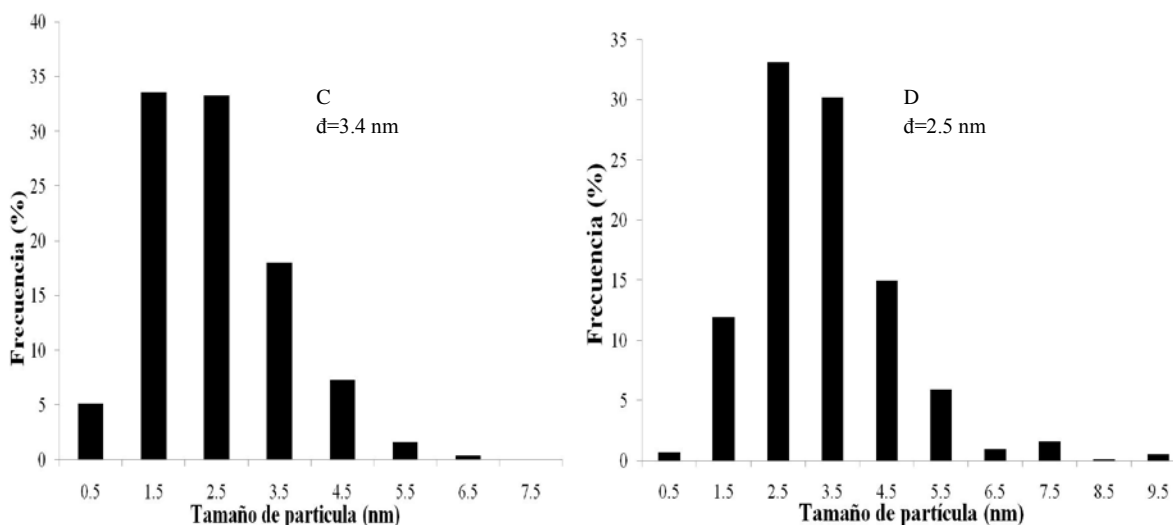


Figura 3.2 Histogramas de tamaño de partículas del A) catalizador monometálico Ir/TiO₂ reducido a 300°C; B) catalizador monometálico Au/TiO₂ reducido a 300°C; C) catalizadores bimetalícos reducidos a 400°C 1 Au-1 Ir/TiO₂; D) catalizadores bimetalícos reducidos a 400°C 1 Au-.1 Ir/TiO₂.

De acuerdo con el histograma, para el catalizador analizado en la Figura 3.2 A, la distribución del tamaño de partícula del catalizador Ir/TiO₂ va desde 0.5 hasta 4.5 nm, estando el tamaño promedio de partícula centrado en 1.8 nm. Para el catalizador Au/TiO₂ en el histograma de la (Figura 3.2 B) muestra que la distribución del tamaño de partícula para el oro va desde 0.5 hasta 10.5 nm, estando el tamaño promedio de partícula centrado en 2.3 nm. Como puede observarse de estos dos histogramas el método depósito-precipitación con urea (DPU) genera partículas más pequeñas para el iridio que para el oro. Esto ha sido previamente explicado por Zanella y colaboradores con base en la cristalografía del TiO₂. El Ir/TiO₂ cristaliza en forma de una estructura tetragonal, al igual que el TiO₂, mientras que el Au/TiO₂ cristaliza en forma de una estructura ortorrómbica.^[56] Dado que la estructura del IrO₂ es mucho más afín a la estructura del TiO₂, es posible formar partículas de iridio más pequeñas sobre el TiO₂ que partículas de oro sobre el mismo soporte. En el histograma para el catalizador 1Au-1Ir/TiO₂ (Figura 3.2 C), la distribución del tamaño de partícula va desde 0.5 hasta 6.5 nm, estando el tamaño promedio de partícula centrado en 3.4 nm, de acuerdo con el histograma para el catalizador 1Au-.3Ir/TiO₂ (Figura 3.2 D), la distribución de tamaño de partícula va desde 0.5 hasta 9.5 nm, estando el tamaño promedio de partícula centrado en 2.5 nm.

Como puede observarse en el caso de los catalizadores bimetalícos analizados, el tamaño de partícula de las partículas metálicas obtenidos, está en el mismo rango que el de las partículas

de Au/TiO₂, siendo las partículas del catalizador 1Au-1Ir/TiO₂ ligeramente más grandes que las del catalizador monometálico de Au/TiO₂. El tamaño de partícula obtenido para los catalizadores bimetalicos es considerablemente mayor al obtenido por el catalizador monometálico Ir/TiO₂. Inclusive la distribución de tamaños de partícula presentada en la Figura 3.2 A es totalmente diferente a la de los catalizadores bimetalicos (Figuras 3.2 C y 3.2 D). Esto pudiera ser una indicación de que los átomos de Au e Ir se están combinando en las partículas, para formar partículas bimetalicas, y que el tamaño de estas partículas está regido principalmente por el comportamiento del oro y no del iridio, tal como se ha propuesto previamente.^[45,56] En la Tabla 3.2 muestra el porcentaje del metal depositado en el soporte por el método deposito-precipitación con urea, el diámetro de las partículas y el total de partículas contadas en los catalizadores.

Tabla 3.2 Porcentaje de metal depositado en el soporte y diámetro promedio de partículas.

<i>Catalizador</i>	<i>% Au depositado</i>	<i>% Ir depositado</i>	<i>d̄(nm)</i>	<i>Ni</i>
Au/TiO₂	3.0	-----	2.3	882
Ir/TiO₂	-----	2.7	1.8	1562
1 Au-1Ir/TiO₂	4.3	2.4	3.4	2355
1 Au-.1 Ir/TiO₂	4.3	0.4	2.5	2274

d= tamaño promedio de la partícula

ni= numero de partículas contadas

3.4 Actividad catalítica

En la Figura 3.3 se muestra la conversión de CO a CO₂ con respecto a la temperatura, para los catalizadores tanto monometálicos como bimetalicos; como puede observarse para el catalizador de oro tratado térmicamente a 300°C su actividad empieza desde los -4 grados centígrados llegando a 100% de conversión a los 110 grados centígrados, manteniéndola mientras se aumenta la temperatura. Para el catalizador monometálico de iridio tratado

térmicamente a 300°C se muestra que la actividad comienza a temperatura por arriba de una temperatura de 200°C llegando a su conversión máxima arriba de los 240°C manteniéndose así a medida que aumenta su temperatura. Para los catalizadores bimetalicos de oro-iridio tratado térmicamente a 400°C en hidrógeno; la actividad para el catalizador 1Au-1Ir empieza a temperaturas cercanas a 0°C con una conversión por debajo del 40% llegando a su conversión máxima del 100% a una temperatura de 250°C; mientras que para el catalizador 1Au-.7Ir su actividad comienza a una temperatura cercana a 0°C teniendo una conversión inicial casi del 30% llegando a su conversión máxima del 100% a una temperatura de 230°C; para el catalizador 1Au-.5Ir la actividad empieza a una temperatura cercana a 0°C teniendo una conversión inicial cercana del 30% llegando a su conversión máxima del 100% a una temperatura de 270°C; para el catalizador 1Au-.3Ir la actividad empieza a temperatura cercana a 0°C teniendo un valor de conversión inicial cercano al 20% llegando a su conversión máxima del 100% a una temperatura de 270°C; para el catalizador 1Au-.1Ir su actividad empieza a una temperatura cercana a los 0°C teniendo una conversión inicial cercana a 30°C llegando a su conversión máxima del 100% a una temperatura de 250°C. El aumento de actividad puede deberse a que a medida que aumenta la temperatura del tratamiento la cantidad de partículas oro-iridio que catalizan la reacción de oxidación del monóxido de carbono.

La actividad de cada uno de los catalizadores después de lograr el 100% de conversión la temperatura se incrementa.

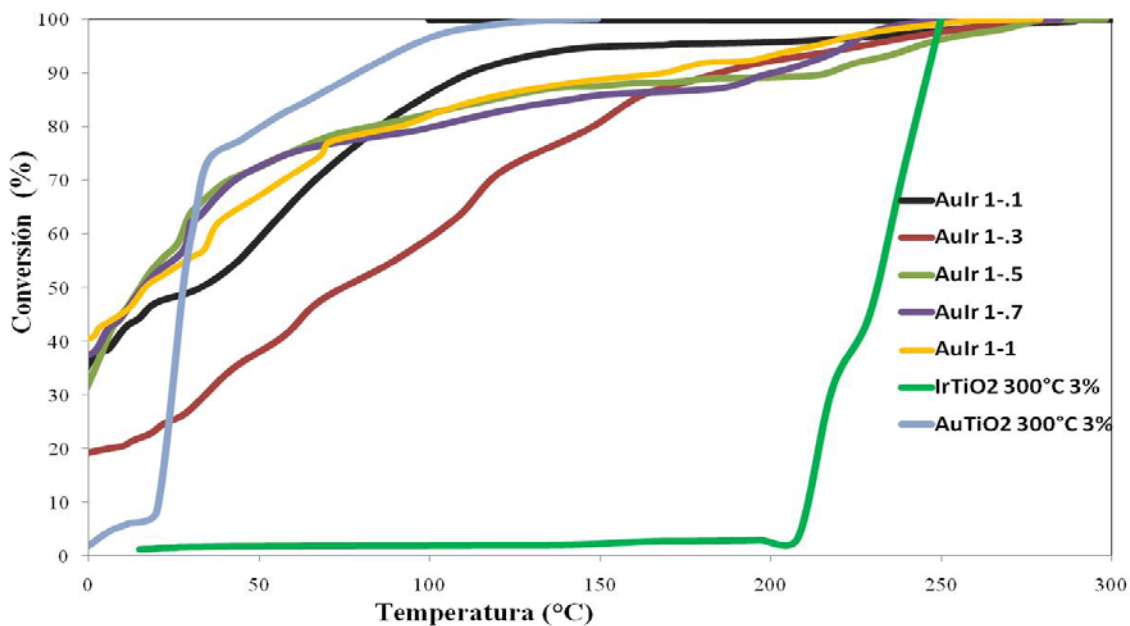


Figura 3.3 Conversión vs temperatura de reacción de los catalizadores de oro, iridio soportados en óxido de titanio tratados a 400°C en flujo de hidrógeno; catalizadores bimetalicos oro-iridio soportados en óxido de titanio con tratamiento de 400°C en un flujo de hidrógeno.

Los catalizadores bimetalicos que presentaron un mejor comportamiento catalítico así como el catalizador monometalico de oro fueron reducidos a 400°C, y sometidos a pruebas de reacción a temperatura cercana a la ambiente (24°C), con un flujo de la misma composición y a las mismas condiciones que la prueba de actividad catalítica durante un tiempo de 45 horas.

En la Figura 3.4 se muestra las desactivaciones de tres catalizadores bimetalicos 1Au-1Ir/TiO₂, 1Au-.3Ir/TiO₂ y 1Au-.1Ir/TiO₂, y del catalizador monometalico de oro contra el tiempo. La grafica muestra que para el catalizador Au-Ir/TiO₂ con una relación atómica 1-1 la desactivación con respecto al tiempo muestra un mejor comportamiento conforme va transcurriendo el tiempo. Para el catalizador Au-Ir/TiO₂ con relación atómica 1-.3 respectivamente conforme transcurre el tiempo su desactivación es más rápida en un menor tiempo, lo mismo ocurre para el catalizador Au-Ir/TiO₂ con relación atómica 1-.1 con respecto al tiempo.

Para el catalizador Au/TiO₂ como se observa en la gráfica la desactivación con respecto al tiempo es más rápida que para los catalizadores bimetalicos, lo que demuestra que la adición

de Ir al catalizador aumenta su actividad y que una relación Au-Ir 1:1 es la mejor de las relaciones atómicas estudiadas en cuanto a la estabilidad del catalizador.

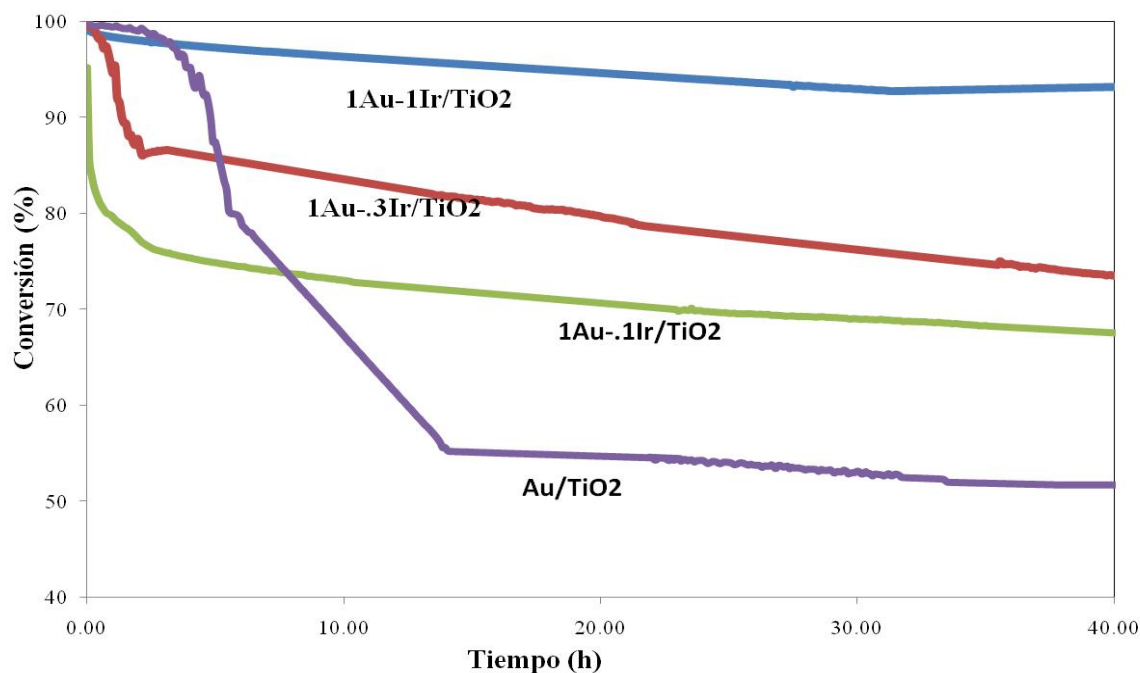


Figura 3.4 Desactivación de catalizadores con respecto al tiempo, 40 mg de muestra con un tratamiento de 400°C todos soportados en óxido de titanio.

3.5 Espectroscopía de absorción UV-visible

Con el fin de detectar la presencia de partículas metálicas de Au e Ir de manera cualitativa se realizaron pruebas de absorción luminosa de UV-visible. Las pruebas consistieron en irradiar los catalizadores monometálicos de Au e Ir y los bimetalicos de Au-Ir con un haz luminoso en el rango de ultravioleta visible (350-850 nm), registrando la absorbancia para graficar los diferentes espectros de absorción obtenidos. El Au e Ir metálicos, así como la aleación de Au-Ir, muestran picos de absorción de UV-visible característicos de la resonancia del plasmón de superficie.

La Figura 3.5 muestra los espectros de UV-visible obtenidos tanto para los catalizadores bimetalicos de Au-Ir depositados secuencialmente que fue reducido a 400°C, así como para el monometálico de Au e Ir todos soportados sobre el TiO₂ después de haber sido reducido a 300°C.

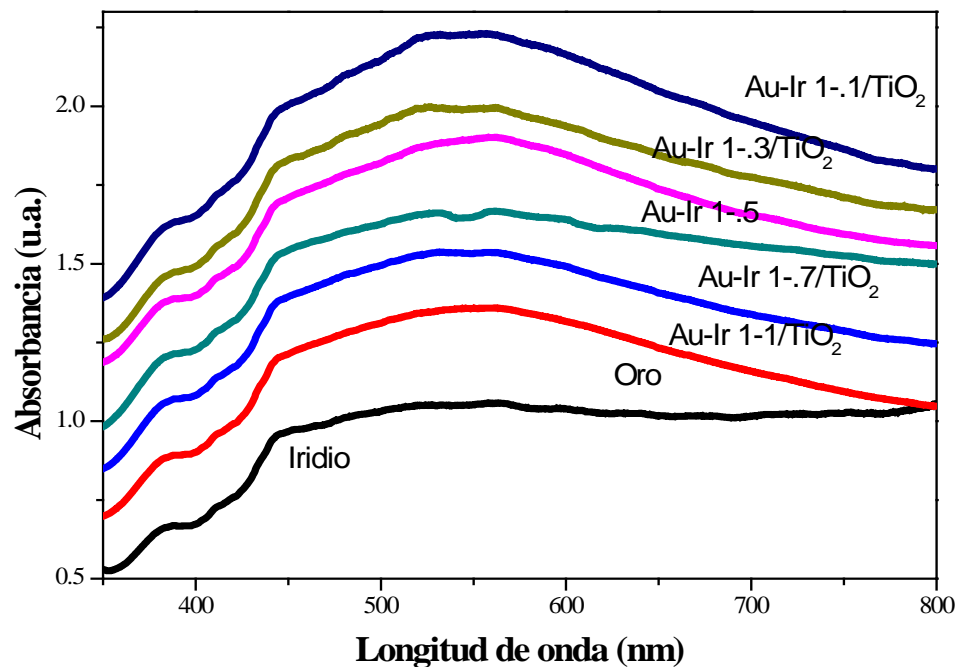


Figura 3.5 espectros de UV-Vis de los catalizadores monometálicos Au e Ir reducidos a 300°C y bimetalicos de Au-Ir depositados de forma secuencial reducidos a 400°C, todos soportados sobre TiO₂.

Además de los picos de absorción correspondientes al soporte TiO₂ para los catalizadores monometálicos de Au/TiO₂ se observan bandas de absorción con máximos de 540-560 nm respectivamente para el oro, este valor es consistente con el reportado en la literatura, entre 550 y 560 nm. Para la muestra de Ir/TiO₂ no se observa una banda de absorción pues el iridio no presenta una banda asociada al plasmón de superficie, por tanto la banda de plasmón observada para las muestras bimetalicas corresponden solo al oro, esto indica que el oro esta reducido en los catalizadores, pero la técnica no nos da información para el caso del iridio. En estudios realizados de luz ultravioleta visible para las muestras monometálicas de iridio no muestran un plasmón visible, si bien lo mostrara no es visible y fácil de detectar como la del oro o plata.

3.6 Espectroscopía Infrarroja de Refractancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFTS)

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

Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlaces constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética, además de que los diferentes movimientos vibratoriales del átomo en la misma molécula producen absorción a diferentes números de onda; por lo que cada molécula presenta un espectro característico.

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

Los espectros de IR de las muestras monometálicas soportadas en TiO_2 y tratadas térmicamente a 400°C en hidrógeno se presentan en la Figura 3.6; en esta figura se observa que el oro presenta una banda de absorción a 2140 cm^{-1} el cual corresponde al CO absorbido sobre las nanopartículas de oro metálicas.^[52] Mientras que para la muestra de iridio se observa un mínimo desplazamiento de esta banda presentándose a 2100 cm^{-1} correspondiendo al CO cuando es absorbidas sobre las nanopartículas de iridio metálicas.^[52]

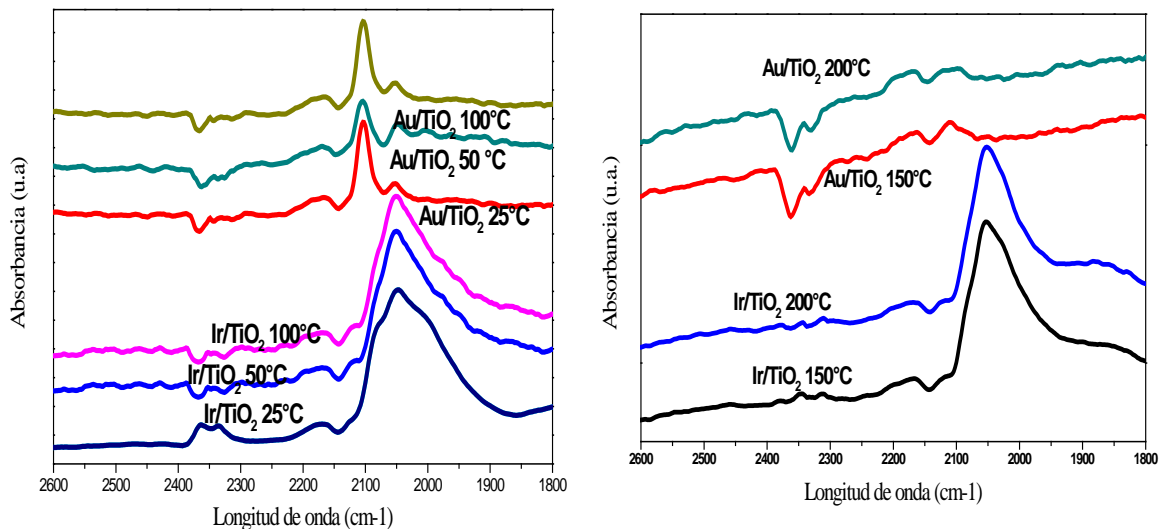


Figura 3.6 espectros de IR de muestras monometálicas de oro e iridio sobre TiO_2 reducidas a 400°C .

Para las muestras bimetalicas de Au-Ir soportadas en TiO_2 y tratadas térmicamente a 400°C en un flujo de hidrógeno, se muestran los espectros DRIFTS obtenidos siguiendo la misma metodología que en la Figura 3.6. En esta figura se observa que las bandas a los 2200 cm^{-1} correspondiendo así al CO absorbido en el oxido de titanio. Se puede observar que en una longitud de onda de 2400 cm^{-1} muestra los picos característicos del CO_2 absorbido.

Es necesario ver en que posición aparece la banda en las muestras bimetalicas así como la forma de la banda de adsorción. Eso puede dar una indicación de si el Au y el Ir están en interacción en la superficie de los catalizadores.

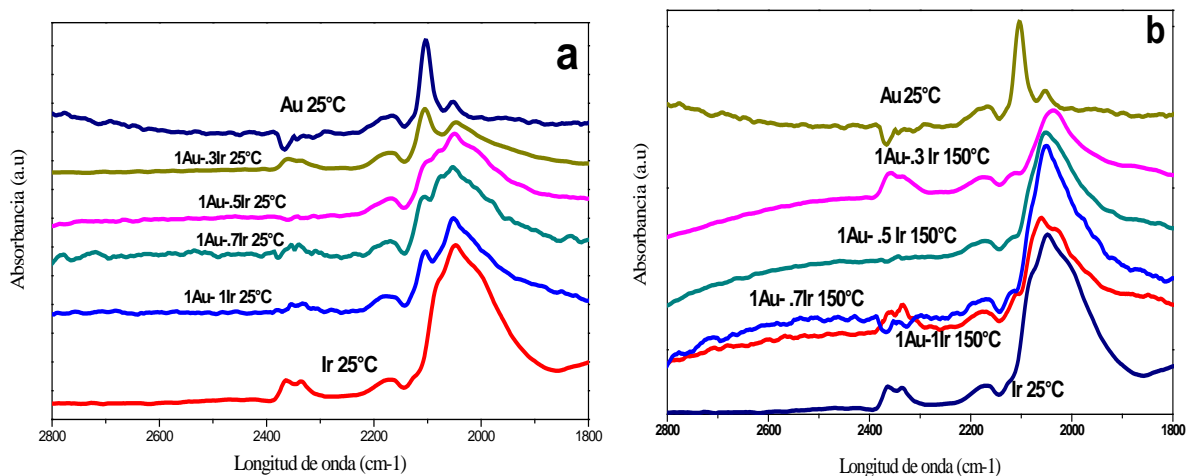


Figura 3.7 espectros de IR de muestras bimetalicas de oro- iridio sobre TiO_2 reducidas a 400°C en un flujo de hidrógeno a diferentes temperaturas a) 25°C y b) 150°C .

En la Figura 3.7 se muestran los espectros DRIFTS de las muestras bimetálicas en un flujo de CO con diferentes relaciones atómicas de oro e iridio y a manera de comparación se presentan también los espectros obtenidos para los catalizadores monometálicos de Au/TiO₂ y de Ir/TiO₂. Como puede observarse en la Figura 3.7a el espectro del catalizador 1Au-1Ir a 25°C muestra una combinación de los picos de Ir y de oro. Por lo que si hay combinación de los átomos de Au e Ir en la superficie de las nanopartículas, esta pareciera no ser completa. Cuando la relación de Ir disminuye en el catalizador (1Au-.7Ir) y (1Au-.5Ir) a 25°C los picos comienzan a combinarse y en el catalizador con relación 1Au-.5Ir se observa un pico ancho con un hombro alrededor de 2130 cm⁻¹. Este comportamiento puede relacionarse con una mayor mezcla de átomos de Au e Ir en la superficie de las partículas. Finalmente en el catalizador con relación 1Au-.3Ir nuevamente se observa claramente dos picos separados pero en este caso la intensidad del pico de Au es mucho mayor que la del pico de Ir, como era de esperarse los átomos de oro en la superficie de las nanopartículas son mayoritarios.

Al aumentar la temperatura de la celda a 150°C, en la Figura 3.7b se observa en todos los catalizadores bimetálicos un solo pico de adsorción cercano a la posición del pico de Ir/TiO₂, pero se observa ligeros desplazamientos de la posición del máximo del pico hacia la longitud de onda del pico de absorción de CO en oro. La presencia de un solo pico de absorción pareciera indicar que a altas temperaturas de reacción los átomos de oro e iridio están mejor combinados, quizás debido a las bajas temperaturas de fusión de las nanopartículas metálica,^[57] además que el proceso de adsorción de CO a estas temperaturas pareciera estar dominado por los átomos de Ir. Los resultados de DRIFTS parecieran indicar que si bien es posible que en las partículas formadas el Au y el Ir estén combinados, el nivel de interacción no es total y muy probablemente los catalizadores estén constituidos por mezclas de partículas monometálicas de Au e Ir y bimetálicos tal como se ha propuesto previamente.^[57]

Conclusiones

Los resultados obtenidos por EDS, HAADF y actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO muestran que el método de depósito-precipitación con urea (DPU) es un método adecuado para preparar catalizadores monometálicos de nanopartículas oro e iridio y bimetálicos de nanopartículas oro-iridio sobre óxido de titanio.

En todas las combinaciones bimetálicas se lograron altas dispersiones de los metales sobre la superficie del soporte (TiO_2), además de que cuando dichos catalizadores bimetálicos son tratados en hidrógeno a 400°C los metales se encuentran en su forma reducida. El tamaño de las nanopartículas monometálicas de Au/TiO_2 son mayores que las nanopartículas de Ir/TiO_2 , debido a que la estructura cristalográfica del óxido de iridio es más afín al TiO_2 que la de complejos depositados de oro, lo que permite una mayor estabilización de las estructuras de Ir y por lo tanto la síntesis de partículas más pequeñas.

En lo que se refiere al tamaño de las nanopartículas de los catalizadores bimetálicos Au-Ir/TiO_2 el tamaño es muy similar al del Au/TiO_2 , esto pudiera ser una indicación de que los átomos de Au e Ir se están combinando en las partículas, para formar partículas bimetálicas, y que el tamaño de estas nanopartículas está regido principalmente por el comportamiento del oro y no del iridio.

En las pruebas de actividad catalítica realizadas en estos materiales, se observa que el catalizador monometálico de Au/TiO_2 muestra una actividad catalítica a temperaturas bajas en presencia del CO, mientras que a temperatura ambiente muestra una baja estabilidad catalítica. En cambio cuando el oro se combina con el iridio para formar un catalizador bimetálico de 1Au-1Ir/TiO_2 de relación atómica este muestra una alta estabilidad catalítica a temperatura ambiente. El catalizador 1Au-.3Ir/TiO_2 también muestra una mejor estabilidad catalítica a temperatura ambiente que el catalizador de Au/TiO_2 , aunque la estabilidad de dicho catalizador bimetálico es inferior a la del catalizador 1Au-1Ir/TiO_2 .

Las combinaciones Au-Ir presentan efectos sinérgicos en la reacción de oxidación de CO, debido a la probable interacción de átomos de Au e Ir en las partículas formadas. De acuerdo a los resultados obtenidos en DRIFTS, las estructuras obtenidas modificaron la fuerza de la absorción de CO sobre los sitios activos del catalizador, lo que permitió obtener mejores actividades catalíticas con los catalizadores bimetálicos preparados.

Bibliografía

1. Masters, Gilbert M. Introduction to *Environmental Engineering and Science*, 2° Edition, Prentice Hall, USA 1998.
2. Bond, C.G., Louis, C., Thompson, D.T., *Catalysis by Gold*, Catalytic Science Series vol. 6, Imperial College Press, Londres 2006.
3. Fuentes, S., Díaz, G., *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, La ciencia para todos, México 1997.
4. Zanella, R., Sandoval, A., Santiago, P., Basiuk, A. Vladimir, Saniger, L. M., *J. Phys. Chem. B* 110(2006),8559.
5. Haruta, M., *CATTECH*6, 3(2002), 102-115.
6. Wood, B.J., Wise, H. *The role of adsorbed hydrogen in the catalytic hydrogenation of cyclohexene. J. Catal.* 1966; 5:135
7. Bond, G.C., Sermon, P.A. *Gold Bull* 1973; 6:102
8. Cha, D.Y., Paravano, G.J. *J. Catal.*,1970; 18:200
9. Haruta, M., Kobayashi T., Sano. H., Yamada, N. *Chem. Lett.*, 1987; 2:405-408.
10. Ueda, A., Oshima, T., Haruta, M., *Appl. Catal. B: Env.*12 (1997) 81.
11. Nieuwenhuys, B.E., *Adv. Catal.* 44 (1999) 259.
12. Mihut, C., Descorme, C., Duprez, D., Amiridis, M.D., *J. Catal.* 212 (2002)125.
13. Seker, E., Cavataio, J., Gulari, E., Lorpongpaiboon, P., Osuwan, S., *Appl. Catal. A Gen.* 183. (1999) 121.
14. Ueda, A., Oshima, T., Haruta, M., *Appl. Catal. B: Env.* 12 (1997) 81.
15. Cant, N.W., Frederickson, P. W., *J. Catal.* 37 (1975) 53.
16. Dekkers, M. A. P., *Tesis de doctorado*, Leiden University, 2000.
17. Dhandapani, B., Oyama, S.T., *Appl. Catal. B : Env.* 11 (1997) 129.
18. Liu, W., Flytzani-Stephanopoulos, M., *J. Catal.* 153 (1995) 304.
19. Andreeva, A., Tabakova, T., Ilieva, L., Naydenov, A., Mehanjiev, D., Abreshev, M. V., *Appl. Catal. A : Gen.* 209 (2001) 291.
20. Centeno, M. A., Paulis, M., Montes, M., Odriozola, J.A., *Appl. Catal. A: Gen.* 234 (2002) 65.

21. Idakiev, V., Ilieva, L., Andreeva, D., Blin, J. L., Gigot, L., Su, B. L., *Appl. Catal. A: Gen.* 243 (2003) 25.
22. Andreeva, D., Tabakova, T., Idakiev, V., Naydenov, A., *Gold Bull.* 31 (1998) 105.
23. Wieckowski A., Vayenas C.G. *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle Surfaces*, editorial Marcel Dekker, USA 2003
24. Xim Bokhimi., Rodolfo Zanella. *J. Phys. Chem. C* (2007), 111, 2525-2532
25. Cosandey, F., Madey, T.E., *Surf. Rev. Lett.* (2001)73.
26. Bamwenda, G.R., Tsubota, S., Nakamura, T., Haruta, M., *Catal. Lett* 44 (1997) 83.
27. Valden, M., Lai, X., Goodman, D.W., *Science* 281, (1998), 1647.
28. Bond, G.C., Thompson, D.T., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
29. Kozlov, A.I., Kozlova, A.P., Liu, H., Iwasak, Y., *Appl. Catal. A.* (1999) 9.
30. Haruta, M., *Catal. Surveys Jpn.* 1 (1997) 61.
31. Haruta, M., Kageyama, H., Kamijo, N., Kobayashi, T., Delannay, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44 (1988) 33.
32. Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C.R., Louis, C., *J. Phys. Chem. B*, 106(2002) 7634.
33. Zanella, R., S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry and C. Louis. *J. Catal.*, (2004). 222: 357-367.
34. Burch, R., *Catal. Today* 35 (1997) 27.
35. Komatsu, K., *SHOKUBAI* 39 (1997) 216.
36. Bakhanova, E.N., Astakhova, A.S. Brikenshtein., E., Dorokhov, V.I., Khidekel, M.L., *Izv. Akad. Nauk ser. Khim.* 9 (1993) 1972.
37. Akita, T., Okumura, M., Tanaka, K., Tsubota, S., Haruta, M., *J. Elec. Microscopy* 52 (2) (2003), 119.
38. Okumura, M., Masuyama, N., Konishi, E., Ichikawa, S., Akita, T., *J. Catal.* 208 (2002), 485.
39. Akita, T., Okumura, M., Tanaka, K., Tsubota, S., Haruta, M., *J. Elec. Microscopy* 53(1) (2004), 34.
40. Schwank, J., *Gold in bimetallic catalysts.* *Gold Bull.* (1985); 18:2-10.
41. Nakagawa, K., Ikenaga, N., Teng, Y., Kobayashi, T., Suzuki, T., *Partial oxidation of methane to synthesis gas over iridium nickel bimetallic catalysts.* *Appl. Catal. A* 1999;180:183-193.

42. Liu, Z., Jenkins, J., King, D.A., *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004); 156102-1
43. Sinfelt, J.H., Via, G.H., *Dispersion and structure of platinum-iridium catalysts. J. Catal* 1979;180:183-193.
44. Okumura, M., Akita, T., Haruta, M., Wang, X., Kajikawa, O., Okada, O., *Appl. Catal. A*, 41 (2003) 43.
45. Gómez, C.A., Díaz, G., Zanella, R., Ramírez, H., Santiago, P., Saniger, J. *Phys. Chem. C.* (2009),113;97 10-9720.
46. Zanella, R., Louis, C., *Catal. Today* (2005),107-108, 768.
47. Wolf, A., Schüth, F., *Appl. Catal. A.* 2002, 226, 1.
48. Zanella, R., Basiuk, E.V., Santigo, P., Basiuk, V.A., Mireles, E., Puente-Lee, I., Saniger, J.M., *J. Phys. Chem. B.* (2005); 109:16290-162295.
49. Bond, G.C., Thompson, D.T., *Gold Bull* 33 (2000) 41.
50. Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., *Prog. Sol. Stat. Chem.* (2004); 32:33-177.
51. A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz and J.M. Saniger, *J. Mol. Catal. A* 278 (2007) 200-208.
52. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, and D. Andreeva, *Appl. Catal. A* 298 (2006) 127-143.
53. D. Andreeva , *Gold Bull.*, 35 (2002) 82
54. http://www.premchemltd.com/runtime/uploads/Files/Premier_Chemicals_NanAucat_Gold_Catalyst_Brochure.pdf
55. L. Guezi, G. Lu, Z. Zsoldos., *Catal. Today*, 17 (1993) 4459.
56. Zanella, R., Xim, B., Angeles-Chavez, C., *J. Phys. Chem. C*2010, 114, 14101.
57. Ph. Bufatt, J.P. Borel., *Size effect the melting temperature of gold particles, Physical review A, Vol. 13, No. 6* 1976.
58. Haruta, M, Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M.J., Delmon,B., *J. Catal.* 144 (1993) 175