



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS  
BASADAS EN ORO COMO CATALIZADORES DE  
OXIDACIÓN DE CO.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA  
PRESENTA:  
LORENA DE LUCIO PEREIRA

ASESOR: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉX.

2008.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 CUAUTITLAN  
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO  
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
 PRESENTE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ  
 Jefe del Departamento de Exámenes  
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

\_\_\_\_\_  
 Síntesis de Nanopartículas Bimetálicas Basadas en Oro como  
 Catalizadores de Oxidación de CO.  
 \_\_\_\_\_

que presenta la pasante: Lorena de Lucio Pereira  
 con número de cuenta: 30031681-6 para obtener el título de :  
Ingeniera Química

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 ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de Octubre de 2007.

PRESIDENTE	<u>Dr. Ricardo Paramont Hernández García</u>	
VOCAL	<u>MC. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Rodolfo Zanella Specia</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Dra. Esther Agacino Valdez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>IQ. Paula Alvarez Fernández</u>	

## *Agradecimientos.*

A Dios, por darme la vida, por darme la oportunidad de terminar este proyecto, dándome la fuerza para superar las dificultades que se presentaron en el camino.

A mis padres, que con sus desvelos y sacrificios me han ayudado para poder escalar este peldaño en mi vida; especialmente a ustedes por impulsarme y confiar en mí.

A ti mamá, que me enseñaste la responsabilidad y la dedicación, que me diste tanta libertad en mis dediciones, y que has vivido paso a paso junto a mí, las penas, desvelos y alegrías de mi carrera.

A ti papá, por haberme enseñado con tu ejemplo, la pasión a cualquier trabajo que uno haga, la necesidad del trabajo y de la constancia, y que todo lo importante en la vida cuesta, pero vale la pena luchar por conseguirlo.

A mi hermano, a quien admiro por la valentía que has mostrado frente a lo difícil que te ha tocado vivir.

A mi hermana, quien a pesar de su corta de edad ha sido un gran apoyo para mí.

A las familias Pereyra González y de Lucio Pérez, por todo el apoyo que nos brindaron tanto a mí como a mi familia en la etapa tan difícil que pasamos.

A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por sus enseñanzas, paciencia y el interés mostrado en el desarrollo de este trabajo. A quien admiro no sólo por su trayectoria profesional sino po su calidad humana.

A mis maestros del Colegio de Ciencias y Humanidades Naucalpan y de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, quienes compartieron conmigo sus conocimientos y contribuyeron de manera importante a mi formación tanto académica como personal.

A todos mis compañeros y amigos, con quienes viví experiencias agradables y con quienes la Universidad fue una etapa inolvidable para nosotros.

Al proyecto PAPIIT IN106507, por la beca otorgada para el desarrollo de este trabajo de tesis.

Al proyecto CONACYT 56154, por el apoyo financiero para la realización de esta tesis.

Al Proyecto Universitario de Nanotecnología (PUNTA), por el apoyo financiero otorgado.

Al 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.

A la M. en C. Leticia Baños López por el apoyo en la caracterización de las muestras por Difracción de Rayos X (DRX).

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

A todos ustedes.

Gracias.

# Contenido.

<b>Capítulo 1</b>	<b>Objetivos</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2</b>	<b>Introducción</b>	<b>2</b>
2.1	Catálisis.....	4
2.2	Catalizadores Heterogéneos.....	5
2.3	Catalizadores de Oro Soportado. ....	7
2.4	Catalizadores de Plata.....	19
2.5	Catalizadores de Iridio.....	20
2.6	Catalizadores Bimetálicos. ....	21
2.7	Catalizadores de Au-Ag Soportados.....	23
2.8	Catalizadores de Au-Ir Soportados.....	24
2.9	Técnicas de Caracterización Utilizadas.....	25
<b>Capítulo 3</b>	<b>Trabajo Experimental</b>	<b>31</b>
3.1	Síntesis de Catalizadores. ....	31
3.1.1	Catalizadores Monometálicos.....	32
3.1.2	Catalizadores Bimetálicos.....	35
3.2	Caracterización de Catalizadores.....	41
3.3	Pruebas Catalíticas y Pruebas de Estabilidad. ....	42
<b>Capítulo 4</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>45</b>
4.1	Catalizadores de Plata.....	45
4.2	Catalizadores de Iridio.....	62
4.3	Pruebas de Estabilidad.....	85
	<b>Conclusiones</b>	<b>88</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>91</b>
	<b>Anexos</b>	<b>95</b>
	<b>Apéndice</b>	<b>99</b>

# Capítulo 1

## Objetivos.

### **Objetivo General.**

Aplicar la técnica de depósito-precipitación para llevar a cabo la síntesis de nanocatalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en óxido de titanio, con la finalidad de determinar sus propiedades catalíticas y estabilidad en la reacción de oxidación de CO.

### **Objetivos Particulares.**

1. Sintetizar catalizadores monometálicos basados en nanopartículas de Au, Ir y Ag soportadas sobre TiO<sub>2</sub>, vía depósito-precipitación.
2. Sintetizar catalizadores bimetálicos basados en nanopartículas de Au-Ir, Au-Ag, sobre TiO<sub>2</sub>, vía depósito-precipitación. Para evaluar si al adicionar elementos dopantes como Ir y Ag a los catalizadores monometálicos de Au se mejorarán sus propiedades catalíticas en condiciones de reacción específicas.
3. Determinar el tamaño de partícula, las propiedades estructurales y composición de los catalizadores sintetizados, por medio de EDS, UV-Vis, DRX, TPR, TEM y HRTEM con el fin de relacionar estas características con la actividad catalítica y la estabilidad del material.
4. Evaluar la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores preparados, realizando pruebas catalíticas en la reacción de oxidación de CO.

### **Alcance.**

El trabajo experimental fue determinado en trabajos anteriores que indican que la actividad óptima se encuentra en las variables que se ensayaron. Se llevó a cabo una optimización empírica de las condiciones de operación, sin establecer hasta el momento, modelos teóricos que expliquen los resultados obtenidos.

## Capítulo 2

### Introducción.

La contaminación del aire se produce como consecuencia de la emisión de sustancias tóxicas a la atmósfera. 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 como en la producción de energía eléctrica, los procesos industriales como la refinación del petróleo así como el sector transporte han introducido a la atmósfera cantidades importantes de contaminantes. Estos se emiten en forma de minúsculas partículas sólidas o bien como gases, mucho más peligrosos dada su larga permanencia en la atmósfera o su participación en la destrucción de la capa de ozono (cuando el ozono estratosférico es atacado por los clorofluorocarbonos) 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.

Más de la mitad de la masa total de las emisiones contaminantes es el incoloro, inodoro y venenoso gas monóxido de carbono (CO). Éste es producido cuando los combustibles fósiles son quemados en condiciones menores a la ideal. La combustión incompleta, produce CO en lugar de CO<sub>2</sub>, esto resulta cuando alguna de las siguientes variables no se mantiene lo suficientemente alta: (1) el suministro de oxígeno, (2) la temperatura de combustión, (3) el tiempo de residencia del gas a alta temperatura, y (4) la turbulencia en la cámara de combustión.

Con los niveles de CO que hay en el aire urbano, aparentemente no hay un efecto negativo en materiales o plantas; de cualquier modo estos niveles pueden afectar desfavorablemente la salud humana. El monóxido de carbono es un asfixiante; interfiere con la habilidad de transporte del oxígeno en la sangre, de los pulmones a los órganos y tejidos del cuerpo. Cuando es inhalado, éste fácilmente se une a la hemoglobina en el torrente sanguíneo para formar carboxihemoglobina (COHb).<sup>[1]</sup>

Con el torrente sanguíneo transportando menos oxígeno, la función cerebral es afectada y los latidos del corazón aumentan en un intento por compensar el déficit de oxígeno.

Provocando, dependiendo de la concentración de COHb, desde fatiga y dolores de cabeza, hasta serios daños como enfermedades cardiovasculares, pérdida de la habilidad del cerebro para percibir y reaccionar, y en caso extremo hasta la muerte.<sup>[1]</sup>

Alrededor del 77 por ciento del total de las emisiones de CO provienen del sector transporte, y casi todo el CO en las áreas urbanas es generado por los motores de automóviles.<sup>[1]</sup> En la actualidad existe mayor conciencia respecto a la necesidad de preservar la calidad de la atmósfera terrestre. La introducción de la legislación mundial ha ayudado tanto a reducir los niveles contaminantes de emisiones gaseosas de los vehículos, como a limitar la liberación de hidrocarburos de las operaciones industriales, estimulando los esfuerzos por diseñar procesos catalíticos que encuentren estos requerimientos.<sup>[2]</sup> Entre esos procesos catalíticos la oxidación de CO ha sido objeto de mucha atención, creciendo así las aplicaciones en purificación del aire y control de contaminantes en automóviles.

Por otro lado, en los últimos años con el estudio intensivo de los materiales nanoestructurados, se han venido desarrollando nuevas metodologías para la producción de nanopartículas que han permitido obtener un control creciente sobre su tamaño y forma, además de que se han optimizado los métodos de deposición de estas nanopartículas sobre diferentes sustratos. Es bien conocido el interés que conlleva el control del tamaño de estas nanopartículas debido a que presentan propiedades físicas y químicas diferentes a las de los metales másicos, es decir, metales formados por partículas de tamaño micrométrico o mayor. El control sobre el tamaño de las nanopartículas y por ende de la variación de sus propiedades, están dando lugar a un gran número de aplicaciones en muchas áreas del conocimiento, una de ellas es la *catálisis*.

En este trabajo de tesis se estudia la oxidación de monóxido de carbono mediante el uso de catalizadores en forma de nanopartículas bimetálicas soportadas basadas en oro, y para su mejor comprensión se cree 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.

## 2.1 Catálisis.

En la primera parte del siglo XIX, cuando el estudio científico de la química estaba sólo 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 palabras griegas que significan “una descomposición”, y ha sido usada desde los tiempos de la Antigua Grecia para referirse al colapso de las limitaciones morales y éticas. Así, Berzelius aplicó el término a aquellos fenómenos donde las barreras normales en una reacción química fueran eliminadas. Aunque el concepto de una fuerza catalítica propuesto por Berzelius ha sido descartado, se ha retenido el término de *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*. El fenómeno de la catálisis ocurre ampliamente. Nuestra vida y salud, y todas las cosas vivientes, dependen de la acción de catalizadores biológicos llamados *enzimas*. Estos biocatalizadores notablemente efectivos están en la cima del poder catalítico y todos los catalizadores sintéticos luchan por emularlos.<sup>[2]</sup>

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:

- (i) Transporte de los reactivos del seno del fluido a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
  - (ii) Transporte de los reactivos en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
  - (iii) Adsorción de los reactivos en puntos internos de la partícula catalítica.
  - (iv) Reacción química de los reactivos adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
  - (v) Desorción de los productos adsorbidos.
  - (vi) Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula de catalizador.
  - (vii) 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 un sistema en equilibrio también cataliza la reacción inversa.
  5. El catalizador puede afectar radicalmente a la selectividad.<sup>[3]</sup>

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 el uno con el otro. Por tanto se tiene un *catalizador metal soportado*. En este caso éstos ocupan una fase que difiere de la fase fluida en la que existen los reactivos, y son llamados por lo tanto *catalizadores heterogéneos*. De cualquier forma, hay muchas especies químicas que pueden actuar catalíticamente cuando son disueltas en una fase líquida en la cual uno o más de los reactivos se encuentran: por ejemplo las sales y complejos de metales organometálicos. Estos son llamados *catalizadores homogéneos*.<sup>[2]</sup>

## 2.2 Catalizadores Heterogéneos.

Los catalizadores heterogéneos pueden ser descritos en forma de 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 proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.<sup>[4]</sup> Los soportes generalmente usados en los catalizadores para la oxidación de CO son óxidos metálicos y están divididos en reducibles ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) y no reducibles ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ).<sup>[5]</sup>

El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.<sup>[4]</sup>

Los catalizadores heterogéneos usados son clasificados en tres tipos de compuestos: óxidos metálicos, sulfuros metálicos y metales. Los óxidos metálicos son usados principalmente para la oxidación selectiva de hidrocarburos y la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ . Los sulfuros metálicos son usados para la hidrodesulfuración del petróleo. Los metales son ampliamente utilizados en una variedad de reacciones, incluyendo la hidrogenación, la oxidación completa y parcial, y reducción de  $\text{NO}_x$  con hidrocarburos.

Actualmente, los metales catalíticos están limitados a 12 elementos del grupo VIII y IB de la tabla periódica. Más ampliamente usados son los metales 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 sólo aplicaciones limitadas, en el caso del iridio, probablemente porque las fuentes de iridio son raras y de alto precio. En este estudio se utiliza iridio y una vez comprobado el efecto sinérgico entre el oro y el iridio se espera entender, en trabajos posteriores, el fenómeno que se produce entre estos dos metales para después poder sustituir el iridio con un metal de menor 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.<sup>[6]</sup>

## 2.3 Catalizadores de Oro Soportado.

Hasta hace algunos años el oro había sido considerado como un metal poco reactivo, por lo que sus aplicaciones en catálisis habían sido muy escasas. Luego del descubrimiento a finales del los 80's que el oro depositado sobre un óxido metálico en forma de partículas muy pequeñas (<5 nm) podía ser un catalizador muy activo en oxidación de CO a bajas temperaturas (temperatura ambiente e inferiores, 200 K), ha habido en la literatura especializada un enorme interés por estudiar este tipo de materiales, lo que se refleja en un aumento exponencial, en los últimos años, del número de publicaciones internacionales relacionadas con el oro nanométrico soportado.

Dichas publicaciones han reportado, que el oro en forma nanométrica, además de ser activo en la reacción de oxidación de CO, puede catalizar otras muchas reacciones destacando varias reacciones relacionadas con el abatimiento de la contaminación del aire, como la reducción de N<sub>2</sub>O y de NO tanto con propeno<sup>[7,8-11]</sup> como con monóxido de carbono<sup>[12]</sup> y con hidrógeno,<sup>[13]</sup> la descomposición de ozono<sup>[14]</sup> y la oxidación completa de hidrocarburos.<sup>[15-19]</sup> Dependiendo de la reacción utilizada, la actividad catalítica o la selectividad hacia un cierto producto pueden variarse en función del método de preparación del catalizador, del estado de oxidación del oro, del tamaño de las partículas, de sus morfologías y del soporte utilizado.

El tamaño de la partícula de oro es un parámetro importante en la obtención de catalizadores activos para muchas reacciones. Para la mayoría de las reacciones, sólo los catalizadores con tamaños de partícula menores de 5 nm conducen a una alta actividad; esto es especialmente cierto para la oxidación de monóxido de carbono, ya que se requiere de partículas de 2-3 nm.<sup>[20-22]</sup>

El método de preparación influye fuertemente en el tamaño de partícula y por lo tanto en la actividad del catalizador.<sup>[23-26]</sup>

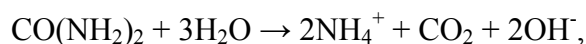
### 2.3.1 Preparación de Catalizadores de Oro Soportado.

Los métodos de preparación se pueden dividir en dos clases:<sup>[2]</sup> (i) el soporte y el precursor del metal son formados al mismo tiempo, y (ii) El precursor de oro es aplicado al soporte

preformado. El procedimiento por el método (i) es llamado *coprecipitación*. Los procedimientos llevados a cabo por el segundo método son:

- \* *Impregnación*, cuando los poros del soporte se llenan con una solución del precursor de oro.
- \* *Adsorción iónica*, las especies catiónicas de oro son adsorbidas a través de interacción electrostática por la superficie de grupos O<sup>-</sup> 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<sup>+</sup> 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.
- \* *Deposición química de vapor*, las especies del precursor interactúan con el soporte a través de procesos químicos los cuales pueden ser en forma de una hidrólisis del precursor por los grupos de 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 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>, el pH de la suspensión se lleva a un valor fijo, 7 u 8, mediante la adición de hidróxido o carbonato de sodio, lo cual es calentado a 70 u 80°C con agitación por ~1 h. Después se hacen lavados con agua a ~50°C para eliminar tanto sodio como 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 DP NaOH.

Existen variaciones del método, que consisten en modificar el pH, la temperatura o el uso de urea (llamando al método DP Urea). Por ejemplo, el método de depósito-precipitación propuesto por Zanella y col.<sup>[27]</sup> para la preparación de Au soportado en TiO<sub>2</sub>, usando urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) como la base precipitante que se descompone en medio ácido, a temperatura superior a 60°C de la siguiente manera:



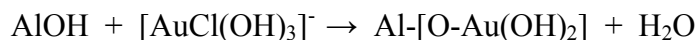
permite la adición gradual y homogénea de iones hidróxido a la solución entera, e impide el incremento local del pH en la preparación de hidróxido metálico en solución.

La descomposición térmica de la urea sólida a 140°C conduce a la formación de isocianato e iones amonio.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OCN}^-$ .

### Mecanismo de la depósito-precipitación.<sup>[28]</sup>

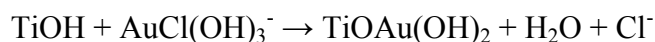
Los métodos DP NaOH y el DP Urea involucran el depósito de un compuesto de oro en la superficie del soporte. De cualquier modo, las especies de oro depositadas son diferentes. En efecto, para el método DP NaOH, una especie tipo hidróxido de oro parece ser injertada en el soporte, por ejemplo  $\text{Ti}[\text{OAu}(\text{OH})_3]^-$ <sup>[28]</sup>. Su formación daría como resultado de una reacción entre  $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$  y los grupos hidroxilo de la superficie del  $\text{TiO}_2$  aún presentes a este pH (ya que a  $\text{pH} = 8$ , que está por arriba de su punto de cero carga ( $\text{PZC}_{\text{TiO}_2}=6$ ), la mayoría de los grupos hidroxilo del soporte están desprotonados y por lo tanto el soporte se encuentra cargado negativamente).

Se supone la formación del  $\text{Ti}[\text{OAu}(\text{OH})_3]^-$ , ya que las especies dominantes en solución al pH de preparación ( $\text{pH}=8$ ) y a una temperatura de 80°C, son  $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$  y  $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ <sup>[29]</sup> y de acuerdo con estudios previos,<sup>[30,31]</sup> estas dos especies presentan las más altas constantes de adsorción en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la adsorción podría ocurrir vía las reacciones de superficie siguientes:



De cualquier modo, resultados de espectroscopía de absorción de rayos X, XAS (X-ray absorption spectroscopy) muestran que no hay cloruros en la cercanía del oro en el catalizador preparado por DPNaOH. Se encontró que el número de vecinos fueron cuatro y no tres lo cual es consistente con la geometría cuadrada plana de las especies de  $\text{Au}^{\text{III}}$ . Lo cual está en contradicción con la formación de  $\text{Au}(\text{OH})_3$ .

Por lo tanto, el depósito en DPNaOH puede ocurrir por la siguiente reacción de intercambio de ligante:



El bajo contenido de oro está relacionado con una cantidad limitada de grupos hidroxilo que aún existen sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{pH}\sim 8$ .

Para el método DP Urea, el mecanismo de depósito del oro en titania sí es un mecanismo de depósito-precipitación, ya que se ha establecido experimentalmente<sup>[28]</sup> 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 Au ha sido aislado. Éste se forma muy rápido (es amorfo), a pH ácido y contiene oro, nitrógeno, oxígeno, carbono, hidrógeno y cloro.<sup>[28]</sup> 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 en la primera hora de la preparación. Para este método DP Urea<sup>[27]</sup> se ha encontrado que la coordinación Au-O y la coordinación Au-N son las dominantes. La coordinación Au-N es debida a la reacción entre las especies de oro en solución y la urea o los productos de su descomposición. La coordinación Au-O es debida al mecanismo de depósito-precipitación, el cual podría involucrar primero una interacción electrostática inicial entre especies aniónicas de oro  $[\text{AuCl}_4]^-$  y/o  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$  y la superficie del  $\text{TiO}_2$  positivamente cargada a pH ácido, después el crecimiento de las partículas de oro que precipitan en estos sitios, el cual actúa como núcleo. Cuando el pH aumenta durante el DP Urea, 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.

Así, con DP Urea se obtienen tamaños de partícula tan pequeños como los obtenidos por el método desarrollado por Haruta, el DP NaOH (~2 nm), pero con todo el oro en solución depositado en el soporte  $\text{TiO}_2$  en contraste con el DP NaOH. Ya que las muestras preparadas por DP Urea alcanzan una carga de Au hasta de 8% en peso usando  $\text{TiO}_2$  como soporte.

Otros métodos son depósito de oro coloidal en un soporte y activación fotoquímica y sonoquímica del precursor fomentando su interacción con el soporte.<sup>[2]</sup>

### **2.3.2 Mecanismo para la oxidación de CO.**

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 una consecuencia, que un mecanismo particular puede predominar bajo una serie dada de condiciones de reacción.

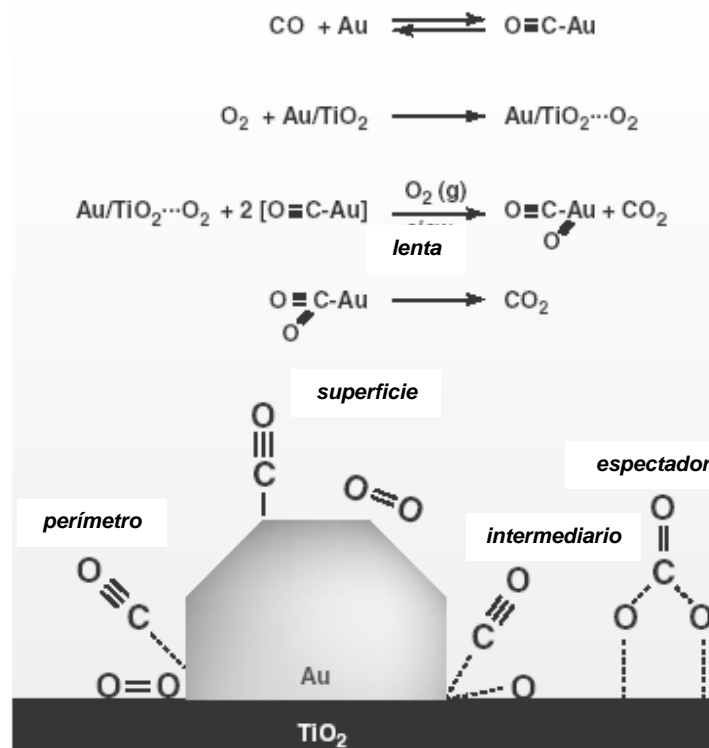
En el caso del oro soportado se pueden distinguir cuatro tipos principales de mecanismos: (1) cuando la reacción procede sólo en la partícula metálica de oro, (2) cuando la reacción requiere la simultánea disponibilidad de la partícula metálica de oro y de especies catiónicas, (3) cuando la reacción involucra colaboración entre metal y soporte, con la posible asistencia de especies catiónicas y (4) cuando la reacción procede solamente vía especies catiónicas en el soporte.<sup>[2]</sup>

En este caso se detalla el mecanismo que involucra colaboración entre metal y soporte, ya que al ser el soporte utilizado un óxido reducible, éste participa en la reacción. La presencia del soporte provee una ruta de escape al problema de quimisorción de oxígeno, y en este mecanismo el oxígeno es en alguna forma activado por el soporte, mientras que el CO es quimisorbido en la partícula de oro metálico. Este concepto se enfoca en la periferia de la partícula, donde los dos reactivos absorbidos se pueden encontrar, en una reacción en la interfase del soporte-oro.<sup>[2]</sup>

Muchos grupos como el de Haruta<sup>[6]</sup> consideran que la partícula de oro está en estado completamente metálico (Figura 2.1), mientras que otros (Bond y Thompson)<sup>[32]</sup> proponen que los cationes de oro también están presentes (Figura 2.2). El soporte en cuestión es reducible y se presume que existen vacantes iónicas en su superficie. Éstas deberían ser más comunes cerca de las partículas de oro que en otras partes. Las moléculas de oxígeno pueden ser absorbidas por estas vacantes como  $O_2^-$ . Este ión superóxido probablemente se disocia en la orilla de la partícula antes de reaccionar.<sup>[2]</sup>

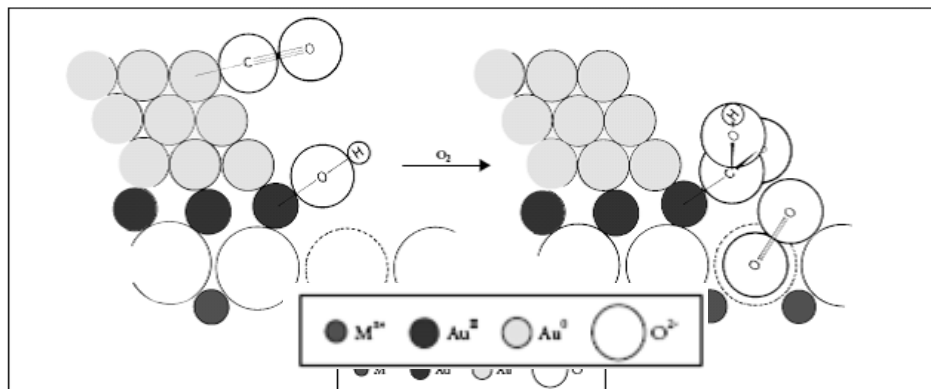
Haruta<sup>[6]</sup> propone que a temperaturas abajo de 200K, la superficie de  $TiO_2$  y el perímetro interfacial alrededor de las partículas de Au es cubierto con especies carbonato, formadas en la reacción de superficie de CO (Figura 2.1). La reacción de CO con  $O_2$  tiene lugar sólo en la superficie de Au, 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 interfacial 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 200K y 300K, la reacción procede en el perímetro

interfacial, el cual está parcialmente cubierto con especies carbonato. Esto hace improbable el hecho de que las especies oxidadas de Au sean más activas catalíticamente porque el catalizador de Au soportado más activo fue calcinado en aire a 573 K, donde los precursores de Au (hidróxidos u organocomplejos) pueden ser transformados en su mayor parte a partículas metálicas.<sup>[6]</sup>



**Figura 2.1.** Mecanismo propuesto por Haruta<sup>[6]</sup> para la oxidación de CO con Au/TiO<sub>2</sub>.

Por otro lado, el mecanismo propuesto por G.C. Bond y D.T. Thompson<sup>[32]</sup> atribuye importancia al oro catiónico presente en la interfase entre el metal y el soporte, y también en la orilla de la partícula (Figura 2.2). La más probable localización de estos iones es, además de estar en la interfase, desde con 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<sup>3+</sup>, también podrían haber sido Au<sup>+</sup>, las cuales tendrían que llevar un anión, tal como el ion hidroxilo, y la reacción procedería como se muestra en la Figura 2.2, por oxidación de un ion hidroxycarbonilo por O<sub>2</sub><sup>-</sup>.



**Figura 2.2** Mecanismo propuesto por Bond y Thompson<sup>[29]</sup> para la oxidación de CO con Au soportado.

Como se explicó anteriormente existe gran 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.

### 2.3.3 Factores que Controlan la Actividad Catalítica del Oro.

En este caso la reacción de importancia es la oxidación de CO, y las características de los catalizadores de Au que controlan la actividad en esta reacción son: el fuerte contacto de las partículas de Au con el soporte, la conveniente selección del soporte, y el control del tamaño de las partículas de Au.

#### Fuerte contacto de las partículas de oro con el soporte.

En el caso del catalizador de Au/TiO<sub>2</sub>, el método de depósito precipitación (DP) produce partículas metálicas hemisféricas con sus partes planas pegadas al TiO<sub>2</sub> mientras que los métodos de depósito fotocatalítico e impregnación producen partículas esféricas simplemente cargadas sobre el soporte TiO<sub>2</sub>. Se ha probado que las partículas esféricas de Au simplemente cargadas sobre el soporte necesitan temperaturas más altas para que la reacción ocurra y cause la completa oxidación del CO para producir el CO<sub>2</sub>. En el caso de las partículas hemisféricas fuertemente adheridas al soporte TiO<sub>2</sub>, éstas transforman el CO a CO<sub>2</sub> 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.<sup>[6]</sup>

### Selección del soporte adecuado.

Para la oxidación de CO, muchos óxidos pueden ser usados como soportes. Los catalizadores de oro son depositados en soportes inertes, tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u  $\text{MgO}$  que son intrínsecamente menos activos. Catalizadores con una relativa alta actividad pueden también ser preparados, pero sólo si el oro está altamente dispersado. Estos catalizadores pierden su actividad rápidamente con un incremento del tamaño de las partículas de oro, ya que la reacción se lleva a cabo en la partícula metálica.

Los catalizadores de oro soportado en óxidos de metales reducibles tales como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  exhiben un aumento significativo en la actividad para la oxidación de CO, el cual es atribuido a su habilidad para proveer de oxígeno reactivo y por tanto son más estables.<sup>[33]</sup>

### Control del tamaño de las partículas de oro.

Para la reacción de oxidación de CO, las partículas de oro más pequeñas son las más activas. Se ha mostrado que las nanopartículas de alrededor de 3 nm son las que presentan una mayor actividad. En este tamaño la fracción de átomos expuestos en la superficie excede el 50%,<sup>[5]</sup> 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, como lo son esquinas, bordes e imperfecciones en la superficie, que han sido propuestos como las responsables de la actividad del oro a nanoescala.<sup>[33, 34]</sup> El tamaño de partícula depende de los factores que se describen a continuación.

### *Influencia del método de preparación.*

El método de preparación tiene una fuerte influencia en el tamaño de partícula y por lo tanto en el funcionamiento del catalizador. Con la impregnación con  $\text{HAuCl}_4$  se obtienen partículas de Au metálico (>20nm) y catalizadores poco activos después del tratamiento térmico realizado para formar las partículas metálicas. De acuerdo con Haruta<sup>[6]</sup> la formación de grandes partículas resulta del hecho de que la interacción de  $\text{HAuCl}_4$  es débil, y los cloruros presentes en la muestra promueven la sinterización (aglomeración) de las

partículas de oro durante el tratamiento térmico. Se sugiere que la sinterización se debe a la alta movilidad del Au en el soporte en la presencia de cloruros. Por lo tanto, los métodos que no involucran cloruros son definitivamente más deseables, pero con estos métodos existe el inconveniente de que deben ser realizados en ausencia de aire y los reactivos no clorados son de alto precio. Entre los métodos que involucran precursores clorados, tal como el ácido cloro-áurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) o cloruro de oro ( $\text{AuCl}_3$ ), se encuentra la coprecipitación o el depósito-precipitación, que conducen a catalizadores mucho más activos que la impregnación, ya que la mayoría de los cloruros pueden ser eliminados eficientemente mediante el lavado de las muestras con agua después del depósito del oro.<sup>[35]</sup> En el caso de las muestras preparadas por depósito-precipitación con Urea (DPU),<sup>[27]</sup> en el cual se forma un precipitado compuesto que resulta de la reacción de la especie de oro en solución con la urea o los productos de su descomposición ( $2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$ ), estas muestras presentan partículas de oro tan pequeñas como las obtenidas con DP NaOH (~2 nm) y todo el oro en solución es depositado en  $\text{TiO}_2$  a diferencia del DP NaOH donde sólo se deposita alrededor del 35%. Además las muestras preparadas por DP Urea alcanzan una carga de Au hasta de 8% en peso usando  $\text{TiO}_2$  como soporte. El tamaño de la partícula de oro también depende de los parámetros de la preparación.<sup>[35]</sup>

#### *Influencia de las condiciones de tratamiento térmico.*

Para la mayoría de los métodos de preparación, el oro está en un estado de oxidación III después del secado. El tratamiento térmico usado para reducir  $\text{Au}^{\text{III}}$  en  $\text{Au}^0$  puede ser obtenido con cualquier gas (gases reductores como  $\text{H}_2$  o gases oxidantes como el aire)<sup>[35]</sup>. Cuando el precursor de oro soportado se descompone en aire con temperatura, éste forma  $\text{Au}^0$  debido a la inestabilidad del  $\text{Au}_2\text{O}_3$  ( $\Delta H_f = +19.3$  kJ/mol). En efecto, el  $\text{Au}_2\text{O}_3$  es el único óxido con un valor  $\Delta H_f$  positivo. La descomposición del precursor y por lo tanto la reducción del oro, empieza a temperaturas mayores a  $100^\circ\text{C}$ .<sup>[35]</sup>

Las condiciones de tratamiento térmico que pueden variar son:<sup>[35]</sup> naturaleza del gas, velocidad del flujo de gas, peso de la muestra y temperatura de tratamiento.

*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  $\text{H}_2$ : (i) la

reducción empieza a más baja temperatura, lo cual conduce a una interacción más fuerte entre las partículas de oro y el soporte  $\text{TiO}_2$ , y previene de sinterización de las partículas; (ii) la reducción bajo  $\text{H}_2$  elimina los cloruros remanentes de la superficie del soporte como  $\text{HCl}$ . A pesar de esto, Haruta<sup>[36]</sup> recomienda calcinar las muestras en aire antes de usarlas en la reacción de oxidación de  $\text{CO}$ , con el fin de conseguir partículas metálicas en interacción con  $\text{TiO}_2$  con una superficie enriquecida de oxígeno.<sup>[35]</sup>

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.<sup>[32]</sup> 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.<sup>[2]</sup>

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  $\text{H}_2$ . Una vez que el oro es reducido completamente entre  $\sim 150\text{-}200^\circ\text{C}$ , el tamaño de partícula no aumenta drásticamente entre  $200$  y  $500^\circ\text{C}$  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.<sup>[35]</sup>

#### *Influencia de las condiciones de almacenamiento de las muestras.*

Tanto el oro reducido como las partículas de oro soportadas en óxidos no son estables en ambiente de aire, el oro no reducido es oxidado y las partículas de  $\text{Au}^0$  son sinterizadas.<sup>[35]</sup> Estas evoluciones son inducidas por la luz y el agua en el ambiente de aire. Así, el almacenamiento de las muestras es una etapa crítica para evitar que la muestra madure y por lo tanto para obtener actividades catalíticas reproducibles. El almacenamiento de las muestras secas en un desecador en la oscuridad, y su reducción antes de ser usadas para caracterización o catálisis es recomendado. Resultados similares pueden ser obtenidos almacenando muestras en un refrigerador o un congelador, en la oscuridad. Para evitar la fotoreducción de precursores de  $\text{Au}^{\text{III}}$ , es recomendable realizar la preparación de catalizadores en la oscuridad. El oro no reducido puede también ser muy sensible a las técnicas de caracterización.<sup>[35]</sup>

Como se verá adelante con detalle, la adición de partículas metálicas como plata e iridio a los catalizadores de oro soportado, también mejora su actividad. Inicialmente, se revisa el papel que han tenido las nanopartículas de plata e iridio en la catálisis por separado, para después continuar con la revisión de lo que se ha estudiado acerca de los catalizadores bimetalicos Au-Ag y Au-Ir.

### **2.3.4 Limitaciones.**

Una de las principales limitaciones de los catalizadores a base de nanopartículas de oro es la baja estabilidad de dichas partículas en condiciones ambientales, ya que como se ha mostrado<sup>[35]</sup> el tamaño de partícula cambia cuando son expuestas a condiciones ambientales durante periodos de tiempo relativamente cortos (unas cuantas semanas) lo que genera desactivaciones importantes de los catalizadores, dado que la actividad catalítica depende fuertemente del tamaño de las partículas de oro. Esto seguramente explica, en parte, el porqué a pesar de las muy altas actividades mostradas por este tipo de catalizadores, en varias reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica, aún no se aplica comercialmente en dispositivos para tal fin.

Esta limitación, pocas veces se menciona en los artículos y en las revisiones relacionadas con la catálisis del oro, sólo algunos grupos han hecho referencia al tema, entre ellos el de Haruta y col.,<sup>[37,38]</sup> Behm y col.<sup>[39]</sup> y Kung y col.<sup>[40]</sup> atribuyendo el fenómeno principalmente a la luz y al aire ambiente. Recientemente se ha propuesto que este fenómeno pudiera estar también relacionado con la humedad presente en el aire.<sup>[35]</sup>

Otro de los problemas de los catalizadores de oro es que a altas temperaturas (>150 °C) su actividad catalítica disminuye.<sup>[41]</sup> Esto pudiera ser explicado por la baja temperatura de fusión de las nanopartículas de oro (>200 °C para partículas de 2 nm).<sup>[42]</sup> En ciertas aplicaciones esto pudiera constituir un problema, por ejemplo en los mofles catalíticos de los autos, ya que las temperaturas de operación son superiores a 200°C.

### 2.3.5 Aplicaciones Comerciales.

Los catalizadores de oro pueden ser empleados en tecnologías de control de emisiones y contaminación, procesos químicos, producción de hidrógeno limpio para la emergente “economía de hidrógeno” y celdas combustible y sensores para detectar gases venenosos e inflamables o sustancias en solución.<sup>[2]</sup>

Dispositivos de limpieza del aire son necesarios para protección respiratoria y para eliminar el monóxido de carbono y trazas de cantidades de compuestos órgano volátiles y ozono del ambiente dentro de oficinas (debido al cigarro) y en los submarinos o en naves espaciales para largas misiones. Los catalizadores de oro son materiales prometedores en estos casos. En lo que se refiere a autocatálisis (catálisis en automóviles), los tres principales contaminantes emitidos por el motor de combustión interna son el monóxido de carbono, hidrocarburos no-metano y óxidos de nitrógeno. Los catalizadores que son capaces de eliminar estos contaminantes simultáneamente son llamados catalizadores *three-way* (TWCs) y el diseño de sistemas catalíticos esta incluyendo continuamente encontrar los requerimientos de más bajas emisiones. Típicamente, estos catalizadores deberían operar en la presencia de 10% de agua y 10-60 ppm dióxido de azufre en un rango de temperatura de 623 a 1273 K con una duración de 100 000 millas de operación. Todos los TWCs comerciales en uso están basados en platino, paladio y rodio en un soporte comprimido de zirconio- estabilizado con ceria, zirconio y  $\alpha$ -alúmina y aditivos incluido el óxido de bario y óxido de zinc. Estos catalizadores que también son catalizadores PGM (catalizadores que contienen metales del grupo del platino) funcionan muy bien en el control de emisiones y muchos aspectos de esta tecnología están muy bien estabilizados, pero hay áreas tal como la baja *light off* (temperatura a la cual hay 50% de conversión) y catalizadores para escapes de diesel, donde el oro podría tener un rol importante en el futuro.

La eficiencia catalítica es usualmente evaluada usando el procedimiento estandarizado de prueba federal (FTP). Un problema identificado en esta prueba es la liberación de hidrocarburos no quemados durante el arranque en frío al inicio de la prueba donde el catalizador está a temperatura ambiente. Por tanto, el catalizador no alcanza la temperatura *light off* de los hidrocarburos de alrededor de 573K hasta aproximadamente 2 min después de que empieza la prueba. Durante este retardo más del 50% del total de los hidrocarburos no quemados son emitidos. Además, cuando el motor opera en condiciones prolongadas de

vacío, la temperatura en el interior del convertidor es de 553 K lo cual es una temperatura aceptable para un catalizador montado aprox. 80 cm del escape. Esta temperatura está otra vez por debajo de la de *light off* de los hidrocarburos.

Un catalizador de oro con actividad a baja temperatura hacia CO y oxidación de hidrocarburos podría ser capaz de combatir los problemas de emisión en la puesta en marcha en frío y la eliminación de óxidos de nitrógeno de los motores de gasolina y diesel. La justificación para el desarrollo de tecnologías basadas en oro son: tanto el prometedor funcionamiento técnico y el relativamente estable precio y mayor disponibilidad del oro comparado con el grupo de metales del platino. De cualquier modo, hay algunas dificultades técnicas a ser superadas antes de que los catalizadores puedan ser satisfactoriamente aplicados en la esfera automotriz: éstas incluyen conseguir una más alta durabilidad y resistencia al envenenamiento, cualidades que no han sido alcanzadas a la fecha.

Un gran obstáculo para los TWCs basados en oro es la alta temperatura de operación requerida en los motores de automóviles. Típicamente un catalizador debe operar a temperatura de 1373 K por al menos 12 h. De cualquier modo, un sistema relativamente simple en el cual un catalizador PGM y catalizador basado en oro que operara en paralelo o secuencialmente puede ser imaginado, donde el catalizador de oro esté en uso a bajas temperaturas, o sólo verlo a relativamente bajas temperaturas en una segunda caja de escape. En este caso, se mantendría una máxima conversión catalítica.<sup>[2]</sup> Es por eso, que en este trabajo de tesis se pretende encontrar un catalizador bimetalico basado en oro que muestre alta actividad catalítica a temperaturas más altas que para el oro monometálico y además sea mucho más estable a estas temperaturas.

## **2.4 Catalizadores de Plata.**

La plata como catalizador es utilizada para la epoxidación de etileno, oxideshidrogenación de metanol, reducción de tioles.<sup>[43,44]</sup> Recientemente se descubrió que la plata soportada sobre alúmina es extremadamente activa para el abatimiento de los NOx de los efluentes del motor de gasolina y en la oxidación de amoniaco.<sup>[45]</sup> La plata al igual que el oro tienen

la ventaja de un costo bajo frente a los ya conocidos y probados catalizadores de Pt, Pd y Co, etc.

En lo que se refiere a la oxidación de CO, se ha estudiado<sup>[46]</sup> un catalizador de Ag/SiO<sub>2</sub> sintetizado vía irradiación de rayos  $\gamma$  lo cual lleva a la formación de nanopartículas de plata, las cuales mostraron una baja actividad catalítica en la oxidación de CO pero fueron más estables a altas temperaturas que las del catalizador de Ag/SiO<sub>2</sub>, preparado mediante la calcinación a 500°C del precursor AgNO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, sintetizado por impregnación húmeda incipiente.

Por otro lado, Tu, y col.<sup>[47]</sup> prepararon un catalizador activo el cual consiste en nanopartículas de Ag soportadas sobre un material mesoporoso llamado SBA-15, el cual exhibe alta actividad catalítica para la oxidación de CO. Las partículas de plata altamente dispersadas con un tamaño promedio de partícula de alrededor de 5 nm fueron uniformemente distribuidas en los canales del SBA-15. Se encontró que al aumentar la temperatura de la reacción de oxidación de CO, la conversión de CO aumentó y alcanzó 100% a 120°C.

La plata al igual que el oro es un metal noble, por lo que es de esperarse que tenga propiedades catalíticas parecidas al oro, cuando se deposita en pequeñas partículas (<5nm) sobre soportes como el TiO<sub>2</sub>.

## 2.5 Catalizadores de Iridio.

A pesar de que el iridio está situado en medio de los metales con orbital 5d como el Pt y el Au, ha sido investigado como catalizador en limitadas reacciones: en NO<sub>x</sub> para escape de gases en automóviles,<sup>[48]</sup> en la descomposición de hidracina para los propulsores de cohetes,<sup>[49]</sup> y en la hidrogenación de hidrocarburos insaturados.<sup>[50]</sup> Probablemente, porque las fuentes de iridio son raras y de alto precio.<sup>[51]</sup>

De cualquier modo, el iridio es raramente usado sólo como catalizador en la industria, es frecuentemente usado como un aditivo para otros metales, por ejemplo el catalizador de 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<sub>x</sub> en escapes de gases y el catalizador de Pt-Ir usado en el reformado en la industria del petróleo.<sup>[52]</sup>

Para la oxidación de CO, se ha encontrado<sup>[51]</sup> que el iridio soportado en TiO<sub>2</sub> por depósito-precipitación, es más activo para esta reacción a temperatura ambiente que soportado en otros óxidos metálicos. Específicamente se ha encontrado que:<sup>[53]</sup>

- (i) Después de una calcinación a 400°C del catalizador preparado, el iridio depositado en la superficie de la fase rutilo del TiO<sub>2</sub> fue en la forma de una película delgada de óxido.
- (ii) Pilares de iridio son depositados en mucha más alta densidad en la fase rutilo de las partículas de TiO<sub>2</sub> cuando son depositadas en polvo de TiO<sub>2</sub> compuesto de anatasa y rutilo usando el método de depósito-precipitación.
- (iii) La capa de IrO<sub>2</sub> es transformada en pequeñas partículas metálicas de iridio cuando es calentado en una corriente de hidrógeno.

## 2.6 Catalizadores Bimetálicos.

Las nanopartículas bimetálicas son de gran interés debido a la modificación de las propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas de las partículas monometálicas, no sólo debidas a efectos de tamaño sino también como resultado de la nueva estructura que se forma al combinar diferentes metales ya sea como una aleación o como una estructura *core-shell*.<sup>[54-57]</sup>

Los catalizadores bimetálicos preparados exitosamente (en los casos en que se combinen satisfactoriamente las características positivas de los constituyentes individuales), generalmente exhiben selectividades y actividades catalíticas significativamente mejores que las correspondientes a catalizadores monometálicos.<sup>[58]</sup>

La selección de un par de metales como candidatos para un catalizador bimetálico puede clasificarse dentro de los 3 siguientes casos:

- i) pares de metales que muestran alta miscibilidad y forman soluciones sólidas,
- ii) pares de metales que muestran miscibilidad limitada y
- iii) pares de metales que tienen miscibilidad muy limitada.

Así hay tres posibilidades en torno a la composición de partículas bimetálicas a) las partículas pueden ser bimetálicas y de composición homogénea (aleaciones), b) los metales pueden existir como fases separadas pero estar en contacto íntimo (por ejemplo la segregación en superficie de uno de los metales) y c) los metales se segregan en islotes, conteniendo cada cristalito sólo uno de los metales respectivos.

### 2.6.1 Preparación de Catalizadores Bimetálicos Soportados.

Los métodos usados para preparar catalizadores bimetálicos conteniendo oro pueden ser divididos en tres clases principales:<sup>[2]</sup> (i) los métodos que no involucran interacción entre los dos metales precursores en solución; (ii) los que incluyen secuencias de reacciones de superficie diseñadas para crear estas interacciones; (iii) en los que se usan precursores bimetálicos. Entre los métodos sin interacción entre precursores en solución están:

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

En este caso a la co-depósito-precipitación se le llama *coprecipitación* y como *depósito-precipitación secuencial* a la aplicación del método depósito-precipitación para un metal y posteriormente el material resultante usado como soporte para el depósito del metal restante.

## 2.7 Catalizadores de Au-Ag Soportados.

En el caso de los catalizadores de oro soportado se ha mostrado que la adsorción y activación del  $O_2$  es el paso clave en la reacción de oxidación del CO.

Así, una alternativa para modificar los catalizadores de oro es encontrar un segundo metal que pueda formar una aleación con el oro y que posea una más intensa afinidad con el  $O_2$  que el oro. Esto, es que dos metales estén próximos el uno del otro, como en una aleación, y el  $O_2$  activado pueda reaccionar con el CO activado en el átomo de oro vecino dando el producto  $CO_2$ . Se sabe que la adsorción de  $O_2$  ocurre más fácilmente en Ag pero no en Au y por el otro lado el oro es capaz de adsorber CO y la plata no.<sup>[59]</sup>

Es por esto que se cree que la combinación de oro y plata puede ser una alternativa para alcanzar un catalizador con más alta actividad para la oxidación de CO. Y en efecto, se han probado efectos sinérgicos entre estos metales soportados, llevando a actividades en oxidación de CO superiores a las de cualquiera de los metales solos.<sup>[59-61]</sup> Itzuka y col.<sup>[62]</sup> encontraron recientemente que cuando existen algunas impurezas de plata en nanopartículas de oro, la actividad catalítica hacia la oxidación de CO se ve mejorada. Se ha propuesto que la plata juega un papel importante en la activación del oxígeno en la oxidación de CO.<sup>[59-61]</sup> Más precisamente, se cree que la reacción de oxidación de CO ocurre en los sitios vecinos entre el Au y el Ag. El Au adsorbería el CO y la Ag adsorbería el  $O_2$ . Un estudio por teoría del funcional de la densidad (DFT) muestra que la coadsorción de CO y  $O_2$  en los átomos vecinos entre el oro y la plata presentan efectos sinérgicos, lo que produce energías de adsorción más grandes que las de las nanopartículas de oro.<sup>[63]</sup> También se ha mostrado que la adsorción molecular de oxígeno en Ag se ve favorecida por la presencia de Au en catalizadores bimetálicos Au-Ag, reflejado en un decremento de la energía de activación de la adsorción con el incremento en el contenido de Au.<sup>[61]</sup>

Además en un estudio<sup>[59]</sup> sobre un catalizador Au-Ag soportado en aluminosilicato, se menciona que hay tres factores importantes que afectan la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos oro-plata: la composición química (relación Au/Ag), el soporte y las condiciones de pretratamiento del catalizador.

También se ha encontrado que el mismo catalizador de Au-Ag soportado en aluminosilicato mesoporoso es muy activo a baja temperatura para la oxidación de CO. Esta actividad fue

altamente dependiente de las condiciones de pretratamiento en  $H_2$ . La reducción a 550-650°C condujo a una alta actividad. Las muestras calcinadas no mostraron actividad a la misma temperatura. Por otro lado la composición de la superficie reducida (Au/Ag nominal 3/1) fue la más enriquecida con Ag.<sup>[60]</sup>

## 2.8 Catalizadores de Au-Ir Soportados.

En el caso del iridio también se ha mostrado que el iridio tiene efectos sinérgicos cuando se combina con oro en algunas reacciones como en la oxidación de CO.

Un trabajo publicado recientemente muestra que el agregar iridio a los catalizadores de oro genera materiales más estables catalíticamente a altas temperaturas en reacciones de oxidación.<sup>[64]</sup> También se ha comprobado<sup>[52]</sup> para un catalizador de oro e iridio co-precipitado, que:

- (i) Hubo formación de pilares de  $IrO_2$  cristalinos de un complejo de Au-Ir por oxidación durante un proceso de calentamiento en aire.
- (ii) Las partículas de Au y  $IrO_2$  organizándose a sí mismas formaron estructuras ordenadas en las cuales las partículas de Au fueron colocadas en la cima de los montículos de  $IrO_2$  formados en el  $TiO_2$ .

Un estudio teórico<sup>[41]</sup> ha mostrado que la presencia de  $IrO_2$  en catalizadores de Au/ $TiO_2$  inhibe la sinterización de las partículas de Au en la reacción de oxidación de CO. Donde el rol crucial de la interfase Au/ $TiO_2$  es proveer de átomos de oxígeno activos necesarios para que la reacción ocurra favorablemente.

Sorprendentemente son pocos los estudios que involucran catalizadores bimetalicos entre metales del grupo IB en la reacción de interés en éste trabajo a pesar de que se sabe que los catalizadores monometalicos son activos en dichas reacciones.

Y es por todo lo anterior que se pretende preparar catalizadores bimetalicos Au-Ag y Au-Ir, soportados en  $TiO_2$ , estudiar los cambios en estructura y composición en función de varios procedimientos de activación, usando diferentes técnicas espectroscópicas y microscópicas, para posteriormente correlacionar dichos cambios de estructura con la actividad catalítica y estabilidad del material.

## 2.9 Técnicas de Caracterización Utilizadas.

### 2.9.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La potencia amplificadora de un microscopio óptico esta limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, éstos pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 ángstroms. La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 ángstroms. 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.

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.<sup>[65]</sup> El rango de trabajo de TEM es de 10 a 1000 Å. Y para HRTEM de aprox. 5 a 100 Å.<sup>[66]</sup>

Estas técnicas de imagen como la microscopía de transmisión de contraste Z (High Angle Angular Dark Field, HAADF) son usadas para la caracterización estructural de materiales, ya que proporcionan imágenes tipo tomografías. La señal HAADF varía como  $\rho T Z^{3/2}$ , donde T es el espesor de la muestra,  $\rho$  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).<sup>[67]</sup>

### **2.9.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS o EDX).**

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del objeto. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100 000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario de los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.<sup>[65]</sup>

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

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

recibida. La forma más simple de relacionar la intensidad con la masa es la siguiente ecuación:

$$k_{elemento} = \frac{C_{elemento}}{C_{referencia}} = [ZAF]_{elemento} \frac{I_{elemento}}{I_{referencia}} \quad \text{Ec.(2.1)}$$

donde  $C$  es la concentración,  $I$  la intensidad, y  $k$  un valor característico para cada elemento. Esta relación es una modificación de la llamada ecuación de Castaing,<sup>[68]</sup> ya que para la mayoría de los elementos esta ecuación no es correcta, debido a los efectos de absorción y fluorescencia. El término ZAF se refiere a la corrección ZAF.

$Z$  hace referencia al efecto del número atómico del elemento. Éste es una combinación de la dispersión y pérdida debida al elemento. Para los elementos con alto valor de  $Z$  la dispersión es mayor, y la pérdida de energía decrece al aumentar  $Z$ .

$A$  denota la absorción. Los rayos X característicos del elemento se generan a diferentes profundidades en la muestra y algunos de ellos son absorbidos en su camino a la superficie, la relación crece exponencialmente y depende del coeficiente de absorción de la masa, por ejemplo la densidad y la longitud recorrida en la muestra. Éste es usualmente el mayor factor de corrección.

$F$  indica la fluorescencia. La absorción de fotones da lugar a la ionización de los orbitales internos de los átomos y esas ionizaciones también pueden causar la emisión de rayos X característicos. Para que la fluorescencia ocurra la muestra debe contener algún elemento con una energía crítica de excitación menor que la energía de los rayos X que estén siendo absorbidos.

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

### 2.9.3 Espectroscopía de UV- Visible (UV-Vis).

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

La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad de los electrones, la masa efectiva del electrón, y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia bipolar de plasmón de la partícula.<sup>[69]</sup> Este efecto es el responsable del color rojo que se observa en vitrales en los que se usó oro, en forma coloidal, para teñir el cristal, y en el caso de los metales nobles, la radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones que permite que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por espectroscopia UV-Vis,<sup>[70]</sup> 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;<sup>[71]</sup> en un espectro de absorción, el plasmón se identifica por una cresta alrededor de la longitud de onda mencionada. En cuanto a la plata metálica sobre un soporte mesoporoso se ha reportado<sup>[59]</sup> que la banda de plasmón está en 394 nm y de 433 nm para plata coloidal.

#### **2.9.4 Difracción de Rayos X (DRX).**

En el presente trabajo, las muestras tanto monometálicas como bimetálicas, fueron caracterizadas por difracción de rayos X.

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

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

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

Cada uno de estos electrones puede considerarse como un oscilador separado, que emite una radiación electromagnética cuya amplitud es muy débil, si la comparamos con la de la onda incidente, pero cuya frecuencia es la misma. Todas las fuentes coherentes interfieren, de alguna manera, para dar una onda resultante correspondiente al átomo. La onda difractada en una dirección dada, es la que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal; si todas las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande. Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, por pequeña que ésta sea, las ondas elementales se anulan por interferencia; lo cual es una consecuencia de la regularidad de la dispersión de los centros difractados. Por lo tanto, el cristal puede dar origen a haces difractados en ciertas direcciones.

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

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

$$2d \text{sen}\theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{Ec. (2.2)}$$

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

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

$$L = \frac{\lambda * k}{B \cos\theta} \quad \text{Ec. (2.3)}$$

donde:  $\theta$  es el ángulo de Bragg de difracción para el pico,  $B$  es la anchura del pico a la mitad de la altura máxima (full width at half-maximum o FWHM),  $L$  es la longitud del cristal en la dirección del espacio  $d$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada, ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) y  $k = 0.9$ .<sup>[72]</sup>

### **2.9.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR).**

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

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

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

La técnica TPR es una técnica en la que un precursor catalítico oxidado se somete a una elevación programada de temperatura mientras una cantidad fija de gas reductor está fluyendo a lo largo de éste (usualmente  $H_2$  diluido en algún gas inerte). La rapidez de reducción es medida continuamente por el seguimiento de la composición del gas reductor a la salida del reactor; esta técnica permite distinguir a las diferentes especies de la fase activa y el grado y condiciones en que éstas son reducidas.<sup>[73]</sup>

## Capítulo 3

### Parte Experimental.

#### 3.1 Síntesis de catalizadores.

El soporte fue Titania 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  $\text{TiO}_2$  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, nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ , Sigma, 99.7% pureza) como precursor de la plata y para el iridio, cloruro de iridio hidratado ( $\text{IrCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99.9% pureza). Los cuales se mantuvieron en ausencia de luz ya que son fotosensibles.

Todas las preparaciones fueron realizadas en ausencia de luz, ya que como se mencionó los precursores son fotosensibles. Para conseguirlo, en cada caso el precursor se pesó rápidamente y el reactor, el cual es un reactor de doble pared tipo batch, se cubrió completamente con papel aluminio.

Después del depósito del metal sobre  $\text{TiO}_2$  o sobre el soporte correspondiente (en el caso de los catalizadores bimetalicos) 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 (ya que se recomiendan 100 mL de agua por 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  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  (En el caso de utilizar NaOH como base precipitante DPNaOH) residuales así como las especies del metal que no interactuaron con el soporte.
- (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<sub>2</sub>, ambos casos a cierta temperatura (la cual es diferente para cada uno de los catalizadores y se especifica más adelante). Ambos tratamientos se llevaron a cabo en un horno, con una rampa de temperatura de 2°C/min hasta la temperatura deseada y después se mantuvo en esta 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 cada 1 mg de muestra debido a que se ha reportado<sup>[32]</sup> que para una muestra de 150 mg de catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> DP Urea 16 h 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 del metal correspondiente, en el caso del oro a partículas de oro metálico.<sup>[27]</sup>

El tratamiento de reducción lleva a la descomposición de los complejos del metal en partículas metálicas.

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

### 3.1.1 Catalizadores Monometálicos.

#### 3.1.1.1 Catalizador de Au Soportado (Au/TiO<sub>2</sub>).

Este catalizador fue preparado por el método de depósito-precipitación con urea (DP Urea), 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 DP NaOH.<sup>[27]</sup> Las condiciones del método DP Urea son: que la concentración del precursor sea  $4.2 \cdot 10^{-3}$  M, porque experimentalmente se ha comprobado<sup>[27]</sup> 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  $\text{TiO}_2$  a 78 mL de una solución acuosa previamente calentada a  $80^\circ\text{C}$ , del precursor  $\text{HAuCl}_4$  ( $4.2 \cdot 10^{-3}$  M) y de urea (0.42 M) como base de retardo.

La cantidad del metal en solución corresponde a un carga de 4% p/p en  $\text{TiO}_2$ , 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 guardan una relación de 100). La suspensión se mantiene en agitación vigorosa en un reactor de doble pared tipo batch durante 16 horas a  $80^\circ\text{C}$ . La suspensión fue agitada durante 16 horas ya que con este tiempo se han obtenido<sup>[27]</sup> 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, 400 mg de la muestra se calcinaron a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  y otros 400 mg se redujeron a  $400^\circ\text{C}$ .

### **3.1.1.2 Catalizador de Ag Soportada (Ag/ $\text{TiO}_2$ ).**

Este catalizador fue preparado por depósito-precipitación con NaOH (DP NaOH), en este caso el DP Urea no se aplica ya que la urea forma un compuesto muy soluble con la plata haciendo imposible la presencia de un precipitado<sup>[74]</sup>.

Para la preparación, 1.5 g de  $\text{TiO}_2$  fueron añadidos a 78 mL de una solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  ( $7.416 \cdot 10^{-3}$  M) previamente calentada a  $80^\circ\text{C}$ . El pH inicial fue de  $\sim 4$ . El pH fue fijado a 9 agregando gotas de una solución de NaOH (0.1 M) ya que a este valor de pH la especie de plata en solución es AgOH, la cual precipita y se encuentra a una considerable concentración.<sup>[74]</sup> La suspensión fue agitada vigorosamente en un reactor de doble pared tipo batch por 2 horas ya que se ha probado que este tiempo es suficiente para el depósito del AgOH en el soporte.<sup>[74,75]</sup> La cantidad del metal en solución corresponde a un carga de 4% p/p en  $\text{TiO}_2$ , con esta cantidad se calculó el volumen necesario para tener la concentración de  $\text{AgNO}_3$  en solución.

La concentración de plata en solución es mayor a la concentración del metal usada en el método DP Urea ya que de haberse utilizado la misma concentración, el volumen de agua necesario para la solución sería demasiado grande, de aproximadamente 138 mL, casi el doble del volumen utilizado.

El material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente como se mencionó al principio de este capítulo, en el tratamiento térmico, 400 mg del material se calcinaron a una temperatura de 400°C y por otro lado 400 mg del material se redujeron a 400°C.

### **3.1.1.3 Catalizador de Ir Soportado (Ir/TiO<sub>2</sub>).**

En este caso se prepararon dos catalizadores, tanto por DP NaOH como por DP Urea.

#### Depósito-Precipitación con Urea.

1.5 g de soporte TiO<sub>2</sub> fueron añadidos a 78 mL de una solución acuosa previamente calentada a 80°C de IrCl<sub>4</sub> ( $4.2 \cdot 10^{-3}$  M) y de urea (0.42 M) como base de retardo. La cantidad del metal en solución corresponde a un carga de 4% p/p en TiO<sub>2</sub>, con esta cantidad se calculó el volumen necesario para tener las concentraciones deseadas del precursor y urea en solución. La suspensión fue agitada vigorosamente durante 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, 400 mg de la muestra se calcinaron a una temperatura de 400°C y otros 400 mg se redujeron a 400°C.

#### Depósito-Precipitación con NaOH.

1.5 g de TiO<sub>2</sub> fueron añadidos a 78 mL de una solución acuosa del metal precursor IrCl<sub>4</sub> ( $4.3 \cdot 10^{-3}$  M) previamente calentada a 80°C. El pH fue fijado a ~8 agregando gotas de una solución de NaOH (0.1 M), ya que con este valor de pH en la preparación se ha encontrado<sup>[51]</sup> que el iridio muestra una alta actividad catalítica para la oxidación de CO. La suspensión fue agitada vigorosamente durante 16 horas para el depósito adecuado del complejo del metal en el soporte. La cantidad del metal en solución corresponde a un carga

de 4% p/p en TiO<sub>2</sub>, con esta cantidad se calculó el volumen necesario para tener la concentración deseada del precursor metálico en solución.

Después del depósito del metal en TiO<sub>2</sub> se llevaron a cabo los procedimientos de centrifugación, lavado (para remover además iones Na<sup>+</sup> residuales), secado y tratamiento térmico como se mencionó al principio de este capítulo. En este último procedimiento 400 mg de la muestra se calcinaron y otros 400 mg de la muestra se redujeron a una temperatura de 400°C.

### **3.1.2 Catalizadores Bimetálicos.**

#### **3.1.2.1 Catalizadores de Au y Ag Soportados.**

Para sintetizar los catalizadores bimetálicos de Au-Ag y oro soportado se utilizaron dos métodos:

- *Coprecipitación vía NaOH*, donde 1.5 g de TiO<sub>2</sub> fueron añadidos a 78 mL de una solución acuosa previamente calentada a 80°C de los dos precursores de HAuCl<sub>4</sub> ( $4.3 \cdot 10^{-3}$  M) y de AgNO<sub>3</sub> ( $7.416 \cdot 10^{-3}$  M), el pH fue fijado a un valor entre 8-9 agregando gotas de una solución de NaOH (0.1M), la suspensión fue agitada durante 2 horas. La cantidad de los dos metales en solución corresponde a una carga de 4% p/p de cada uno de los metales en TiO<sub>2</sub>, con esta cantidad se calculó el volumen necesario para tener la concentración deseada de los dos precursores en solución.
- *Depósito-precipitación secuencial*, en el cual se lleva a cabo el depósito de un metal por algún método de DP hasta el procedimiento de secado (debido a que se ha comprobado que de esta forma el catalizador presenta mejor actividad en la oxidación de CO<sup>[75]</sup>) y el material resultante es utilizado como soporte para el depósito del metal restante. En el caso del oro se utiliza DP Urea como el descrito para el catalizador de oro monometálico y en el caso de la plata DP NaOH como el descrito para el catalizador de plata monometálico.

Así, los catalizadores sintetizados bimetálicos de oro y plata soportados fueron:

- **4% Au-Ag / TiO<sub>2</sub> cop:** Se depositaron ambos metales sobre TiO<sub>2</sub> por coprecipitación vía NaOH, el material se centrifugó, lavó y secó.
- **4% Au / 4% Ag<sub>sec</sub> / TiO<sub>2</sub> sec:** Se depositó la plata sobre TiO<sub>2</sub> por DP NaOH hasta la parte de secado, el material resultante se utilizó como soporte para depositar el oro por DP Urea.
- **4% Ag / 4% Au<sub>sec</sub> / TiO<sub>2</sub> sec:** Se depositó el oro sobre TiO<sub>2</sub> por DP Urea hasta la parte de secado, el material final sirvió como soporte para el depósito de la plata por DP NaOH.

En los dos últimos casos, se llevó a cabo el tratamiento térmico (descrito al principio de este capítulo) del material final, 400 mg de material seco se redujeron y otros 400 mg se calcinaron ambas partes a 400°C.

### 3.1.2.2 Catalizadores de Au e Ir Soportados.

Para sintetizar los catalizadores de iridio y oro soportados se utilizaron los siguientes métodos:

- *Coprecipitación, tanto vía NaOH como vía urea*, en ambos casos 1.5 g de TiO<sub>2</sub> fueron añadidos a 78 mL de una solución acuosa previamente calentada a 80°C de los dos precursores de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (4.3\*10<sup>-3</sup> M) y de IrCl<sub>4</sub> (4.3\*10<sup>-3</sup> M), en el caso de *vía NaOH* el pH fue fijado a un valor entre 7-8 agregando gotas de una solución de NaOH (0.1M), la suspensión fue agitada durante 2 horas pero también se realizó una preparación donde la solución fue agitada por 16 horas, en el caso de la preparación *vía urea* se agregó urea a la solución acuosa de los precursores encontrándose a una concentración de 0.42 M, la suspensión fue agitada durante 16 horas. La cantidad de los dos metales de solución corresponde a una carga de 4% p/p de cada uno de ellos en TiO<sub>2</sub>, con esta cantidad se calculó el volumen necesario para tener la concentración deseada de los dos precursores metálicos en solución.
- *Depósito-precipitación secuencial 1*, en la cual se lleva a cabo el depósito del iridio por DP NaOH o por DP Urea de la misma forma que para los correspondientes

catalizadores de iridio monometálico, en cualquiera de los casos el tratamiento térmico consistió en una calcinación a 400°C durante 4 horas con una relación de flujo de 1mL/min por cada 1 mg de muestra, y el material resultante es utilizado como soporte para el depósito del oro ya sea por DP NaOH (agregando 1.5 g de TiO<sub>2</sub> a 78 mL de una solución acuosa previamente calentada a 80°C de HAuCl<sub>4</sub> (4.3\*10<sup>-3</sup> M) fijando el pH a un valor entre 7-8 agregando gotas de una solución de NaOH (0.1M), la suspensión fue agitada durante 16 horas; la cantidad del oro en solución corresponde a una carga de 4% p/p de oro en TiO<sub>2</sub>) o por DP Urea de la misma forma que para el catalizador de oro monometálico. Ambos metales deben ser depositados por el mismo método. En este caso el nombre del catalizador incluye el nombre del método.

- *Depósito-precipitación secuencial 2*, en la cual se lleva a cabo el depósito del iridio por DP NaOH (ya que se ha probado<sup>[76]</sup> que con este método se deposita mayor cantidad del metal en solución) de la misma forma que se preparó el catalizador de iridio monometálico, en donde el tratamiento térmico consistió en calcinación a 400°C durante 4 horas con una relación de flujo de 1mL/min por cada 1 mg de muestra, y el material resultante es utilizado como soporte para el depósito del oro por DP Urea de la misma forma que se preparó el catalizador de oro monometálico. Sólo que en este método las cargas teóricas de los metales son de 1%, 2% o 4% p/p del metal en el soporte y con cada una de estas cargas teóricas se calculó el volumen necesario para tener la concentración deseada del precursor del metal correspondiente en solución. En este caso el nombre del catalizador no incluye el nombre del método.

Así, los catalizadores sintetizados bimetálicos de oro e iridio soportados son:

- **4% Au-Ir / TiO<sub>2</sub> cop DP Urea:** Se depositaron ambos metales sobre TiO<sub>2</sub> por coprecipitación vía Urea, el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente (como se describió al principio de este capítulo).
- **4% Au-Ir / TiO<sub>2</sub> cop DP NaOH 2 h:** Se depositaron ambos metales sobre TiO<sub>2</sub> por coprecipitación vía NaOH, fijando el pH en un valor entre 7-8 y agitando la

suspensión precursora durante 2 horas, el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente (como se describió al principio de este capítulo).

- **4% Au-Ir / TiO<sub>2</sub> cop DP NaOH 16 h:** Se depositaron ambos metales sobre TiO<sub>2</sub> por coprecipitación vía NaOH, fijando el pH en un valor entre 7-8 y esta vez agitando la suspensión precursora por 16 horas, el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente (como se mencionó al principio de este capítulo).
- **4% Au / 4% Ir / TiO<sub>2</sub> sec DP Urea:** Se depositó el iridio sobre TiO<sub>2</sub> por DP Urea, el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente a 400°C en aire, el material resultante se utilizó como soporte para depositar el oro por DP Urea, donde el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente (como se describió al principio de este capítulo).
- **4% Au / 4% Ir / TiO<sub>2</sub> sec DP NaOH:** Se depósito el oro sobre TiO<sub>2</sub> por DP NaOH, el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente a 400°C en aire, y posteriormente se depositó el oro por DP NaOH, donde el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente (como se describió al principio de este capítulo).
- **1% Au / 4% Ir / TiO<sub>2</sub> sec:** En este caso se depositó una carga teórica de 4% p/p de iridio sobre TiO<sub>2</sub> por DP NaOH, el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente a 400°C en aire, y el material resultante sirvió como soporte para depositar una carga teórica de 1% p/p de oro por medio de DP Urea, donde el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente (como se describió al principio de este capítulo).
- **2% Au / 2% Ir / TiO<sub>2</sub> sec:** Se hizo el deposito de una carga teórica de 2% p/p de iridio sobre TiO<sub>2</sub> por DP NaOH, el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente a 400°C en aire, y en el material final se soportó una carga teórica de 2% p/p de oro por DP Urea, donde el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente (como se describió al principio de este capítulo).
- **2% Au / 1% Ir / TiO<sub>2</sub> sec:** En este caso se depositó una carga teórica de 1% p/p de iridio sobre TiO<sub>2</sub> por DP NaOH, el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente a 400°C en aire, y el material resultante sirvió como soporte para depositar una carga teórica de 2% p/p de oro por medio de DP Urea, donde el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente.

- **1% Au / 1% Ir / TiO<sub>2</sub>sec:** Se hizo el depósito de una carga teórica de 1% p/p de iridio sobre TiO<sub>2</sub> por DP NaOH, el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente a 400°C en aire, y en el material final se soportó una carga teórica de 1% p/p de oro por DP Urea, donde el material se centrifugó, lavó, secó y trató térmicamente.

En todos los casos, en el procedimiento del tratamiento térmico del material final (descrito al principio de este capítulo), 400 mg del material seco fueron reducidos y otros 400 mg del material seco se calcinaron ambas partes a 200°C.

En resumen, los catalizadores sintetizados fueron:

1. 4% Au/TiO<sub>2</sub>
2. 4% Ag/TiO<sub>2</sub>
3. 4% Au-Ag / TiO<sub>2</sub> cop
4. 4% Au / 4% Ag<sub>sec</sub> / TiO<sub>2</sub> sec
5. 4% Ag / 4% Au<sub>sec</sub> / TiO<sub>2</sub> sec
6. 4% Ir/TiO<sub>2</sub> DP Urea
7. 4% Ir/TiO<sub>2</sub> DP NaOH
8. 4% Au-Ir / TiO<sub>2</sub> cop DP Urea
9. 4% Au-Ir / TiO<sub>2</sub> cop DP NaOH 2 h
10. 4% Au-Ir / TiO<sub>2</sub> cop DP NaOH 16 h
11. 4% Au / 4% Ir / TiO<sub>2</sub> sec DP Urea
12. 4% Au / 4% Ir / TiO<sub>2</sub> sec DP NaOH
13. 1% Au / 4% Ir / TiO<sub>2</sub> sec
14. 2% Au / 2% Ir / TiO<sub>2</sub> sec
15. 2% Au / 1% Ir / TiO<sub>2</sub> sec
16. 1% Au / 1% Ir / TiO<sub>2</sub> sec

Nota: En el caso de los catalizadores bimetálicos se utiliza la siguiente nomenclatura: cuando los metales están unidos por un guión, significa que el método de preparación fue coprecipitación y cuando están separados por una diagonal significa que el método fue el depósito precipitación secuencial. Además, se utilizan Sec Secuencial, Cop Coprecipitado.

### 3.2 Caracterización de 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) y espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) y microscópicas como microscopía electrónica de transmisión de alta y baja resolución (HRTEM y TEM respectivamente), además de difracción de rayos X (DRX) y reducción a temperatura programada (TPR) con el fin de relacionar las características de las partículas con la actividad catalítica y la estabilidad del material.

#### Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

Para analizar la composición química de los catalizadores ya tratados térmicamente, se empleó un SEM Marca JEOL Modelo 5900LV con sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS. El SEM operado a un voltaje de 20 kV, en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Facultad de Química de la UNAM a cargo del IQ Iván Puente Lee. La carga de los metales es expresada en gramos de metal por 100 gramos de muestra, por ejemplo, para el Au se tiene que:  $\%p/p = [m_{Au}/(m_{Au}+m_{Ti}+m_{O})]*100$ .

#### Espectroscopía UV Visible.

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 obteniendo el espectro correspondiente.

#### Microscopía 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 equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z del Instituto de Física de la UNAM.

### Difracción de Rayos X (DRX).

Los gráficos de DRX fueron obtenidos en un instrumento BRUKER AXS Modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K $\alpha$ , del Laboratorio de Rayos X en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM a cargo de la M. en C. Leticia Baños López.

### Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Las mediciones de reducción a temperatura programada por H<sub>2</sub> fueron hechas usando un instrumento de adsorción Micromeritics TPD/TPR 2900 equipado con un Detector de Conductividad Térmica TCD. Donde 100 mg de muestra, de catalizador sin tratar térmicamente, fueron colocados en un reactor de cuarzo y pre-tratados con un flujo de 20 mL/min de nitrógeno a temperatura ambiente durante ~15 horas para eliminar algunas impurezas, como agua. Posteriormente, con el mismo fin se hizo pasar una corriente de ~130 mL/min de argón hasta estabilizar la señal del TCD, el experimento de TPR-H<sub>2</sub> se realizó con una corriente de 10%H<sub>2</sub>/Ar con un flujo de ~130 mL/min con una rampa de temperatura de 10°C/min en un rango de temperatura de 25°C a 800°C. Como referencia para la calibración de la señal del TCD se llevó a cabo la reducción de CuO.

### **3.3 Pruebas Catalíticas y Pruebas de Estabilidad.**

Estas pruebas se realizaron en un sistema de reacción en fase gas, el cual es un sistema de micro-reacción (in-situ research, RIG-150) provisto de un micro-reactor de cuarzo de 1.36 cm de diámetro, de flujo continuo y de lecho fijo, donde la muestra seca se depositó en una cama de lana de cuarzo sobre un plato poroso.

Antes de la prueba catalítica, se realizó un tratamiento térmico in-situ para evitar posibles cambios del material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o las de la reacción. Tratamiento en el cual la muestra seca (sin tratar térmicamente) fue depositada en el reactor con un flujo ya sea de aire para la calcinación o de H<sub>2</sub> para la reducción, de 20 mL/min para una muestra de 20 mg en el caso de los catalizadores de Ir y Au y para los catalizadores de plata, de 40 mL/min para una muestra de 40 mg (la cantidad es mayor para poder observar bien la actividad catalítica ya que se sabe que es más baja para la reacción

de oxidación de CO en los catalizadores de plata). Después de programar el equipo, la temperatura comienza a aumentar, hasta la temperatura deseada con una rampa de 2°C/min y manteniéndose en la temperatura final durante 4 horas.

Como se mencionó anteriormente, se utiliza un flujo de gas de 1 mL/min por cada 1 mg de muestra debido a que se ha reportado<sup>[32]</sup> que para una muestra de 150 mg de catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> DPUREa 16 h 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. Por otro lado, para una velocidad de flujo dado (50mL/min), el peso de la muestra Au/TiO<sub>2</sub> DPUREa 2 h fue variada entre 25 y 450 mg. Los resultados mostraron que el tamaño de partícula disminuye y la distribución de tamaños se hace más estrecha cuando el peso de la muestra disminuye. Es por esto que el peso de las muestras fue tan pequeño.

Posteriormente, después de enfriado el catalizador, se empezó la prueba de actividad catalítica, para la cual se pasó un flujo total de 100 mL/min, compuesta por 60 mL/min de N<sub>2</sub>, 20 mL/min de O<sub>2</sub> (5% balance N<sub>2</sub>) y 20 mL/min de CO (5% balance N<sub>2</sub>), esto con el fin de tener una concentración de 1% de CO en la mezcla de reacción. El flujo de CO alimentado fue de 1 mL/min que para una muestra de 20 mg corresponde a un espacio velocidad (S) de alrededor de 76 000 h<sup>-1</sup> y para una muestra de 40 mg a 38 000 h<sup>-1</sup> (Ver Anexo 1). El sistema se llevó a la misma temperatura que la del tratamiento térmico con una rampa de 2°C/min.

A la salida del sistema de reacción, éste se encuentra acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía (agilent technologies 6890 N), el cual inyectó automáticamente una muestra cada 10 min y se tomó la lectura de la temperatura en el mismo tiempo, lo que permitió identificar los compuestos CO y CO<sub>2</sub> a la salida del reactor, cuantificar el grado de reacción y con esto evaluar el funcionamiento del catalizador. La conversión de CO es definida como la cantidad de CO<sub>2</sub> producida dividida por la cantidad total de CO alimentado al catalizador.

A un catalizador inicial se le realizaron varias pruebas de actividad catalítica variando las condiciones del tratamiento térmico, primero a una misma temperatura para dos tipos de tratamiento uno con aire y otro con hidrógeno, ya que se conocía el gas óptimo se probó a una temperatura mayor y a otra menor, la condición óptima de gas y temperatura fue

aplicada a los catalizadores relacionados con el inicial, con el fin de comparar métodos de preparación y cargas teóricas de los metales en el soporte.

Después de encontrar las condiciones óptimas y aplicarlas al resto de los catalizadores se obtuvo el catalizador más activo, uno para los catalizadores bimetálicos de Au-Ir y otro para los de plata, y así poder compararlos con el monometálico de oro.

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 dejado enfriar se les sometió a condiciones de reacción y se mantuvieron a una temperatura cercana a la ambiente  $\sim 24^{\circ}\text{C}$  la cual varió ligeramente debido la exotermicidad de la reacción de oxidación de CO, durante un tiempo largo de 51 horas.

# Capítulo 4

## Resultados y Discusión.

### 4.1 Catalizadores de Plata.

#### 4.1.1 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.

##### 4.1.1.1 Composición Química y DRX.

Para conocer y analizar la composición química de los catalizadores sintetizados ya tratados térmicamente tanto los monometálicos de plata y oro como los bimetálicos de Au-Ag, se realizaron pruebas de EDS, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 4.1 donde se observa el porcentaje de cada metal depositado.

**Tabla 4.1** Porcentaje depositado de Au y Ag en los catalizadores monometálicos y bimetálicos de Au-Ag.

Catalizador	% p/p	
	Au	Ag
4% Au/TiO <sub>2</sub>	4.4	-
4% Ag/TiO <sub>2</sub>	-	4.2
4% Au-Ag / TiO <sub>2</sub> cop	1.5	3.6
4% Au / 4% Ag <sub>sec</sub> / TiO <sub>2</sub> sec	4.1	3.7
4% Ag / 4% Au <sub>sec</sub> / TiO <sub>2</sub> sec	4.3	4

Nota: El porcentaje teórico de Au y Ag fue del 4% p/p  
Cop coprecipitado. Sec secuencial

Algunos valores son ligeramente mayores del valor de carga teórico debido a que con esta técnica se mide la composición sólo en ciertos puntos, los cuales pueden variar significativamente en composición, además la técnica tiene un error del  $\pm 10\%$ .

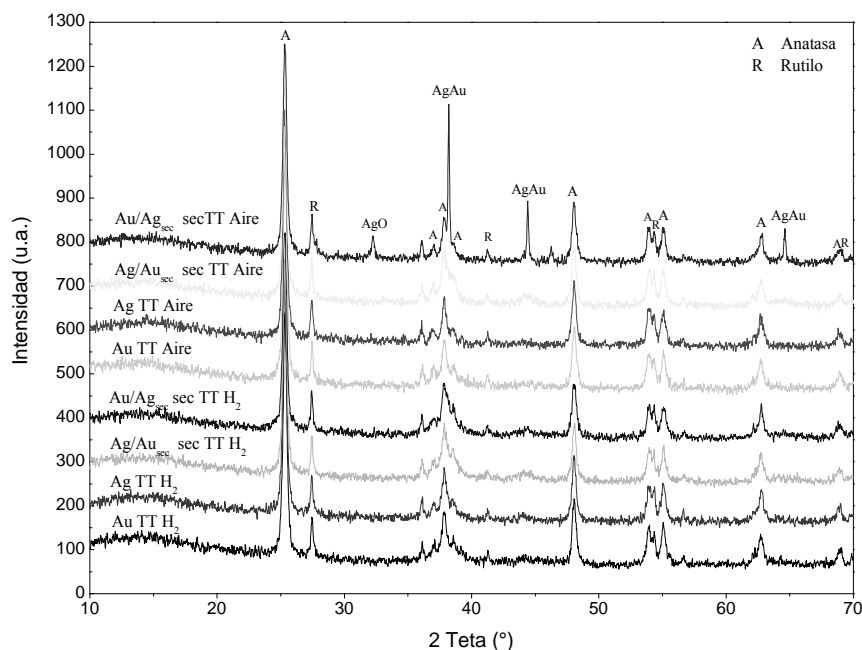
Se comprobó que el método de depósito-precipitación con urea es el método adecuado para el depósito de oro, ya que se observa un porcentaje que indica el depósito completo del metal en el soporte, así mismo el DP NaOH es un método viable para el depósito de plata sobre  $\text{TiO}_2$ .

En el caso de los catalizadores bimetalicos de Au-Ag depositados de forma secuencial, es decir, donde se depositó un metal y posteriormente el otro, se presenta el mismo comportamiento. Para el catalizador donde la plata fue depositada sobre el Au/ $\text{TiO}_2$  seco ( $4\% \text{Ag}/4\% \text{Au}_{\text{sec}}/\text{TiO}_2 \text{ sec}$ ), tanto el oro como la plata se depositaron totalmente. Para el catalizador donde la plata se depósito primero y posteriormente el oro ( $4\% \text{Au}/4\% \text{Ag}_{\text{sec}}/\text{TiO}_2 \text{ sec}$ ), se observa que el oro se depositó totalmente y el valor de plata depositada es muy cercano al valor teórico 4% p/p.

Por otro lado en el caso del catalizador bimetalico coprecipitado ( $4\% \text{Au-Ag}/\text{TiO}_2 \text{ cop}$ ), se observa que el porcentaje de plata es muy cercano al valor teórico, a diferencia del oro que se deposita menos de la mitad de la carga teórica. Esto último es comprensible ya que con el método DP NaOH para el oro se ha comprobado<sup>[27]</sup> que se obtienen cargas muy por debajo de las cargas teóricas, además de que puede haber cierta competencia de los complejos de oro y plata por las especies de superficie del soporte  $\text{TiO}_2$ . En el caso de la plata pudo haberse dado una interacción electrostática entre las especies de superficie a ese valor de pH del  $\text{TiO}_2(\text{TiO}^-)$  y el ión  $\text{Ag}^+$  dejando pocas especies de superficie disponibles para el depósito de los iones de  $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ .

Otra explicación al alto valor de carga de plata es, que la plata pudo haberse precipitado sin interacción con el soporte, debido a la presencia de cloruros (que fueron liberados después de la formación de la especie de oro a ese valor de pH,  $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ , a partir de  $\text{AuCl}_4^-$ ) que precipitan a la plata en forma de  $\text{AgCl} \downarrow$ . Debido a que el hidróxido de plata es más soluble (alrededor de  $14 \cdot 10^{-5}$  mol/litro) que el cloruro de plata (alrededor de  $10^{-5}$  mol/litro) y cuando los iones de plata se adicionan a una solución que contiene una gran concentración de iones cloruro y poca concentración de iones hidróxido, el cloruro de plata se precipita primero, debido a que las concentraciones del ión plata y el ión cloruro exceden el valor de  $K_{\text{ps}} = 10^{-10}$ ; el hidróxido de plata no se forma hasta que la concentración del ión hidróxido aumenta lo suficiente excediendo el valor de  $K_{\text{ps}} = 10^{-7.71}$  del hidróxido de plata.<sup>[77]</sup>

Con el fin de tener una idea de la dispersión de partículas metálicas sobre el soporte se llevó a cabo un estudio por difracción de rayos X (DRX). Las fichas PDF de las especies que pudieron haberse encontrado en las muestras probadas, se presentan en el apéndice.



**Figura 4.1.** Gráfica de DRX de los catalizadores monometálicos de Au y Ag y de los catalizadores bimetalicos de Au-Ag todos soportados sobre  $\text{TiO}_2$ , después de la calcinación o reducción.

La Figura 4.1 muestra la gráfica de DRX de los catalizadores monometálicos de oro y plata ( $4\% \text{Au}/\text{TiO}_2$  y  $4\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$ ) como los bimetalicos depositados de forma secuencial ( $4\% \text{Au}/4\% \text{Ag}_{\text{sec}}/\text{TiO}_2 \text{ sec}$  y  $4\% \text{Ag}/4\% \text{Au}_{\text{sec}}/\text{TiO}_2 \text{ sec}$ ), tratados térmicamente en hidrógeno o en aire a  $400^\circ \text{C}$ , excepto el catalizador de  $4\% \text{Au}/\text{TiO}_2$  que fue calcinado a  $200^\circ \text{C}$ . En todos los casos sólo se observan los picos correspondientes a las fases cristalograficas del óxido de titanio, la anatasa y el rutilo, a excepción del catalizador  $4\% \text{Au}/4\% \text{Ag}_{\text{sec}}/\text{TiO}_2 \text{ sec}$  calcinado a  $400^\circ \text{C}$ , en la cual se observan tanto un pico correspondiente al AgO (óxido de plata (II)) posicionado a  $2\theta = 32.262^\circ$ , como tres picos posicionados a  $2\theta = 38.197^\circ$ ,  $44.426^\circ$ ,  $64.621^\circ$ . Debido a que la plata tiene la misma estructura y la misma constante de red que el oro<sup>[59]</sup> (0.409 nm contra 0.408 nm) tienen la misma señal DRX, y no se puede distinguir la señal de aleación oro-plata de la de alguna de las fases monometálicas, es decir, oro o plata.

De los datos de anchura del pico a la mitad de la altura máxima (B) y de la posición del pico ( $\theta$ ), para cada pico y con la ecuación de Scherrer que se mencionó en la introducción, se estimó que el tamaño promedio de partícula del AgO es de 46.1 nm y el correspondiente de Au-Ag utilizando los datos de los picos más pronunciados, es de 85.71 nm y de 81 nm respectivamente. (Ver Anexo 2)

Para el resto de los catalizadores, se deduce que dado que no se obtuvo ningún pico correspondiente a Au-Ag o alguno de los metales individuales, hay una buena dispersión de las partículas y por tanto el tamaño de éstas es muy pequeño, por lo que no es posible detectarlo por DRX.

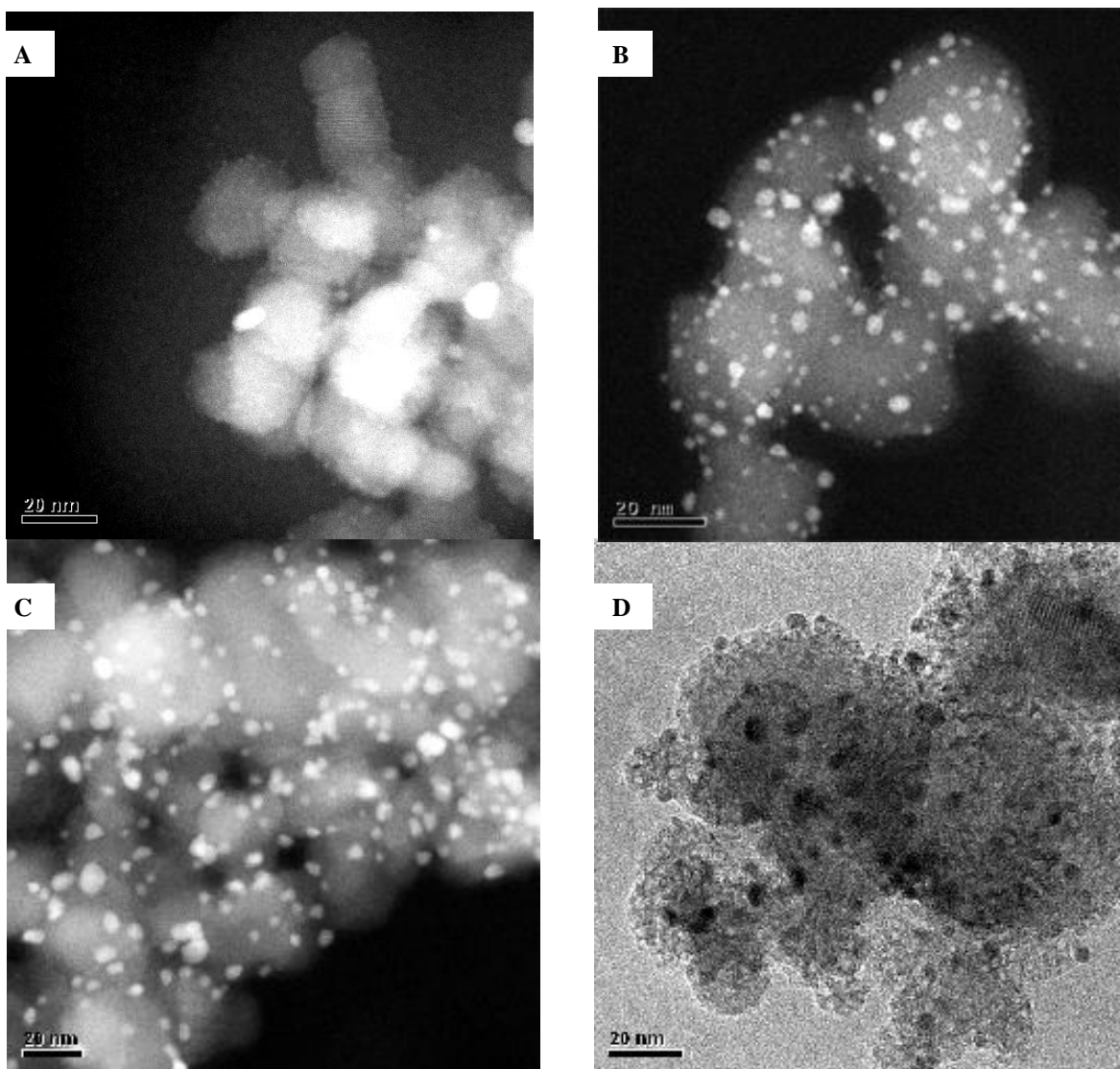
#### **4.1.1.2 Caracterización por TEM.**

Como se mencionó anteriormente, para la oxidación de CO catalizada por nanopartículas de oro puro, el tamaño de las nanopartículas de oro 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 el catalizador monometálico de plata 4%Ag/TiO<sub>2</sub> y para los catalizadores bimetálicos tanto el coprecipitado 4%Au-Ag/TiO<sub>2</sub> reducido a 300°C como el secuencial 4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> reducido a 400°C. Las imágenes se muestran en la Figura 4.2, y los histogramas del tamaño de partícula se presentan en la Figura 4.3.

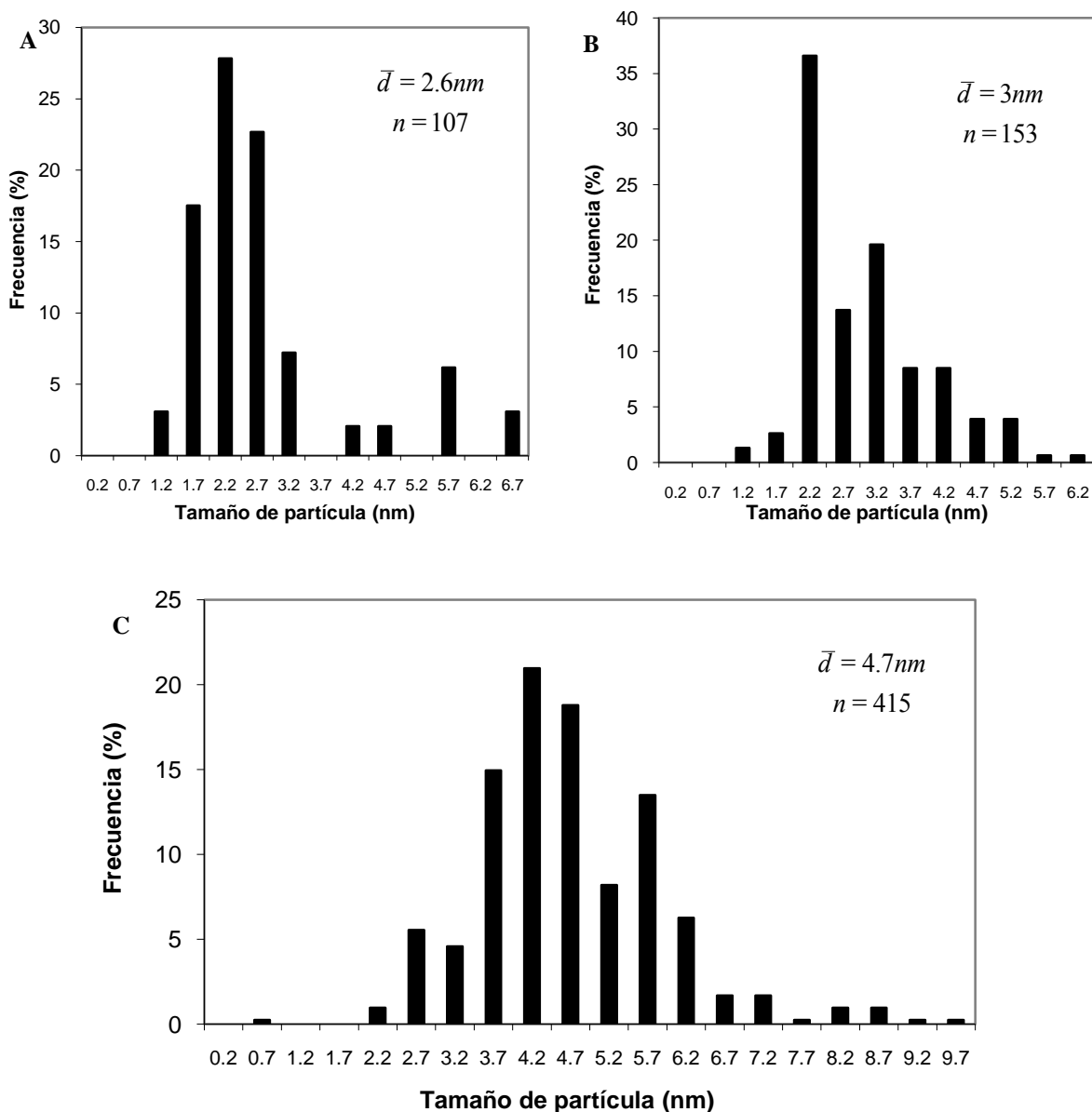
La Figura 4.2A muestra una imagen en contraste Z del catalizador monometálico de plata 4%Ag/TiO<sub>2</sub> reducido a 400°C, en la cual se observan partículas muy pequeñas y bien dispersadas sobre el soporte TiO<sub>2</sub>, aunque también se observa la presencia de algunas partículas muy grandes. Del histograma para este catalizador (Figura 4.3A) se observa que la distribución de tamaños va desde 1.2 nm hasta 6.7 nm, aunque también, se observó la presencia de algunas partículas de hasta 10.7 nm. El tamaño promedio de partícula es de 2.6 nm.

Para el catalizador coprecipitado 4%Au-Ag/TiO<sub>2</sub> cop reducido a 300°C (Figura 4.2B), del análisis elemental se sabe que la muestra contiene oro y plata, y se observa que las partículas tanto de oro como de plata se encuentran bien dispersadas sobre el dióxido de titanio. Aunque no se logra diferenciar claramente las partículas de oro de las de plata, se

puede tener una idea, aunque un poco subjetiva, gracias a la técnica contraste Z en donde la señal es proporcional al número atómico de los elementos en la muestra, por tanto las zonas más brillantes pudieran corresponder al elemento más pesado de los presentes en la muestra que es el oro y el resto a las partículas de plata.



**Figura 4.2** Imágenes de contraste Z del (A) catalizador monometálico 4%Ag/TiO<sub>2</sub> reducido a 400°C; y de los catalizadores bimetalicos Au-Ag: (B) 4%Au-Ag/TiO<sub>2</sub> coprecipitado reducido a 300°C; (C) 4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> secuencial reducido a 400°C; (D) Imagen HRTEM del catalizador 4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> secuencial reducido a 400°C.



$d$  = diámetro de partícula.  
 $n$  = número de partículas contadas.

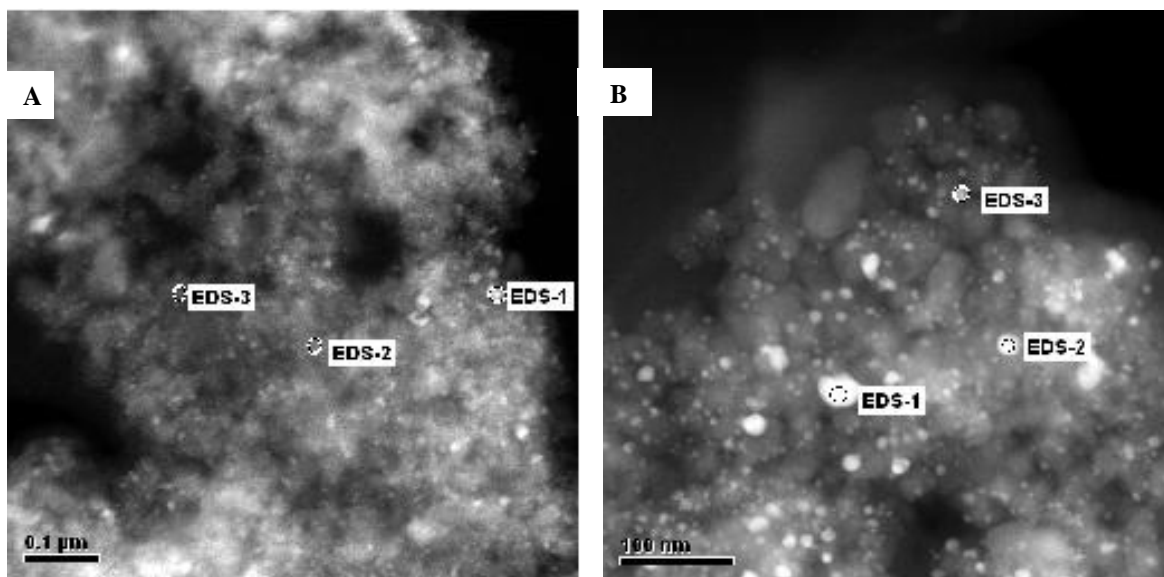
**Figura 4.3** Histogramas de tamaño de partícula del (A) catalizador monometálico 4%Ag/TiO<sub>2</sub> reducido a 400°C, y de los catalizadores bimetalicos Au-Ag: (B) 4%Au-Ag/TiO<sub>2</sub> coprecipitado reducido a 300°C; (C) 4%Au/Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> secuencial reducido a 400°C.

De acuerdo con el histograma para el catalizador analizado (Figura 4.3B), la distribución del tamaño de partícula va desde 1.2 hasta 6.2 nm, es una distribución bimodal centrada en 2.2 y 3.2, estando el tamaño promedio de partícula centrado en 3 nm.

Para el catalizador secuencial 4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> reducido a 400°C (Figura 4.2C y Figura 4.2D), se observa la presencia de partículas pequeñas pero también de partículas significativamente grandes, todas ellas de oro y plata ya que se comprobó su presencia con el análisis elemental, y se puede suponer gracias a la técnica contraste Z que las partículas con más brillo son de oro y las de menor brillo son de plata. Además se observa que las partículas tanto de oro como de plata se encuentran bien dispersadas sobre el dióxido de titanio.

En el histograma para este catalizador (Figura 4.3C) se observa que la distribución del tamaño de partícula va desde 0.7 hasta 9.7 nm, estando el tamaño promedio de partícula centrado en 4.7 nm. Consistente con los resultados de DRX para los catalizadores bimetalicos de Au-Ag el tamaño de partícula es pequeño lo cual es favorable para la reacción de oxidación de CO.

Además con el fin de comprobar la formación de una aleación Au-Ag en los catalizadores bimetalicos secuenciales de Au-Ag (4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec y 4%Ag/4%Au<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec), se llevó a cabo un análisis elemental (EDS) de imágenes de contraste Z de la muestras reducidas a 400°C, específicamente se llevó a cabo el análisis de partículas con diferentes tamaños (Figura 4.4).



**Figura 4.4** Imágenes de contraste Z de los catalizadores bimetalicos Au-Ag: (A) 4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec reducido a 400°C; (B) 4%Ag/4%Au<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec reducido a 400°C.

El porcentaje en peso de Au y Ag, de las partículas analizadas por EDS se muestran en la Tabla 4.2 y la Tabla 4.3.

**Tabla 4.2** Porcentaje en peso de Au y Ag de las partículas analizadas por EDS, en la imagen de contraste Z para el catalizador bimetalico 4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec reducido a 400°C.

Partícula	% p/p	
	Au	Ag
EDS-1	26.42	20.08
EDS-2	3.22	2.44
EDS-3	4.51	1.61

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

**Tabla 4.3** Porcentaje en peso de Au y Ag de las partículas analizadas por EDS, en la imagen de contraste Z para el catalizador bimetalico 4%Ag/4%Au<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec reducido a 400°C.

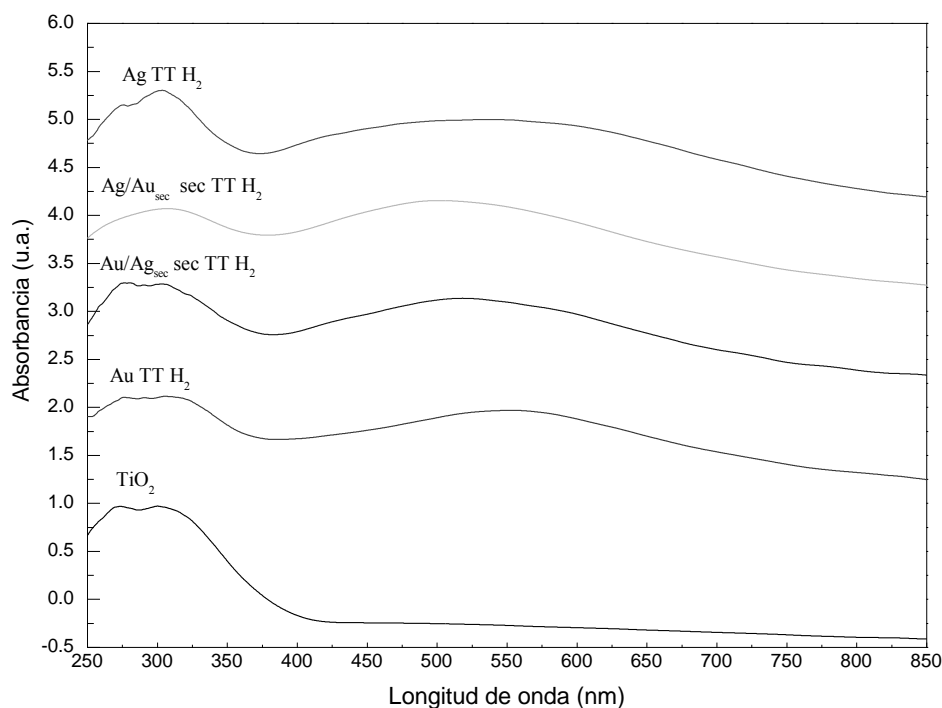
Partícula	% p/p	
	Au	Ag
EDS-1	22.42	20.94
EDS-2	17.57	7.42
EDS-3	0.16	0.12

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

De acuerdo con las figuras y tablas anteriores, se encontró que además de titanio y oxígeno, la mayoría de las partículas analizadas contienen la misma cantidad tanto de oro y como de plata, lo cual es una evidencia de la formación de una partícula bimetalica Au-Ag, que en este caso al ser metales tan parecidos (Au y Ag) se puede pensar en la formación de una aleación. Para el resto de las partículas analizadas, es decir, para las cuales la cantidad de oro y plata es muy diferente, se encontró que siempre la cantidad de oro es mayor a la cantidad de plata.

#### 4.1.1.3 Espectros de Absorción UV-Visible.

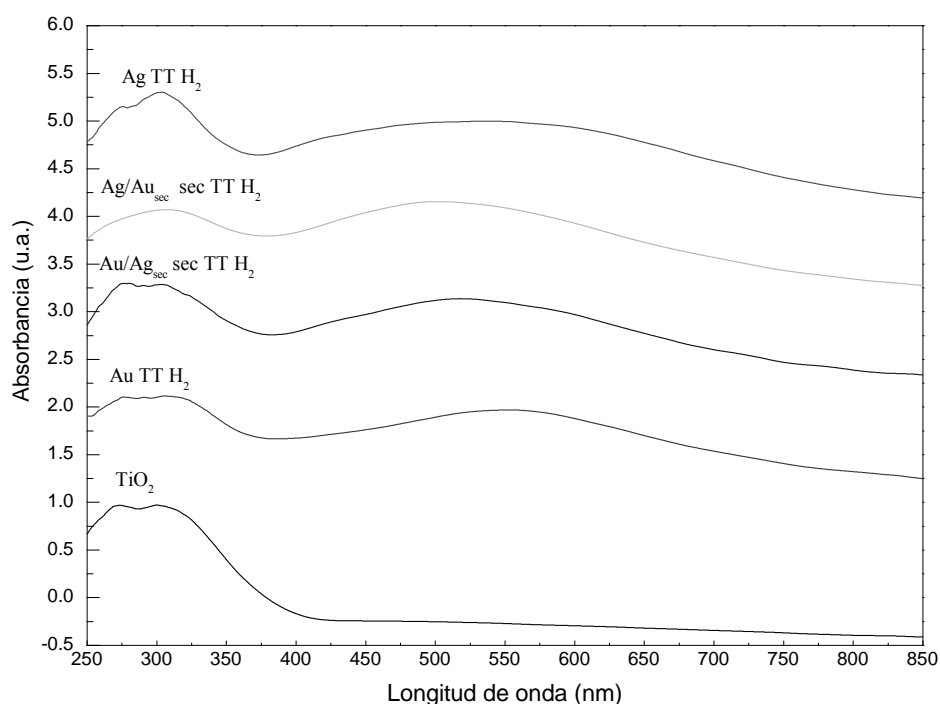
Con el fin de detectar la presencia de partículas metálicas de Au y Ag de manera cualitativa se realizaron pruebas de absorción luminosa de UV-visible. Las pruebas consistieron en irradiar los catalizadores monometálicos de Au y Ag y los bimetálicos de Au-Ag con un haz luminoso en el rango de ultravioleta visible (250-850 nm), registrando la absorbancia para graficar los diferentes espectros de absorción obtenidos. El Au y la Ag metálicos, así como la aleación Au-Ag, muestran picos de absorción de UV-visible característicos de la resonancia del plasmón de superficie. La Figura 4.5 muestra los espectros de UV-visible obtenidos tanto para los catalizadores bimetálicos de Au-Ag depositados secuencialmente como para el monometálico de Ag y de Au todos soportados sobre  $\text{TiO}_2$ , después de haber sido reducidos a 400 °C.



**Figura 4.5** Espectros de UV-Vis de los catalizadores monometálicos y bimetálicos de Au-Ag depositados de forma secuencial, todos soportados sobre  $\text{TiO}_2$ , después de haber sido reducidos a 400 °C.

Además del pico de absorción correspondiente al soporte  $\text{TiO}_2$ , para los catalizadores monometálicos de Au/ $\text{TiO}_2$  y Ag/ $\text{TiO}_2$ , se observaron bandas de absorción con máximo en

558 nm y 532 nm respectivamente. Para el oro, este valor es consistente con lo reportado en la literatura,<sup>[78]</sup> entre 550 y 560 nm, en el caso del catalizador de Ag monometálico, el pico de absorción es muy amplio y por lo tanto resulta un poco dudoso el valor de longitud de onda máxima encontrado, además de que es muy diferente del valor reportado<sup>[59]</sup>, alrededor de 433 nm. Por otro lado, los dos catalizadores bimetalicos secuenciales de Au-Ag muestran picos de absorción menores que las bandas de absorción del Au puro y la Ag pura, y se observa un sólo pico de absorción, lo cual es indicación de formación de una aleación de Au-Ag.



**Figura 4.6** Espectros de UV-Vis correspondientes a los catalizadores monometálicos de Au y Ag como a los catalizadores bimetalicos secuenciales de plata todos soportados sobre  $\text{TiO}_2$ , después de haber sido calcinados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  a excepción del oro que fue calcinado a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

La Figura 4.6 muestra los espectros de UV-Visible obtenidos tanto para los catalizadores bimetalicos de Au-Ag depositados secuencialmente como para el monometálico de Ag y de Au todos soportados sobre  $\text{TiO}_2$ , después de haber sido calcinados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  a excepción del oro que fue calcinado a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Además de observarse el pico de absorción del soporte  $\text{TiO}_2$ , en el caso del catalizador monometálico de plata sólo se observa un pico de absorción

muy extendido entre 400 y 600 nm, el cual puede deberse al efecto de la plata que en este caso se encuentra como  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Entonces al no haber plasmón de superficie no hay presencia de algún elemento en estado metálico debido a que el plasmón es sólo para las sustancias que pasan a estado metálico. Para el oro monometálico, se observa un pico de absorción en 553 nm lo cual es consistente con los valores reportados.<sup>[70]</sup>

Para los catalizadores bimetálicos secuenciales de Au-Ag se observa un sólo pico de absorción, el cual muy probablemente es debido a la contribución del oro metálico. En el catalizador donde se depositó primero el oro y sobre el material seco se depositó la plata, se tiene un pico de absorción mucho más amplio y con un máximo en 600 nm.

#### 4.1.1.4 Reducción a Temperatura Programada.

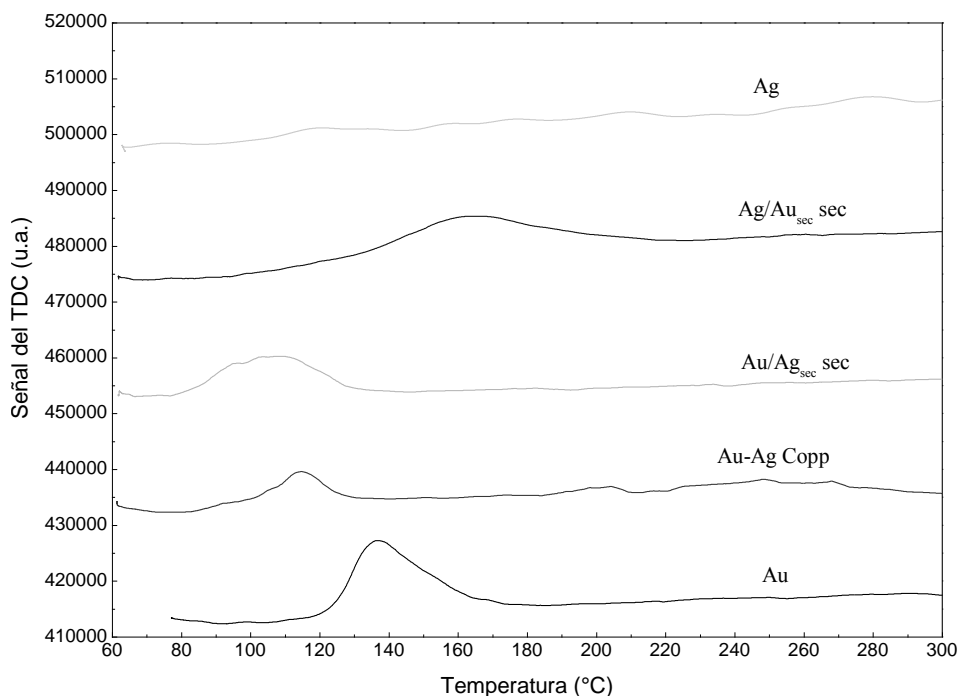
Una forma de conocer la temperatura exacta a cual una partícula metálica se reduce es la reducción a temperatura programada. En este caso se analizaron las muestras secas, de Ag pura y Au puro así como las de Au-Ag tanto coprecipitados como depositados de forma secuencial todas sobre  $\text{TiO}_2$  (Figura 4.7).

La especie de oro que se encuentra en los catalizadores antes del tratamiento térmico es  $\text{Au}^{3+}$ <sup>[28]</sup>. El máximo del pico de reducción para el catalizador monometálico de oro (4%Au/ $\text{TiO}_2$ ) está alrededor de 136°C y corresponde a la reducción de  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$ . Un pico de reducción a baja temperatura como éste ha sido observado para muestras de Au/ $\text{TiO}_2$ ,<sup>[78-80]</sup> y asignado a la reducción de especies de oxígeno en las nanopartículas de oro y eventualmente a la reducción de  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  de los sitios en la interfase con las partículas de oro.<sup>[81,78,82]</sup>

Para la plata monometálica no se observa ningún pico de reducción esto debido tal vez a que la reducción ocurre a una temperatura menor de la temperatura inicial del experimento, aunque se ha reportado la reducción de Ag/ $\text{TiO}_2$  a una temperatura de 100°C.<sup>[83]</sup>

En el caso de los catalizadores bimetálicos se observa que tienen picos de reducción menores que el correspondiente al oro monometálico, sólo en el caso del catalizador depositado de forma secuencial donde se depositó el oro y sobre el material seco la plata, se caracteriza por tener un pico de reducción a temperatura mayor que el resto de los catalizadores y además por tener el consumo de hidrógeno mayor, de acuerdo con la Tabla

4.4 (Ver Anexo 3). Además se observa que para los catalizadores bimetalicos el pico es mucho más amplio y la señal del TCD comienza a aumentar más lentamente que para el catalizador de oro monometálico, lo cual se puede deber a la presencia de una partícula bimetalica. Además en todos los perfiles para los catalizadores bimetalicos se observa sólo un pico de reducción lo que supone la formación de una partícula bimetalica.



**Figura 4.7** Gráficas de TPR para los catalizadores monometálicos y bimetalicos de Au-Ag todos soportados sobre  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 4.4** Consumo de  $\text{H}_2$  en los experimentos de TPR para los catalizadores monometálicos y bimetalicos de Au-Ag ( $T_{\text{max}}$ : temperatura del máximo del pico de TPR, °C).

Catalizador	Consumo de $\text{H}_2$ (mol)	$T_{\text{max}}$ (°C)
4% Ag/ $\text{TiO}_2$	-	-
4% Ag / 4% Au <sub>sec</sub> / $\text{TiO}_2$ sec	$3.4 \cdot 10^{-4}$	164
4% Au / 4% Ag <sub>sec</sub> / $\text{TiO}_2$ sec	$2.2 \cdot 10^{-4}$	108
4% Au-Ag / $\text{TiO}_2$ cop	$1.8 \cdot 10^{-4}$	144
4% Au/ $\text{TiO}_2$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	136

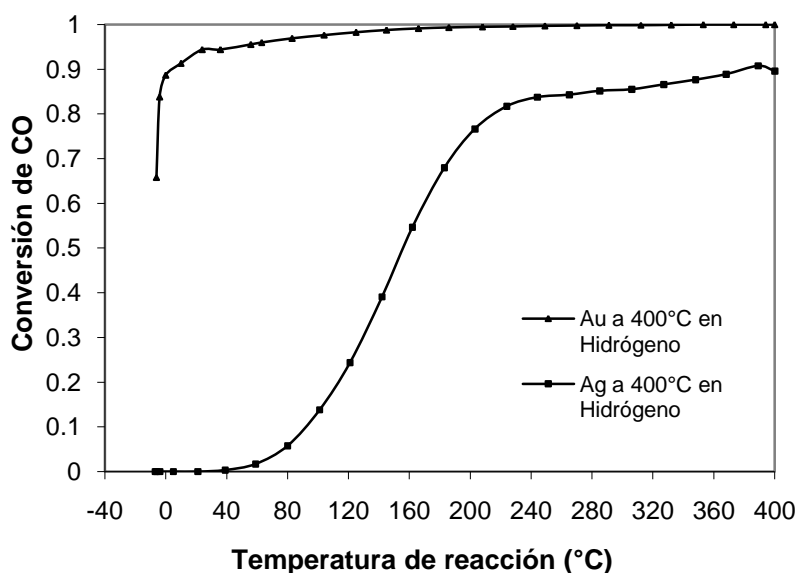
Sec secuencial

Cop coprecipitado

#### 4.1.2 Comportamiento Catalítico en la Oxidación de CO.

Con los resultados de CO alimentado y CO residual obtenidos para la reacción de oxidación de CO, se calculó la conversión de CO a CO<sub>2</sub> a las diferentes temperaturas, se trazaron gráficas conversión de CO vs temperatura de reacción (°C) con el fin de observar el funcionamiento del catalizador a medida que aumentó la temperatura de reacción.

La Figura 4.8 muestra la conversión de CO contra temperatura de reacción (°C) para los catalizadores monometálicos de oro y plata tratados térmicamente a 400°C en H<sub>2</sub>. En esta figura se observa que la actividad aumenta continuamente al aumentar la temperatura, lo cual concuerda con un estudio previo.<sup>[75]</sup> Además se observa que la actividad de la nanopartícula de Au es mucho más alta que la correspondiente a la de Ag. Ya que el 50% de conversión con el catalizador de plata se alcanza a 162°C y con el catalizador de oro por abajo de -6°C.

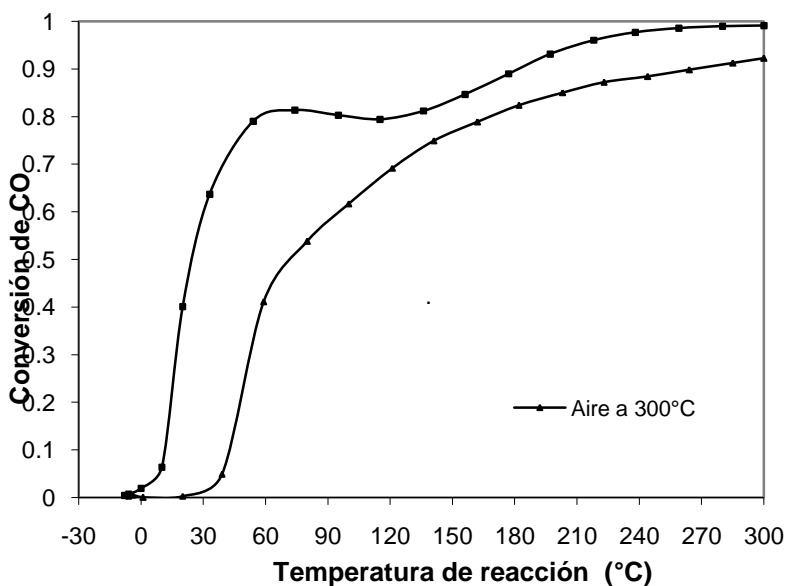


**Figura 4.8** Conversión de CO contra temperatura de reacción para los catalizadores monometálicos 4% Ag/TiO<sub>2</sub> y 4% Au/TiO<sub>2</sub> con tratamiento térmico en hidrógeno a 400°C.

La temperatura de tratamiento térmico para estos dos catalizadores fue de 400°C, debido a que estas pruebas catalíticas se realizaron ya que se conocían las condiciones óptimas de temperatura y gas de tratamiento térmico. El procedimiento con el cual se encontraron estas

condiciones, tanto de naturaleza del gas como de temperatura del tratamiento térmico, se describe a continuación.

Las pruebas de actividad catalítica se iniciaron con el catalizador bimetalico 4%Ag/4%Au<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec, debido a que se tiene como referencia<sup>[75]</sup> que este catalizador resultó ser el más activo después de una serie de variaciones al método de depósito de los metales. Estas variaciones fueron: Tratamiento térmico al material antes del depósito del segundo metal y posteriormente al material final, el depósito del segundo metal en el material seco o húmedo, etc. La prueba de actividad para el catalizador 4%Ag/4%Au<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec consistió en un tratamiento térmico en aire a 300°C<sup>[75]</sup> y a la misma temperatura en hidrógeno (Figura 4.9).



**Figura 4.9** Conversión de CO contra temperatura de reacción para el catalizador 4%Ag/4%Au<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec con diferentes gases de tratamiento térmico, ambos a 300°C.

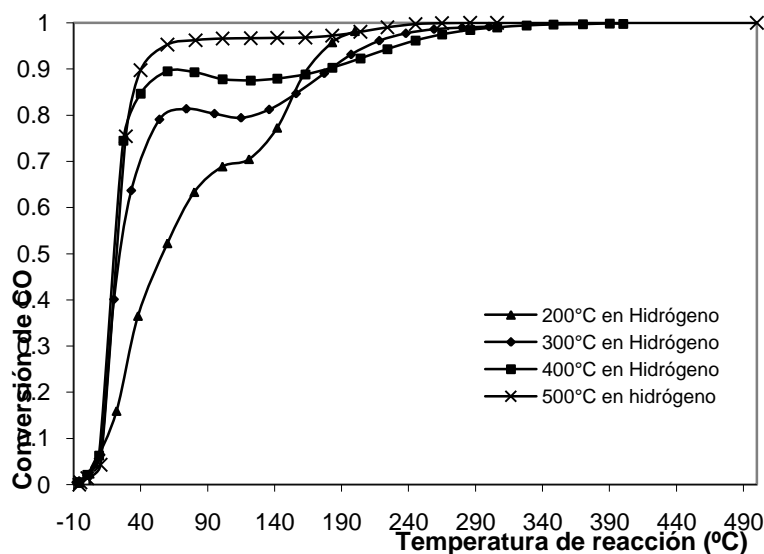
De acuerdo con la Figura 4.9 para el catalizador bimetalico 4%Ag/4%Au<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec depositado de forma secuencial, la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO fue mayor con un tratamiento térmico de hidrógeno, es decir, reducción, en el cual primero la actividad aumenta con el aumento de la temperatura en un rango de temperatura bajo (hasta 70°C), después disminuye con el aumento de temperatura en el rango de 70-115°C. Cuando la temperatura de reacción sigue aumentando de 115°C a 300°C, la actividad nuevamente se incrementa como en el catalizador monometálico de plata. Tal inclinación

de la curva de actividad contra temperatura de reacción sugiere que hay una diferencia en el mecanismo de reacción entre el catalizador monometálico y el bimetálico. Ésta misma inclinación de la curva ya ha sido reportada<sup>[59]</sup> para catalizadores bimetálicos de Au-Ag reducidos, aunque en un soporte diferente al utilizado en este caso.

Para el catalizador tratado térmicamente en una atmósfera de aire (calcinado), la actividad aumenta en función de la temperatura de reacción sin observarse alguna inclinación de la curva como en el catalizador reducido. Además se observa que la actividad es menor a la actividad del catalizador reducido, lo cual es debido al hecho de que al ser calcinado, hay formación de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y no de la aleación metálica Ag-Au, y como se ha visto la especie de plata que presenta actividad en la reacción de oxidación de CO es la plata metálica.<sup>[60]</sup>

Después de tener el gas óptimo para el tratamiento térmico del catalizador bimetálico 4%Ag/4%Au<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec se realizaron pruebas con tratamiento térmico en hidrógeno a diferentes temperaturas con el fin de obtener la temperatura óptima de tratamiento térmico.

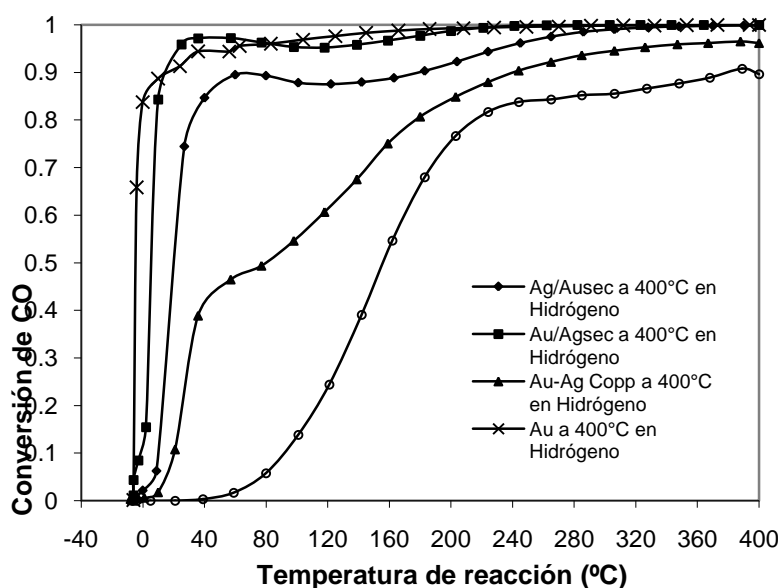
En la Figura 4.10 se observa que para el catalizador 4%Ag/4%Au<sub>sec</sub> sec con tratamiento térmico en hidrógeno a diferentes temperaturas. Para todos los casos, a medida que aumenta la temperatura de reducción aumenta la actividad, manteniéndose la misma tendencia para las cuatro temperaturas. El aumento de actividad puede deberse a que a medida que aumenta la temperatura del tratamiento aumenta la cantidad de partículas oro-plata que catalizan la reacción.



**Figura 4.10** Conversión de CO contra temperatura de reacción para el catalizador 4%Ag/4%Au<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec con tratamiento térmico bajo hidrógeno a diferentes temperaturas.

A pesar de que la temperatura óptima (la temperatura a la cual fue más activo el catalizador) fue 500°C, el resto de las pruebas catalíticas no se realizaron a esta temperatura ya que hasta el momento de realizarlas la temperatura óptima era 400°C. Por lo tanto, esta temperatura y una atmósfera de hidrógeno en el tratamiento térmico, se les considera como las condiciones óptimas.

Una vez que se conocían las condiciones óptimas tanto de temperatura como del tipo de gas del tratamiento térmico se realizaron pruebas de actividad catalítica a estas condiciones para el resto de los catalizadores bimetalicos de Au-Ag. En la Figura 4.11 se compara la actividad en función de la temperatura de los catalizadores monometalicos de Au y Ag y bimetalicos de Au-Ag.



**Figura 4.11** Conversión de CO contra temperatura de reacción para los catalizadores monometalicos de Au y Ag y bimetalicos de Au-Ag. Todos soportados en  $\text{TiO}_2$  con tratamiento térmico bajo hidrógeno a 400°C.

En esta figura puede observarse que en un rango de temperatura baja de -6 a 24°C el catalizador monometalico de oro resultó ser el más activo, a temperaturas mayores a 24°C el catalizador más activo fue el bimetalico preparado de forma secuencial, donde se depositó primero la plata y sobre el material seco se depositó el oro (4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec), seguido del catalizador donde se depositó primero el oro y sobre el material seco la plata (4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec), este resultado difiere con un estudio reportado

previamente<sup>[71]</sup> y por el cual, como se había comentado anteriormente, el estudio se inició con el catalizador Ag/Au<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec. Por otro lado, el catalizador bimetalico coprecipitado (4%Au-Ag/TiO<sub>2</sub> cop) fue el menos activo de los catalizadores bimetalicos y por último el catalizador menos activo fue el correspondiente a la plata monometalica (4%Ag/TiO<sub>2</sub>).

En el caso de los catalizadores sintetizados de forma secuencial, como se comprobó, hay presencia de partículas de aleación Au-Ag. Además de este tipo de partículas también se comprobó que existen partículas con mayor cantidad de oro y de acuerdo con los resultados de UV visible y TPR, se deduce que la estructura más parecida al catalizador monometalico de oro o donde la superficie de oro quedó más expuesta fue para el catalizador 4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec. Entonces basados en el hecho de que las nanopartículas de oro soportadas son más activas que las de plata soportadas, al haber sido depositado el oro después de haber sido depositada la plata, queda más accesible la superficie de oro lo que le da mayor actividad al catalizador.

Además, este comportamiento catalítico confirma la formación de partículas de aleación Au-Ag con las cuales seguramente existe un efecto sinérgico, ya que a pesar de que para el catalizador coprecipitado 4%Au-Ag/TiO<sub>2</sub> cop se obtuvo un tamaño de partícula menor que para el catalizador secuencial 4%Au/Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec, del orden de 3.0 nm contra 4.7 nm, la actividad fue mayor para el catalizador bimetalico secuencial. Lo cual también supone que el tamaño no es el factor más importante para la oxidación de CO.

El catalizador Au-Ag coprecipitado fue el menos activo de los catalizadores bimetalicos de Au-Ag, de acuerdo con los resultados de EDS este catalizador presenta un contenido de oro depositado (1.5% p/p de oro, 3.6% p/p de plata) más bajo que el resto de los catalizadores bimetalicos, lo cual basados en el hecho de que las nanopartículas de oro muestran mayor actividad que las nanopartículas de plata, la baja actividad catalítica queda justificada con la baja cantidad de oro depositado sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>. Pero este contenido de oro depositado lo hace más activo aún que el catalizador monometalico de plata.

## 4.2 Catalizadores de Iridio.

### 4.2.1 Caracterización de Catalizadores.

#### 4.2.1.1 Composición Química y DRX.

Los resultados obtenidos de las pruebas de EDS tanto para los catalizadores monometálicos de Au e Ir como para los bimetálicos de Au-Ir, son presentados en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5** Porcentaje de Ir y Au depositado en los catalizadores monometálicos de Au e Ir y en los catalizadores bimetálicos de Au-Ir.

Catalizador	%p/p teórico		%p/p experimental	
	Au	Ir	Au	Ir
4% Ir/TiO <sub>2</sub> DP Urea	-	4	-	4
4% Ir/TiO <sub>2</sub> DP NaOH	-	4	-	4.3
4% Au-Ir / TiO <sub>2</sub> cop DP Urea	4	4	1.6	3.5
4% Au-Ir / TiO <sub>2</sub> cop DP NaOH 2 h	4	4	3.1	2.6
4% Au-Ir / TiO <sub>2</sub> cop DP NaOH 16 h	4	4	3.9	3.8
4% Au / 4% Ir / TiO <sub>2</sub> sec DP Urea	4	4	4.4	3.6
4% Au / 4% Ir / TiO <sub>2</sub> sec DP NaOH	4	4	2	4.2
1% Au / 4% Ir / TiO <sub>2</sub> sec	1	4	1	3.8
2% Au / 2% Ir / TiO <sub>2</sub> sec	2	2	2	2.2
2% Au / 1% Ir / TiO <sub>2</sub> sec	2	1	1.95	1
1% Au / 1% Ir / TiO <sub>2</sub> sec	1	1	0.83	0.81

Sec secuencial

Cop coprecipitado

Nota: En los últimos cuatro catalizadores el depósito de Ir fue por DP NaOH y el de Au fue por DP Urea, para el resto de los catalizadores bimetálicos el método mencionado al final del nombre, fue el utilizado para el depósito de los dos metales.

Al igual que para los catalizadores de plata, se observan algunos valores ligeramente mayores del valor teórico de metal depositado, esto debido a que la técnica tiene un margen de error de  $\pm 10\%$ . También se observa que en los catalizadores monometálicos de iridio se deposita una cantidad de iridio igual a la cantidad teórica tanto con el método DP NaOH como con DP Urea. A diferencia de lo que se ha reportado previamente:<sup>[76]</sup> que con el método DP NaOH se deposita una cantidad de Ir igual a la carga teórica y mayor a la cantidad que se deposita por DP Urea.

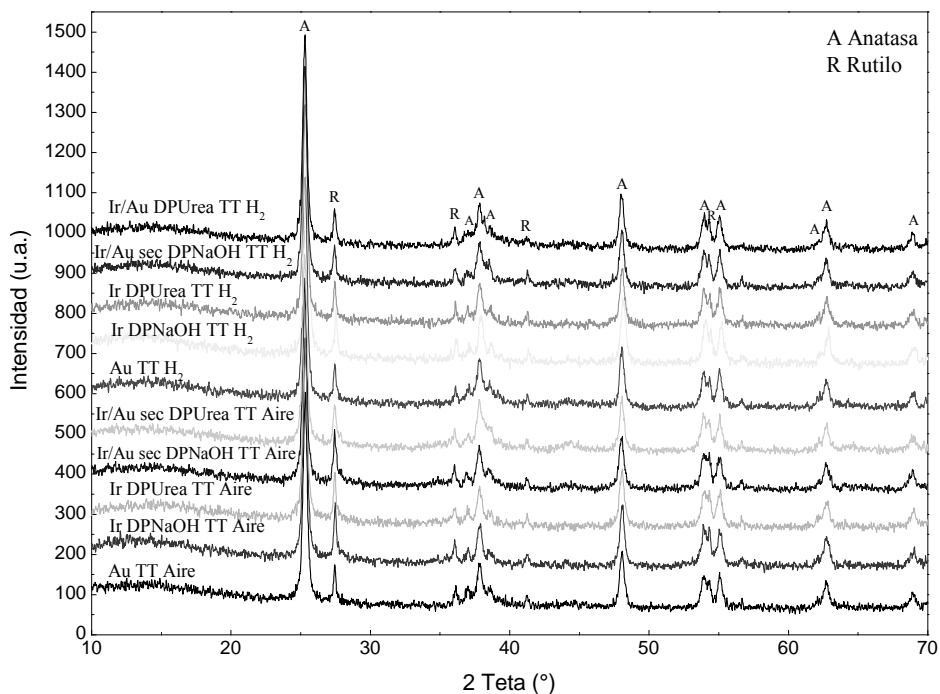
Para los catalizadores bimetalicos coprecipitados vía NaOH con diferentes tiempos de reacción, se tiene que la mayor carga de Au e Ir es la perteneciente al catalizador sintetizado con el mayor tiempo de reacción, 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DPNaOH 16 h. Lo cual es lógico ya que al haber mayor tiempo de reacción y maduración, el proceso puede llegar al equilibrio, y así depositarse una mayor cantidad de los metales sobre el soporte. El catalizador preparado por coprecipitación vía urea, 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DPurea, presenta una menor carga de oro, muy por debajo de las correspondientes a los catalizadores coprecipitados sintetizados vía NaOH y una carga de iridio cercana a la teórica.

En el caso de los catalizadores bimetalicos de Au-Ir preparados de forma secuencial con una carga teórica de 4% p/p, se observa que el porcentaje de iridio depositado es muy cercano al valor teórico, indicando que los dos métodos tanto DP NaOH como DP Urea son adecuados para depositar el iridio. A diferencia del porcentaje de oro, el cual es mayor en el catalizador sintetizado vía urea, 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea, lo cual concuerda con el resultado obtenido para el catalizador monometálico de Au.

Por otra parte, en los catalizadores bimetalicos secuenciales con diferentes cargas teóricas se obtuvo que los valores experimentales de carga del metal, fueron muy cercanos a los teóricos. Estos resultados comprueban lo mencionado anteriormente, y por lo tanto se puede concluir que el DP Urea es el método más adecuado para depositar una mayor carga de oro y el DP NaOH es un método conveniente para depositar una carga de iridio muy parecida a la teórica, aunque como se había mencionado también se puede lograr este resultado utilizando el DP Urea. Una excepción para los catalizadores con diferentes cargas teóricas, es el caso de 1% p/p para ambos metales (1%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec) en el cual el porcentaje de Au e Ir estuvo ligeramente por debajo del valor teórico, esto debido tal vez a problemas en la experimentación ya que al ser un valor de carga tan bajo, el volumen de solución fue muy pequeño, el manejo de la suspensión dispersora se dificultó y hubo mayor probabilidad de pérdida de material en el transcurso de los lavados del mismo.

La Figura 4.12 muestra la gráfica de DRX de los catalizadores de iridio tanto los monometálicos (4%Ir/TiO<sub>2</sub> DPNaOH y 4%Ir/TiO<sub>2</sub> DPurea) como los bimetalicos depositados de forma secuencial con una carga teórica del 4% p/p (4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DPNaOH y 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DPurea), y el catalizador monometálico de oro (4%Au/TiO<sub>2</sub>). En el caso de los catalizadores monometálicos de iridio y oro después de

haber sido reducidos a 400 °C y otra parte calcinada a la misma temperatura a excepción del oro que se calcinó a 200°C. Y los catalizadores bimetalicos después de haber sido reducidos a 200°C y calcinados a la misma temperatura. Las fichas PDF de las especies que pudieron haberse encontrado en las muestras, se presentan en el apéndice.



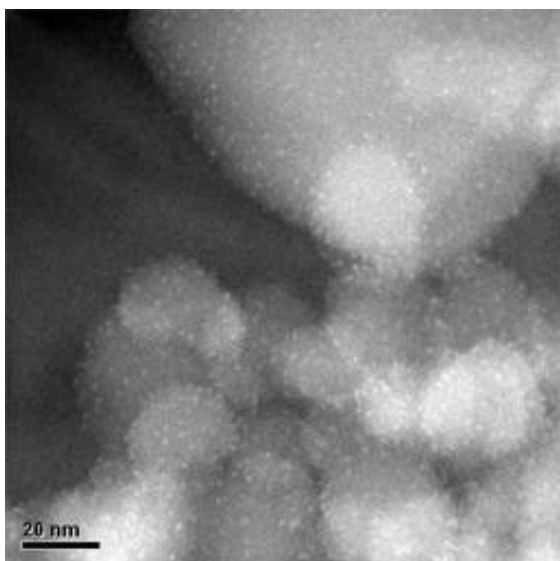
**Figura 4.12** Gráfica de DRX del catalizador de Au y los catalizadores de Ir todos soportados sobre TiO<sub>2</sub>, después de la calcinación y reducción.

Para todas las muestras se observan los picos correspondientes a las fases cristalográficas del óxido de titanio, la anatasa y el rutilo, y no se obtuvo algún pico correspondiente a alguna especie de Au o de Ir por lo que se concluye que hay una buena dispersión de las partículas y por lo tanto el tamaño de las partículas es tan pequeño que no es posible detectarlo por DRX.

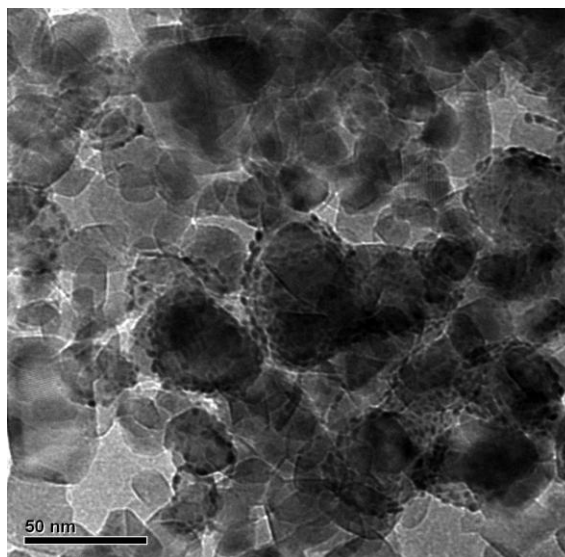
#### 4.2.1.2 Caracterización por TEM.

En este caso se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión, tanto convencional como la técnica de contraste Z, para conocer el tamaño de las partículas y la distribución de las mismas sobre el soporte, del catalizador monometálico de iridio

4%Ir/TiO<sub>2</sub> DP Urea para la muestra reducida y para la muestra calcinada ambas a 400°C. Así mismo se analizó el catalizador bimetalico 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea para la parte reducida a 400°C y para la parte calcinada a 200°C. Para el catalizador monometálico las imágenes son mostradas en las Figuras 4.13 y 4.14, en las cuales se observa para ambos catalizadores que el iridio se encuentra bien dispersado sobre el soporte.



**Figura 4.13** Imagen de contraste Z del catalizador 4%Ir/TiO<sub>2</sub> DP Urea reducido a 400°C.



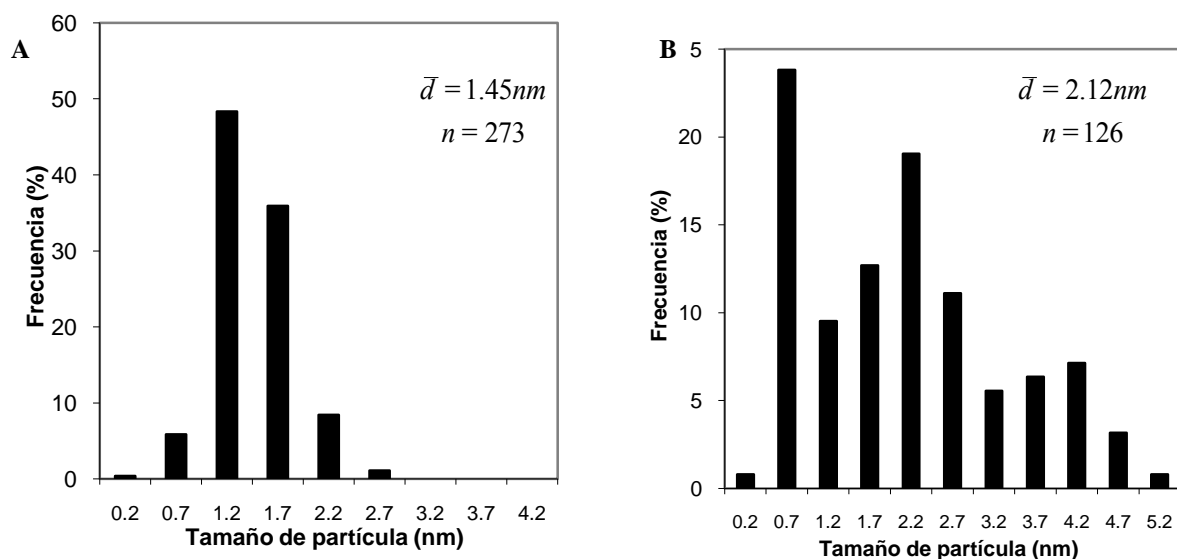
**Figura 4.14** Imagen de TEM del catalizador monometálico 4%Ir/TiO<sub>2</sub> DP Urea calcinado a 400°C.

En el caso del catalizador reducido a 400°C se observa una distribución de partículas de iridio homogénea, es decir, parece haber partículas de iridio sobre todas las partículas de soporte. A diferencia del catalizador calcinado a 400°C que en algunas partículas de TiO<sub>2</sub> están presentes en mayor densidad (Figura 4.14). Los estudios de EDS revelan que el iridio existe en las partículas de TiO<sub>2</sub>. Este iridio está en forma de óxido de iridio como ya se ha comprobado<sup>[76]</sup> para esta técnica de preparación y estas condiciones de temperatura y gas de tratamiento térmico. El IrO<sub>2</sub> tiene una estructura cristalina rutilo muy parecida al cristal rutilo el TiO<sub>2</sub>, y en algunos trabajos se ha mostrado que el IrO<sub>2</sub> se deposita preferentemente en la fase rutilo del TiO<sub>2</sub><sup>[53]</sup>, por lo tanto se dice que la densidad de las partículas de iridio dependen de la estructura cristalina de las partículas de TiO<sub>2</sub>.

Los histogramas del tamaño promedio de partícula se presentan en la Figura 4.15. Para el caso del catalizador calcinado se observa que hay una mayor distribución de tamaños de

partícula los cuales van de 0.2 hasta 5.2 centrándose el tamaño de partícula en un valor de 2.12 nm. Para el catalizador reducido se tiene que el tamaño de partícula calculado es de 1.45 nm.

La diferencia de tamaños de partícula entre los catalizadores de iridio reducido y calcinado se debe a que en el catalizador calcinado hubo formación de IrO<sub>2</sub>, ya que como se mencionó anteriormente se ha comprobado<sup>[76]</sup> su formación a 400°C que fue la temperatura utilizada para la calcinación.

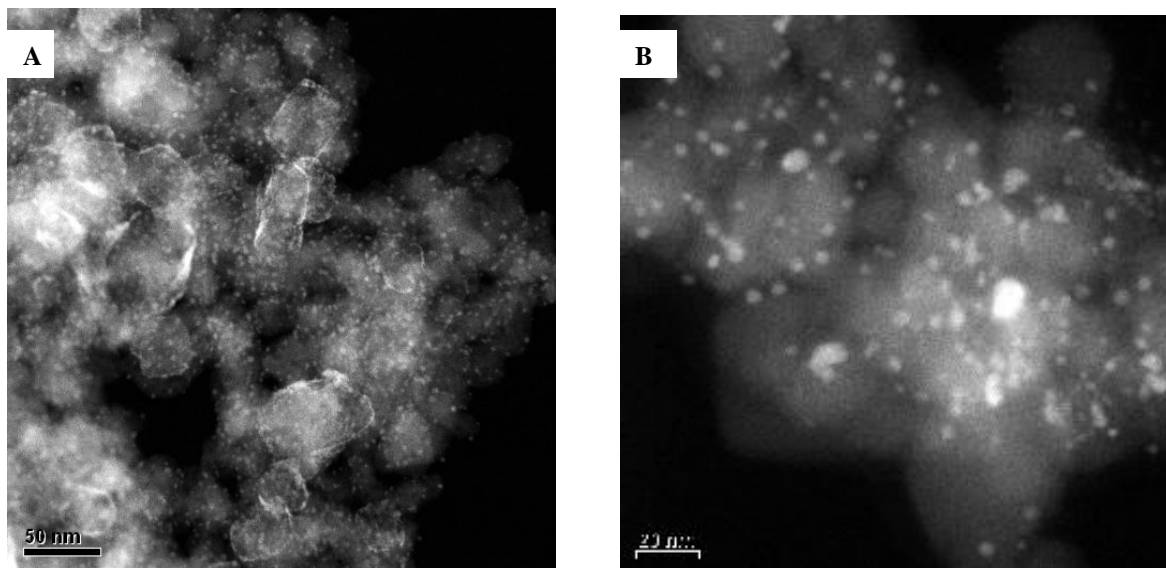


d = diámetro de partícula.  
n = número de partículas contadas.

**Figura 4.15** Histogramas de tamaño de partícula de los catalizadores de iridio monometálico: (A) 4% Ir/TiO<sub>2</sub> DP Urea reducido a 400°C; (B) 4% Ir/TiO<sub>2</sub> DP Urea calcinado a 400°C.

Para el catalizador bimetálico 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea se muestran las imágenes de contraste Z en la Figura 4.16. En el caso del catalizador calcinado (Figura 4.16A) se observa claramente el depósito de las partículas oro e iridio sobre la titania, y bien distribuidas sobre la misma. Aunque no se logra identificar claramente cada metal se supone que debido a la técnica como se mencionó para el caso de la plata, las partículas con más brillo son las de oro y el resto las correspondientes al iridio. Del análisis elemental se sabe que el catalizador bimetálico reducido contiene oro e iridio, en la Figura 4.16B se

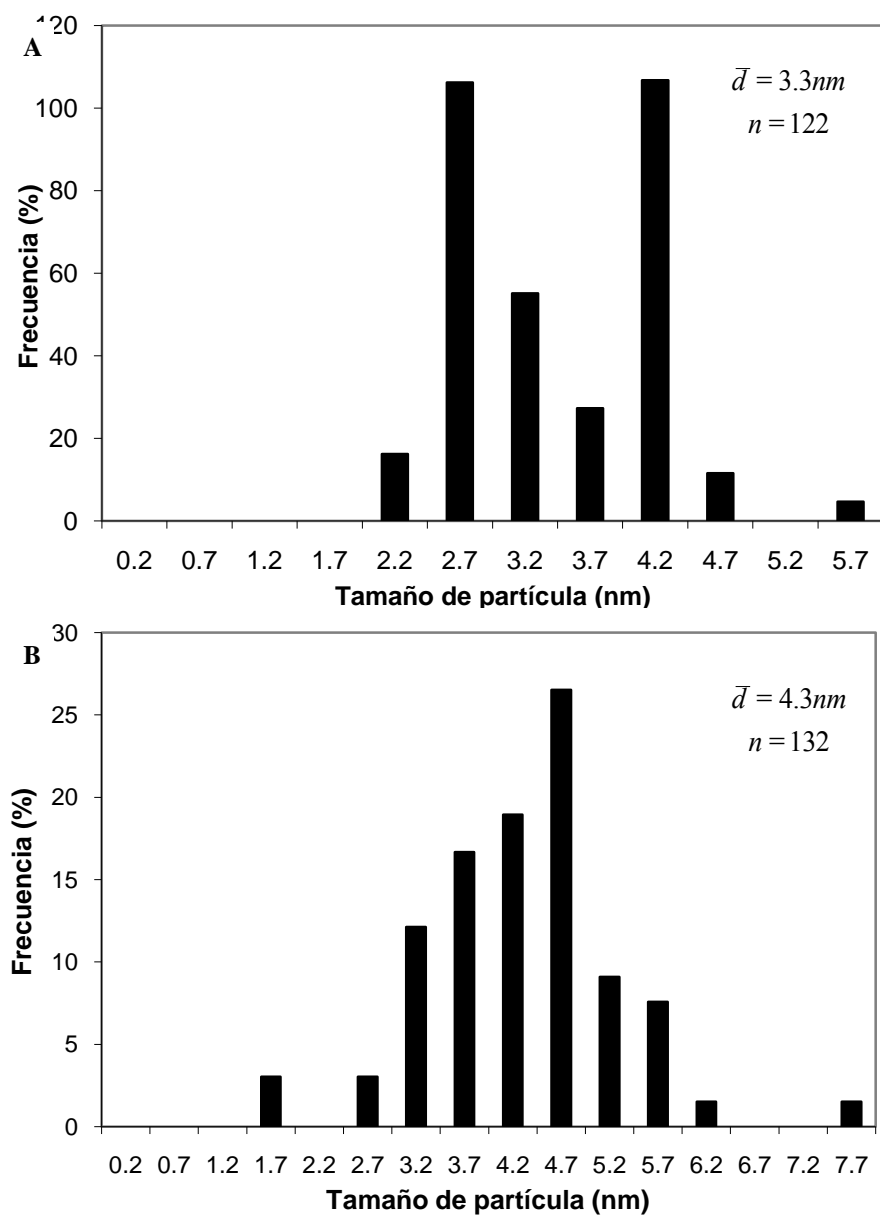
observa que la mayoría de las partículas metálicas depositadas sobre titania, son pequeñas aunque también se observa la presencia de algunas partículas significativamente grandes. Todas estas partículas presentan una buena distribución sobre el soporte.



**Figura 4.16** Imágenes de contraste Z para el catalizador bimetalico 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea: (A) después de ser calcinado a 200°C; (B) después de haber sido reducido a 400°C.

Los histogramas del tamaño de partícula se presentan en la Figura 4.17. La distribución de tamaño de partícula para el catalizador bimetalico calcinado (Figura 4.17A) va de 2.2 nm hasta 5.7 nm. El tamaño promedio de partícula calculado fue de 3.3 nm. Para el catalizador bimetalico reducido (Figura 4.17B) la distribución del tamaño de partícula va de 1.7 nm hasta 7.7 nm aunque también hubo partículas grandes con diámetro de 11.2 nm. El tamaño promedio de partícula calculado fue de 4.3 nm.

A pesar de que la reducción con hidrógeno en catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> ha conducido a partículas más pequeñas<sup>[36]</sup>, en este caso fue al contrario debido tal vez a la diferencia entre las temperaturas de tratamiento térmico y a que son partículas bimetalicas Au-Ir. Además Haruta y col.<sup>[36]</sup> recomienda calcinar la muestra para conseguir partículas metálicas en interacción con TiO<sub>2</sub> con una superficie enriquecida de oxígeno.

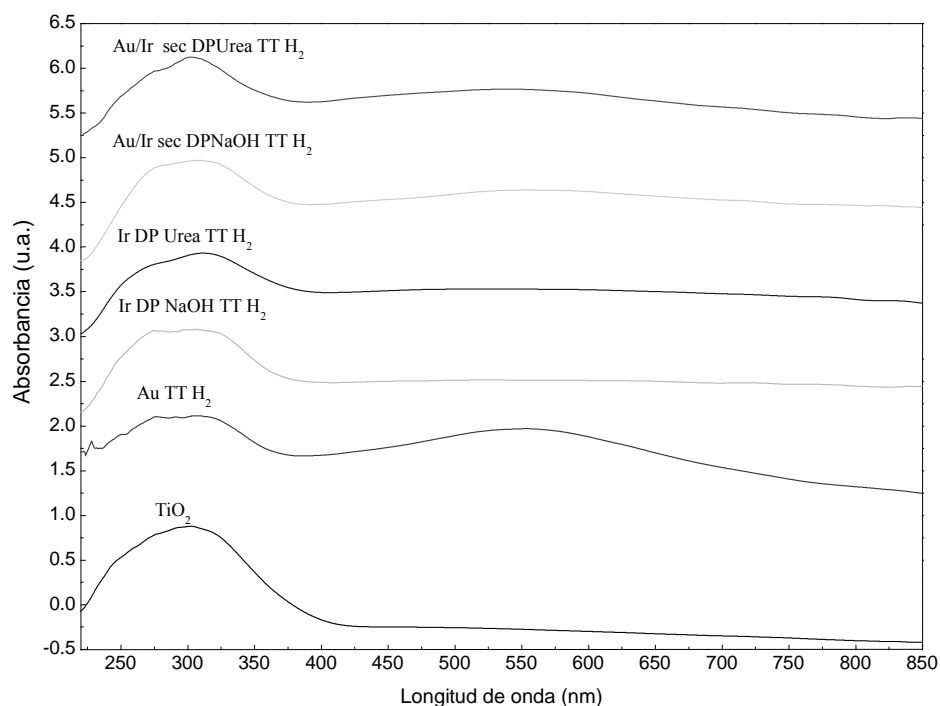


d = diámetro de partícula.  
n = número de partículas contadas.

**Figura 4.17** Histogramas de tamaño de partícula del catalizador bimetálico 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea: (A) después de ser calcinado a 200°C; (B) después de haber sido reducido a 400°C.

#### 4.2.1.3 Espectros de Absorción UV-Visible.

Para detectar la presencia de partículas metálicas de Au e Ir de manera cualitativa se realizaron pruebas de absorción luminosa de UV-visible. Al igual que para los catalizadores de plata 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 (250-850 nm), registrando la absorbancia para graficar los espectros de absorción correspondientes. El Au muestra un pico de absorción de UV-visible característico, debido a la resonancia del plasmón de superficie pero en el caso del iridio no se encontró alguna referencia que mencione la presencia del plasmón correspondiente al iridio. La Figura 4.18 muestra los espectros de UV-visible obtenidos para los catalizadores bimetalicos de Au-Ir depositados secuencialmente ( $4\%Au/4\%Ir/TiO_2$  sec DP Urea y  $4\%Au/4\%Ir/TiO_2$  sec DP NaOH) así como para los monometálicos de Ir ( $4\%Ir/TiO_2$  DP Urea y  $4\%Ir/TiO_2$  DP NaOH) y de Au ( $4\%Au/TiO_2$ ), después de ser reducidos a  $200^\circ C$  a excepción del oro que fue a  $400^\circ C$ .

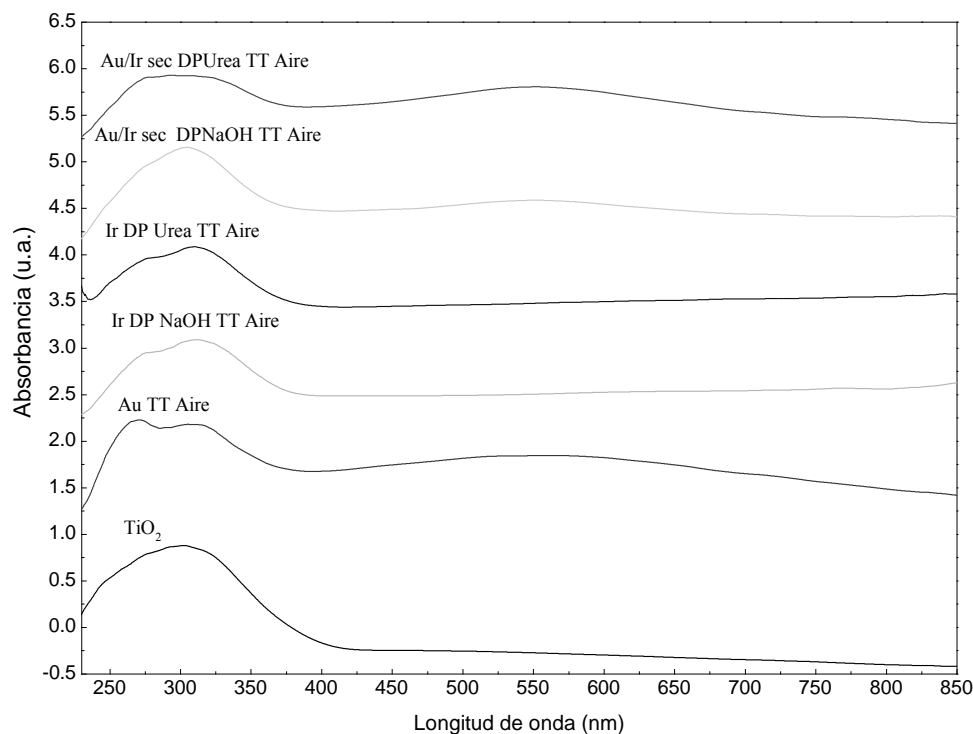


**Figura 4.18** Espectros de UV-Vis correspondientes a los catalizadores monometálicos de oro e iridio y bimetalicos de Au-Ir depositados de forma secuencial ( $4\%Au/4\%Ir/TiO_2$  sec DP Urea y  $4\%Au/4\%Ir/TiO_2$  sec DP NaOH), todos después de haber sido reducidos a  $200^\circ C$  a excepción del oro que fue reducido a  $400^\circ C$ .

Además del pico de absorción correspondiente al  $\text{TiO}_2$ , para el catalizador monometálico de oro,  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ , se observó una banda de absorción con máximo en 558 nm, valor que es consistente con el reportado en la literatura,<sup>[71]</sup> entre 550 y 560 nm. Para los catalizadores monometálicos de iridio tanto el preparado por DP Urea como el preparado por DP NaOH no se observa ninguna banda de absorción (además de la correspondiente al soporte  $\text{TiO}_2$ ) que sea evidencia de la presencia de iridio metálico.

Los catalizadores bimetalicos secuenciales de Au-Ir muestran un pico de absorción el cual seguramente es debido a la contribución del oro. Para el catalizador depositado de forma secuencial, es decir, donde se depositó el iridio y sobre el material tratado térmicamente se depositó el oro ambos por DP Urea, se tiene un plasmón de resonancia localizado en 540 nm, para el catalizador depositado secuencialmente por DP NaOH se tiene en 555 nm.

La Figura 4.19 muestra los espectros de UV-visible obtenidos tanto para los catalizadores bimetalicos de Au-Ir depositados secuencialmente como para los monometálicos de Ir y de Au todos soportados sobre  $\text{TiO}_2$ , después de haber sido calcinados a  $200^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.19** Espectros de UV-Vis correspondientes a los catalizadores monometálicos de oro e iridio y bimetalicos de Au-Ir depositados de forma secuencial ( $4\%\text{Au}/4\%\text{Ir}/\text{TiO}_2$  sec DPUrea y  $4\%\text{Au}/4\%\text{Ir}/\text{TiO}_2$  sec DPNaOH) después de haber sido calcinados a  $200^\circ\text{C}$ .

Además de observarse el pico de absorción del soporte  $\text{TiO}_2$ , en el caso de los dos catalizadores monometálicos de iridio tanto el depositado por DP Urea como por DP NaOH, no se observa ningún pico de absorción debido a que con esta técnica se detectan sólo las sustancias que pasan a estado metálico y en este caso al ser tratado el catalizador en aire, el compuesto de iridio formado es el  $\text{IrO}_2$  y no hay presencia de algún elemento en estado metálico. Para el oro monometálico, se observa un pico de absorción localizado en 556 nm lo cual es consistente con el rango de valores reportado.<sup>[70]</sup> Para los catalizadores bimetalógicos secuenciales de Au-Ir se observa un sólo pico de absorción, el cual se debe a la contribución del oro metálico. Ambos catalizadores con un plasmón de resonancia localizado en 551 nm.

#### 4.2.1.4 Reducción a Temperatura Programada.

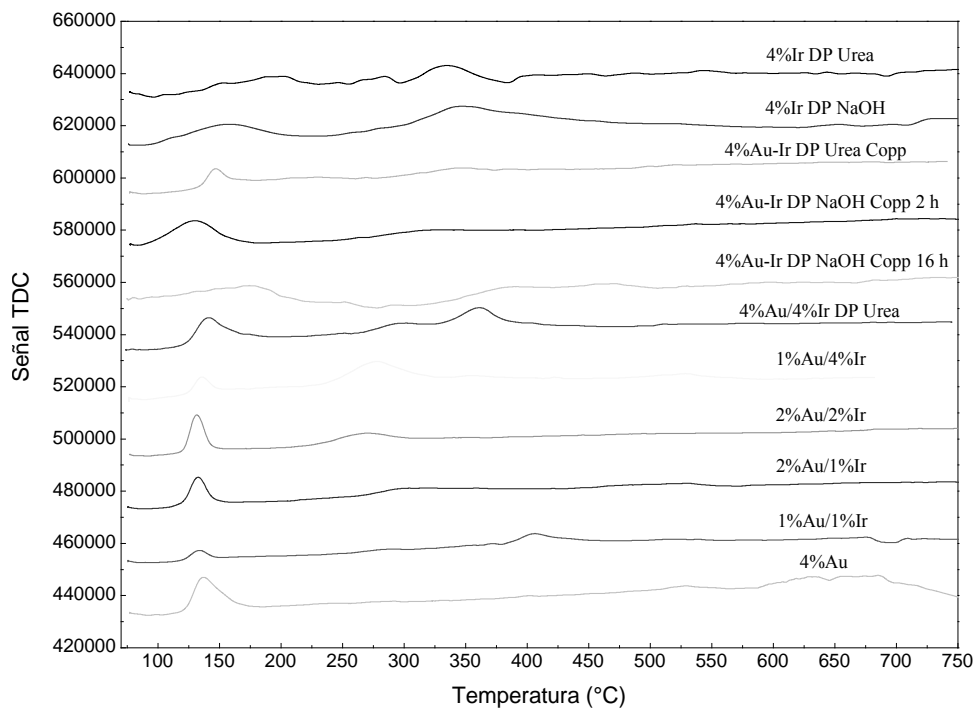
Para conocer la temperatura exacta a cual las partículas de catalizador se reducen se utilizó la reducción a temperatura programada. En este caso se analizaron las muestras secas de Ir puro, Au puro y de Au-Ir, tanto depositados de forma secuencial a las diferentes composiciones, como coprecipitados, todas sobre  $\text{TiO}_2$  (Figura 4.20).

La especie de oro que se encuentra en los catalizadores antes del tratamiento térmico es  $\text{Au}^{3+}$ <sup>[28]</sup>. El máximo del pico de la reducción del catalizador monometálico de oro (4%Au/ $\text{TiO}_2$ ) ocurre en alrededor de 137°C y es debido a la reducción de  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$ . Como se mencionó anteriormente, un pico de reducción a baja temperatura como este ha sido observado para muestras de Au/ $\text{TiO}_2$ ,<sup>[78-80]</sup> y asignado a la reducción de especies de oxígeno en las partículas de oro nanométrico y eventualmente a la reducción de  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  de los sitios en la interfase con las partículas de oro.<sup>[81,78,82]</sup>

En lo que se refiere a los catalizadores de iridio monometálico tanto el depositado por DP NaOH como por DP Urea se identifican dos picos de reducción. Los picos pequeños localizados a 157°C y 201°C respectivamente podrían ser asignados a la reducción de algunas partículas grandes de iridio,<sup>[84]</sup> mientras que la mayoría de especies de iridio bien dispersadas son reducidas a 340°C y 335°C respectivamente, lo cual está de acuerdo con los datos de quimisorción de la Tabla 4.3.

En el caso de los catalizadores bimetálicos depositados en forma secuencial se observa la presencia de dos picos de reducción. Uno de los cuales por su posición se deduce es debido al oro metálico ya que se encuentra a temperaturas parecidas a las del oro monometálico. Para el segundo pico se observa que varían significativamente entre sí la temperatura de reducción de 270°C y de la encontrada para el iridio metálico ya que en este caso el iridio se encuentra como óxido, en el caso de los catalizadores 1%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> y 2%Au/2%Ir/TiO<sub>2</sub>. En la literatura sólo se encontró un caso en el que el IrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es reducido a 260°C.<sup>[84]</sup> Para el resto de los catalizadores Au-Ir secuenciales la temperatura de reducción está entre 300-400°C.

El consumo de hidrógeno de cada pico varía de acuerdo a la cantidad de oro e iridio presente en el catalizador, como se muestra en la Tabla 4.6 (Ver Anexo 3). Para los catalizadores bimetálicos coprecipitados sólo se observa un pico de reducción, lo cual indica la formación de una partícula bimetálica Au-Ir además este pico es mucho más amplio y la señal del TCD comienza a aumentar más lentamente que para el catalizador de oro monometálico, lo cual se puede deber a la presencia de partículas bimetálicas.



**Figura 4.20** Gráficas de TPR para los catalizadores monometálicos de Au e Ir y para los catalizadores bimetálicos de Au-Ir todos soportados sobre TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 4.6** Consumo de H<sub>2</sub> en los experimentos de TPR para los catalizadores monometálicos de Au e Ir y bimetalicos de Au-Ir (T<sub>max</sub>: temperatura del máximo del pico de TPR, °C).

Catalizador	Pico 1		Pico 2	
	Consumo de H <sub>2</sub> (mol)	T <sub>max</sub> (°C)	Consumo de H <sub>2</sub> (mol)	T <sub>max</sub> (°C)
4% Ir/TiO <sub>2</sub> DP Urea	2.96*10 <sup>-4</sup>	201	2.97*10 <sup>-4</sup>	335
4% Ir/TiO <sub>2</sub> DP NaOH	2.98*10 <sup>-4</sup>	157	6.2*10 <sup>-4</sup>	340
4% Au-Ir / TiO <sub>2</sub> cop DP Urea	1.3*10 <sup>-4</sup>	146	-	-
4% Au-Ir / TiO <sub>2</sub> cop DP NaOH 2 h	2.2*10 <sup>-4</sup>	171	-	-
4% Au-Ir / TiO <sub>2</sub> cop DP NaOH 16 h	3.3*10 <sup>-4</sup>	129	-	-
4% Au / 4% Ir / TiO <sub>2</sub> sec DP Urea	2.3*10 <sup>-4</sup>	140	3.2*10 <sup>-4</sup>	360
1% Au / 4% Ir / TiO <sub>2</sub> sec	7.8*10 <sup>-5</sup>	138	3.4*10 <sup>-4</sup>	277
2% Au / 2% Ir / TiO <sub>2</sub> sec	2.2*10 <sup>-4</sup>	131	1.1*10 <sup>-4</sup>	270
2% Au / 1% Ir / TiO <sub>2</sub> sec	1.5*10 <sup>-4</sup>	132	-	307
1% Au / 1% Ir / TiO <sub>2</sub> sec	7.7*10 <sup>-5</sup>	133	2.6*10 <sup>-4</sup>	406
4% Au/TiO <sub>2</sub>	2.3*10 <sup>-4</sup>	137	-	-

Cop Coprecipitado

Sec Secuencial

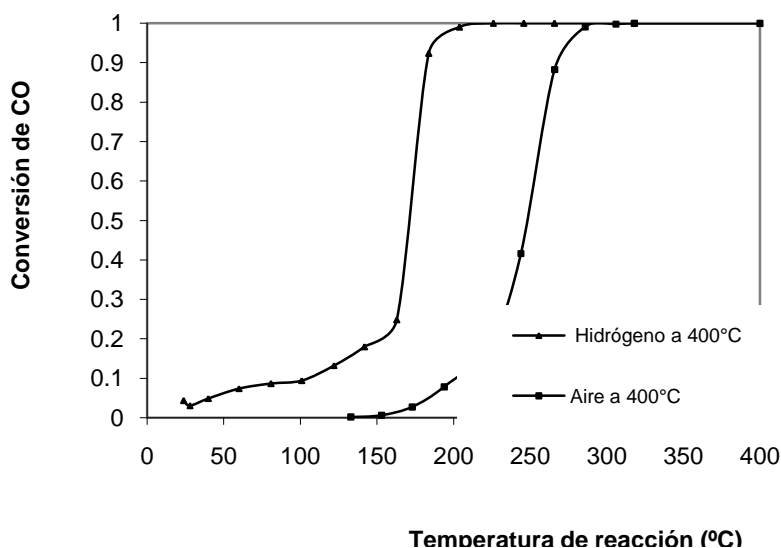
Nota: En los últimos cuatro catalizadores el depósito de Ir fue por DP NaOH y el de Au fue por DP Urea, para el resto de los catalizadores bimetalicos el método mencionado al final del nombre, fue el utilizado para el depósito de los dos metales.

## 4.2.2 Comportamiento Catalítico en la Oxidación de CO.

Una vez calculada la conversión de CO a CO<sub>2</sub> a las diferentes temperaturas, se trazaron gráficas de conversión de CO vs temperatura de reacción (°C) para poder observar el funcionamiento del catalizador a medida que aumentó la temperatura de reacción.

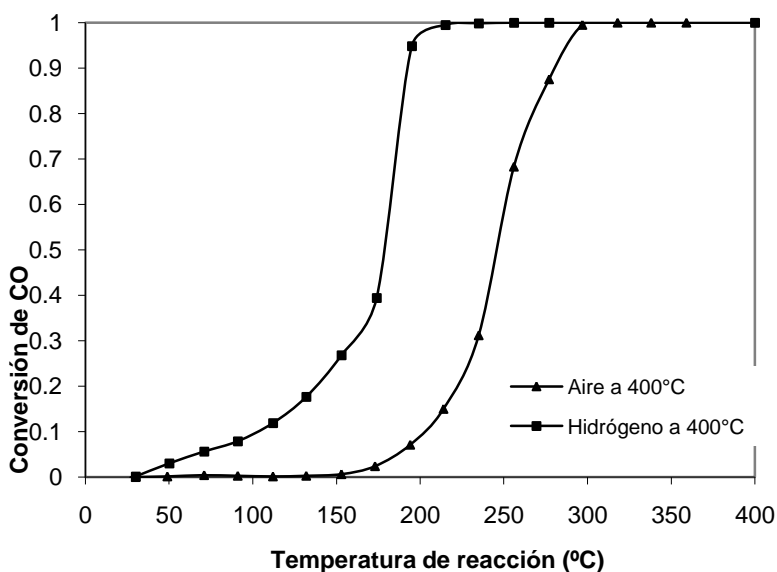
### 4.2.2.1 Catalizadores Monometálicos de Iridio.

Para conocer las condiciones óptimas para el tratamiento térmico, tanto de naturaleza del gas como de temperatura, primero, se realizaron pruebas de actividad catalítica para el catalizador 4%Ir/TiO<sub>2</sub> DP Urea, esta prueba consistió en un tratamiento térmico a 400°C en aire y a la misma temperatura en hidrógeno (Figura 4.21).



**Figura 4.21** Conversión de CO contra temperatura de reacción para el catalizador 4%Ir/TiO<sub>2</sub> DP Urea con diferentes gases de tratamiento térmico ambos a 400°C.

Como se observa en la Figura 4.21, el catalizador 4%Ir/TiO<sub>2</sub> DP Urea reducido en hidrógeno alcanza una conversión del 50% de CO a aprox. 170°C teniendo una actividad catalítica mayor que para el catalizador calcinado que alcanza una conversión del 50% de CO a una temperatura de 250°C. Algo parecido se obtiene para el catalizador 4%Ir/TiO<sub>2</sub> DP NaOH (Figura 4.22).

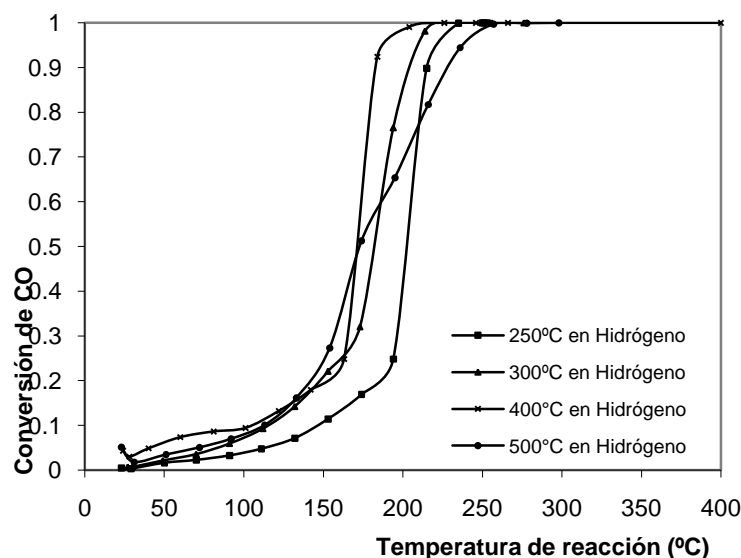


**Figura 4.22** Conversión de CO contra temperatura de reacción para el catalizador 4%Ir/TiO<sub>2</sub> DP NaOH con diferentes gases de tratamiento térmico ambos a 400°C.

Lo cual esta de acuerdo con un reporte previo<sup>[53]</sup> en el que se estudió al iridio depositado por DPNaOH sobre el mismo soporte.

Para ambos catalizadores tanto el sintetizado vía urea como vía NaOH, el complejo de iridio en el catalizador calcinado es convertido a  $\text{IrO}_2$  y en el catalizador reducido es convertido a Ir metálico, lo cual sugiere que el iridio metálico es más activo en la reacción de oxidación de CO, que el  $\text{IrO}_2$ . Para estos catalizadores, tanto calcinados como reducidos la actividad aumenta continuamente al aumentar la temperatura de reacción lo cual está de acuerdo con un estudio previo.<sup>[76]</sup>

Una vez que se contó con el gas óptimo (hidrógeno) para el tratamiento térmico del catalizador de 4%Ir/ $\text{TiO}_2$  DPUrea se realizaron pruebas con tratamiento térmico en hidrógeno variando la temperatura con el fin de obtener la temperatura óptima de tratamiento térmico.



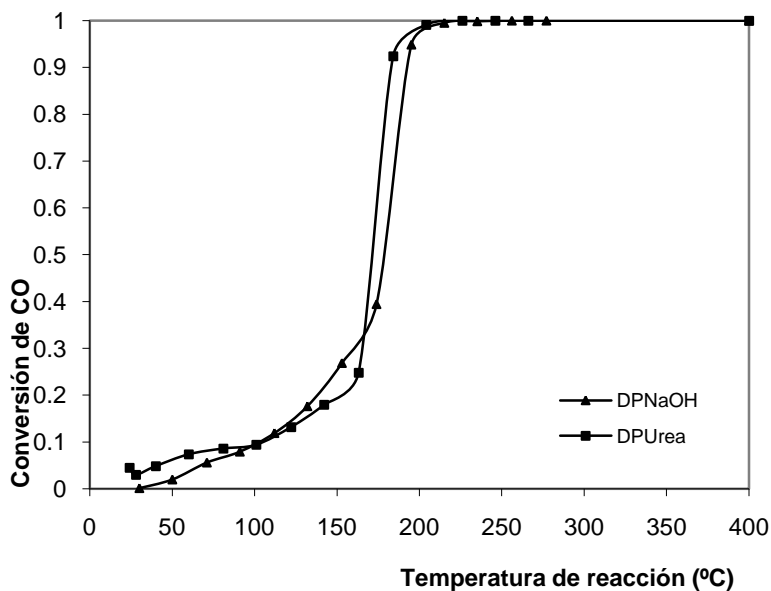
**Figura 4.23** Conversión de CO contra temperatura de reacción para el catalizador 4%Ir/ $\text{TiO}_2$  DPUrea con tratamiento térmico en hidrógeno a diferentes temperaturas.

Como se observa en la Figura 4.23, el catalizador de 4% Ir/ $\text{TiO}_2$  DPUrea más activo fue el reducido con hidrógeno a 400°C, lo cual podría ser explicado con el hecho de que a medida que aumenta la temperatura la formación de partículas de iridio metálico es mayor. Y como se ha comprobado<sup>[53]</sup> que el catalizador monometálico de iridio sintetizado vía DPNaOH después de ser reducido presenta mayor actividad catalítica para la oxidación de CO, que el

catalizador calcinado, se puede inferir que las partículas de iridio metálico son las responsables de esta actividad catalítica.

Al reducir la muestra a 500°C se observa una actividad menor que para el catalizador reducido a 400°C y cada vez menor a medida que aumenta la temperatura, debido tal vez a que a esta temperatura las partículas de iridio se aglomeran, impidiendo la absorción de un mayor número de moléculas de oxígeno, habiendo menos sitios activos para que se lleve a cabo la reacción deseada.

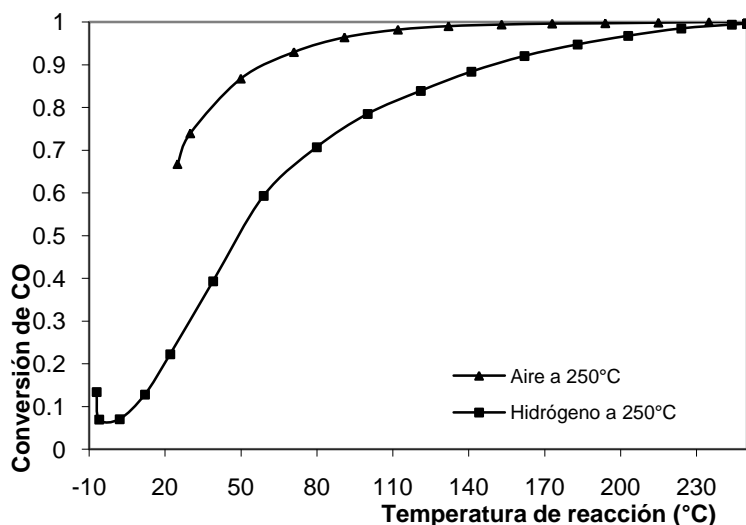
Por último, ya fijadas las condiciones óptimas de tratamiento, las cuales fueron reducción bajo hidrógeno a 400°C, se realizó una comparación de los catalizadores monometálicos de iridio 4%Ir/TiO<sub>2</sub> sintetizados por depósito-precipitación tanto vía urea como vía NaOH (Figura 4.24). Como se observa en la Figura 4.24, el comportamiento catalítico de los catalizadores de iridio monometálico es muy parecida por lo tanto este comportamiento no depende del método de preparación, debido a que en ambos casos hay formación de iridio metálico.



**Figura 4.24** Conversión de CO contra temperatura de reacción para el catalizador 4% Ir/TiO<sub>2</sub> sintetizado por diferentes métodos, con tratamiento térmico en hidrógeno a 400°C.

#### 4.2.2.2 Catalizadores Bimetálicos de Au-Ir.

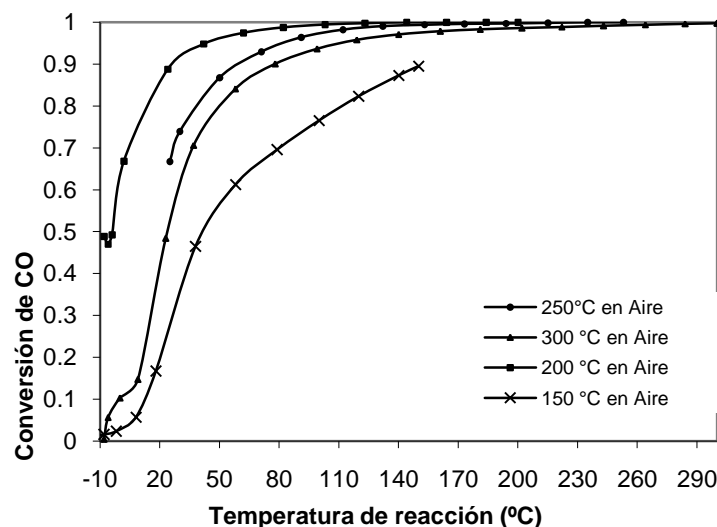
Para estos catalizadores, primero se realizó una prueba para el catalizador bimetálico 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea con un tratamiento térmico a 250°C tanto en aire como en hidrógeno (Figura 4.25).



**Figura 4.25** Conversión de CO contra temperatura de reacción para el catalizador 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea con diferentes gases de tratamiento térmico a 250°C.

Como se observa en la Figura 4.25, el catalizador calcinado a 250°C alcanza una conversión del 50% antes de 25°C por tanto resultó ser más activo que el reducido en hidrógeno a la misma temperatura, el cual alcanza el 50% de la conversión a aprox. 59°C. Esto pudiera deberse a que la superficie de oro está más expuesta, ya que se depositó sobre el soporte IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (después del depósito del iridio el material fue calcinado a 400°C) y después de la calcinación del material final la especie de iridio permanece siendo IrO<sub>2</sub> a diferencia del catalizador reducido en el cual el óxido de iridio se transforma en iridio metálico. Y basados en el hecho de que para el catalizador de oro monometálico calcinado, se consiguen partículas metálicas en interacción con TiO<sub>2</sub> con una superficie más enriquecida de oxígeno, pudiera ser una explicación a que este catalizador sea más activo que el reducido.

Posteriormente se realizaron pruebas de actividad con el mismo catalizador 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea pero esta vez calcinados a diferentes temperaturas (Figura 4.26).

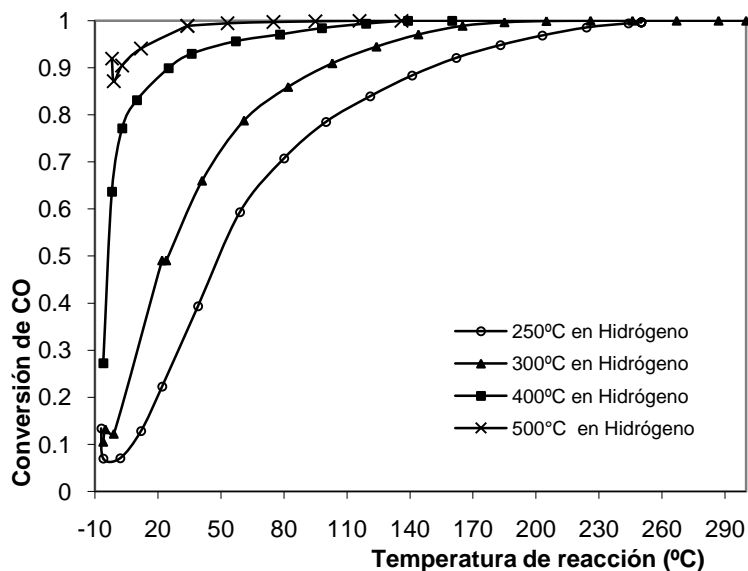


**Figura 4.26** Conversión de CO contra temperatura de reacción para el catalizador 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea después de haber sido calcinado a diferentes temperaturas.

En la Figura 4.26 se observa que el catalizador más activo fue el calcinado a 200°C esto debido tal vez a que como en el caso del catalizador de oro monometálico: el tamaño de partícula aumenta conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico, haciendo menos activo al catalizador. El catalizador calcinado a 150°C fue el menos activo debido a que tal vez el oro no se encontraba totalmente reducido, ya que se ha comprobado<sup>[34]</sup> que el oro soportado sobre titanía empieza a reducirse en aire a ~100°C y a 200°C todo el oro es metálico.

Además, también se realizaron pruebas de actividad para este catalizador después de ser reducido en hidrógeno a diferentes temperaturas (Figura 4.27).

En la Figura 4.27 se observa que a medida que aumenta la temperatura de reducción aumenta la actividad catalítica, debido tal vez a que basados en el hecho de que a mayor temperatura de reducción se forma mayor cantidad de partículas metálicas tanto de oro como de iridio metálico lo que generaría un aumento en la actividad catalítica.

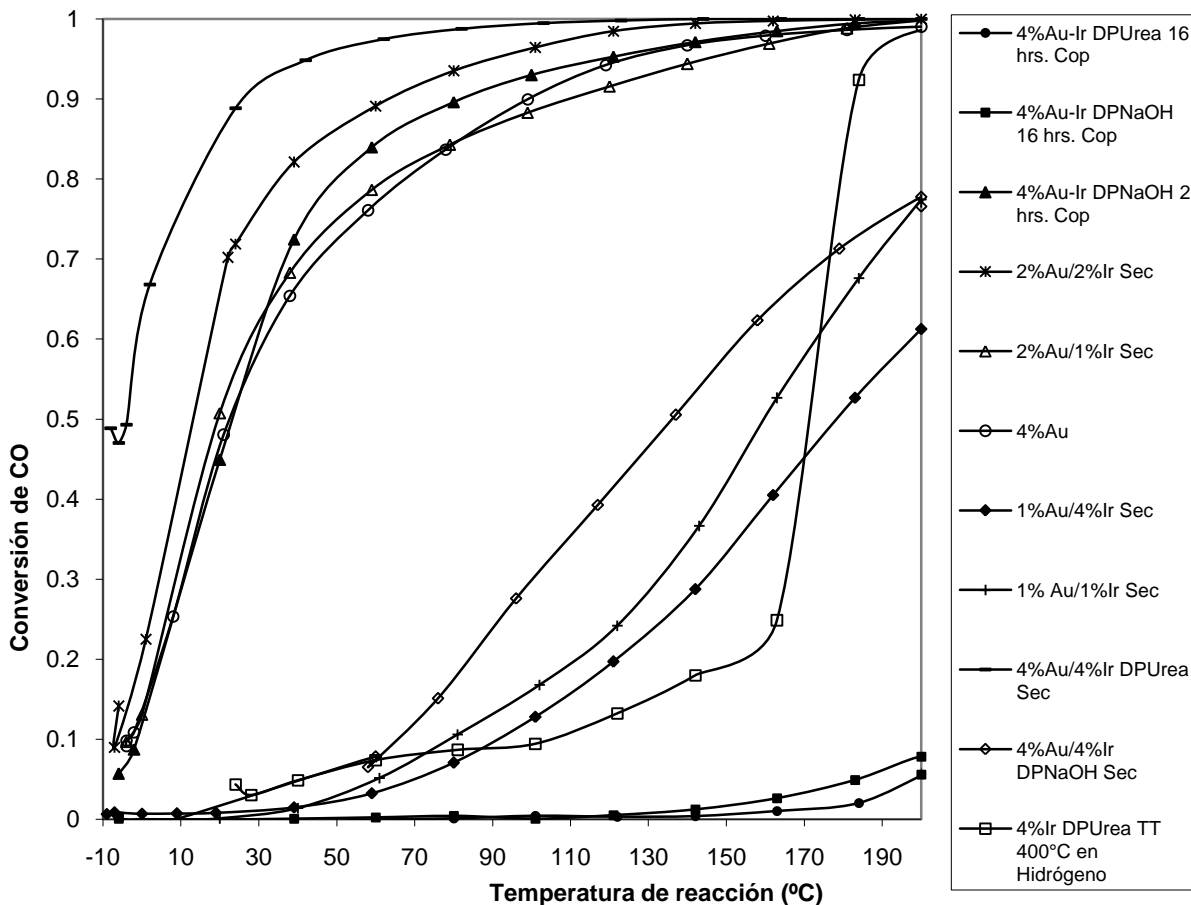


**Figura 4.27** Conversión de CO contra temperatura de reacción para el catalizador 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea después de haber sido reducido en hidrógeno a diferentes temperaturas.

Una vez que se conocían las condiciones óptimas hasta ese momento tanto de gas, aire, como de temperatura, 200°C, se continuó con pruebas catalíticas para el resto de los catalizadores bimetalicos Au-Ir, que además se comparan con el monometálico de oro a las mismas condiciones de tratamiento térmico (Figura 4.28). Aunque en realidad las condiciones óptimas finales y a las cuales se debieron realizar el resto de las pruebas catalíticas, fueron tratamiento térmico en hidrógeno a 500°C.

En la Figura 4.28 se observa que el catalizador más activo es el bimetalico sintetizado de forma secuencial donde cada uno de los metales fue depositado por DP Urea 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea, seguido del catalizador donde se depósito 2% p/p de iridio mediante DP NaOH y fue tratado térmicamente para después depositarle el 2% p/p de oro por DP Urea (2%Au/2%Ir/TiO<sub>2</sub> sec), seguido a temperaturas mayores de 30°C del catalizador coprecipitado 4%Au-Ir cop DP NaOH 2 horas, y a temperaturas menores de 30°C del catalizador 2%Au/1%Ir sec, a todos los anteriores les continúa el catalizador monometálico de oro (4%Au/TiO<sub>2</sub>), para después seguir con el catalizador secuencial 4%Au/4%Ir sec DP NaOH, con el catalizador también depositado secuencialmente 1%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec, con el catalizador que contenía 1% p/p de oro y 4% p/p de iridio

depositados de forma secuencial (1%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec), con el catalizador de iridio preparado por DP Urea (4%Ir/TiO<sub>2</sub> DP Urea) y terminar con los catalizadores coprecipitados 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DPNaOH 16 horas y 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DP Urea .



**Figura 4.28** Conversión de CO contra temperatura de reacción para los catalizadores bimetalíticos de Au-Ir soportados sobre TiO<sub>2</sub>, del catalizador monometalítico de oro soportado sobre TiO<sub>2</sub> todos calcinados a 200°C y para el catalizador monometalítico de iridio soportado sobre TiO<sub>2</sub> reducido a 400°C.

Estos resultados demuestran el efecto sinérgico que hay entre el iridio y el oro, ya que el catalizador bimetalítico depositado de forma secuencial (4%Au/4%Ir sec DP Urea) alcanzó mayores conversiones de CO que el catalizador monometalítico de oro. Además, analizando el tamaño de partícula de 3.3 nm que se obtuvo para el catalizador bimetalítico calcinado y 4.3 nm para el catalizador reducido, éstos son valores mayores a los calculados para los catalizadores monometalíticos de iridio (<2.5nm), lo cual sugiere la formación de alguna

estructura bimetalica, que aumenta la conversión de CO. El efecto sinérgico es reafirmado ya que el segundo catalizador con mayor conversión de CO fue el de 2%Au/2%Ir/TiO<sub>2</sub> sec, el cual a pesar de tener menor carga de oro que el catalizador de oro monometálico también alcanza una mayor conversión de CO. El catalizador 4%Au-Ir cop DPNaOH 2 horas presentó una buena conversión de CO a pesar de que las cargas tanto de oro como de iridio no fueron muy cercanas a la carga teórica. Esta conversión de CO se puede explicar basados en el hecho de que se ha demostrado<sup>[52]</sup> que se forma un complejo de oro e iridio sobre un monocristal de TiO<sub>2</sub> utilizando el método de coprecipitación con NaOH (no se ha comprobado que esto suceda con dióxido de titanio en polvo), complejo que consiste en una estructura ordenada donde partículas de oro metálicas están situadas en la cima de pilares de IrO<sub>2</sub> formados en el TiO<sub>2</sub>. Lo que permite que el oro este más expuesto y el catalizador alcance altas conversiones de CO. El iridio por su parte proporciona mayor estabilidad al oro evitando su sinterización y por lo tanto el catalizador alcanza mayor conversión de CO a altas temperaturas.

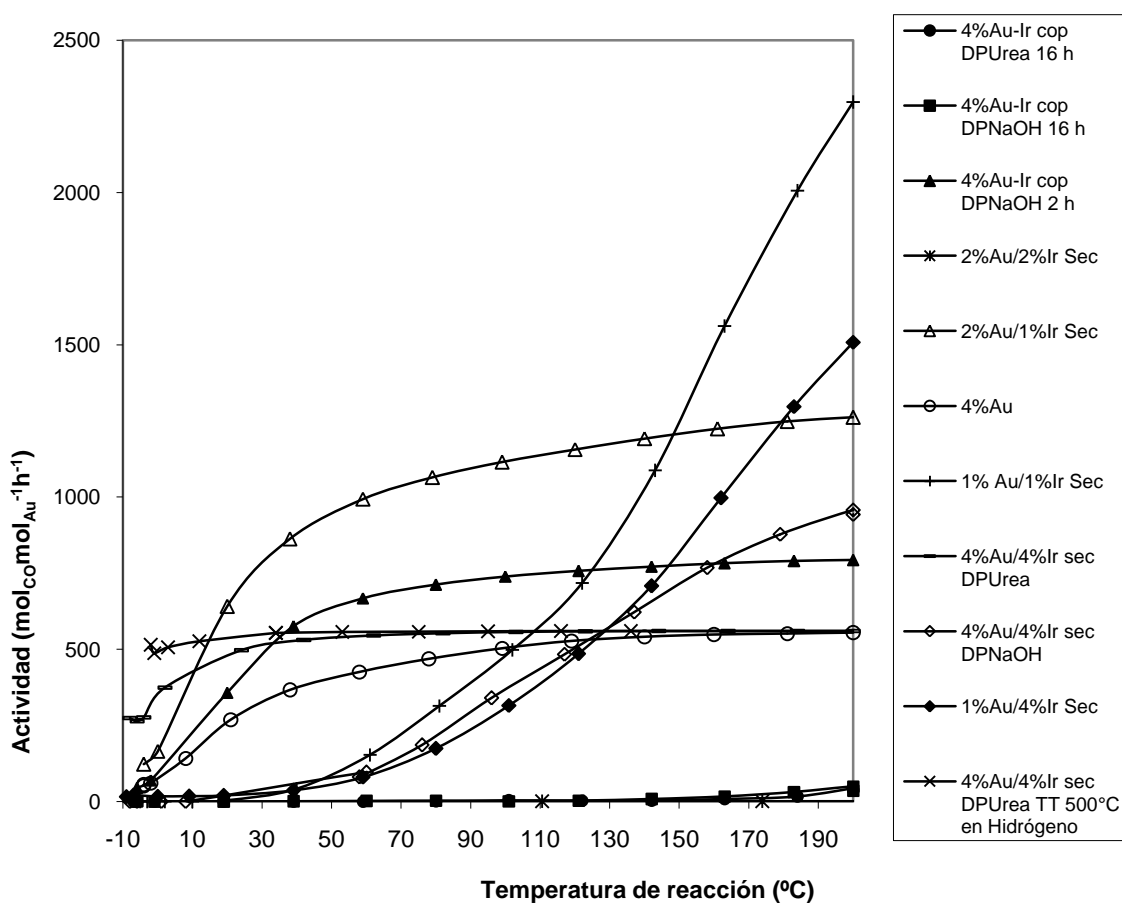
El catalizador 2%Au/1%Ir sec presenta mayores conversiones de CO a bajas temperaturas debido a que tiene una mayor cantidad de oro y como se ha visto el oro alcanza mayor conversión de CO a bajas temperaturas. Además muestra un efecto sinérgico ya que tuvo mayores conversiones de CO que el catalizador de oro monometálico.

El catalizador 4%Au/4%Ir sec DP NaOH alcanza menores conversiones de CO ya que tiene la mitad de la carga teórica de Au a pesar de tener una carga alta de iridio, esto sugiere que el oro es la fase activa que le permite alcanzar mayores conversiones de CO que el catalizador con 1% p/p de carga de Au y 1% p/p de iridio 1%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec.

En lo que se refiere al catalizador 1%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec reafirma el hecho de que el oro o la estructura de oro formada es la fase activa, ya que a pesar de contener mayor cantidad de iridio que el catalizador 1%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec, este último alcanza mayores conversiones de CO.

A pesar de que el catalizador de iridio monometálico 4%Ir/TiO<sub>2</sub> DP Urea no contiene oro presenta mayores conversiones de CO que los catalizadores bimetalicos Au-Ir coprecipitados. Los catalizadores coprecipitados 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DP NaOH 16 horas y 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DP Urea alcanzan muy bajas conversiones de CO. Para este último los bajos valores de conversión se pueden deber a la baja carga de oro (1.6g de Au). Para el

coprecipitado por DPNaOH con 16 horas a pesar de tener cargas de oro e iridio, muy cercanas a las teóricas y mayores que las del coprecipitado durante 2 horas, se deben estar formando partículas de Ir muy grandes lo que hace que alcance bajas conversiones de CO. Debido a que no es confiable la comparación de conversión de CO de los catalizadores bimetalicos ya que contienen diferentes cargas tanto de oro como de iridio, con los datos de conversión de CO se calcularon las velocidades de reacción (expresadas como  $\text{mol}_{\text{CO}}/\text{mol}_{\text{Au}}\cdot\text{h}$ ) para cada temperatura de reacción (ver Anexo 1), graficando los resultados en la Figura 4.29.



**Figura 4.29** Actividad contra temperatura de reacción para los catalizadores bimetalicos de Au-Ir y del catalizador monometalico de oro, todos soportados sobre  $\text{TiO}_2$  y calcinados a  $200^{\circ}\text{C}$  y para el catalizador 4%Au/4%Ir/ $\text{TiO}_2$  después de haber sido reducido a  $500^{\circ}\text{C}$ .

En esta gráfica se observa que el catalizador más activo a temperaturas menores de 10°C fue el catalizador donde se depositó el iridio vía DP Urea y posteriormente el oro también vía DP Urea (4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea) reducido a 500°C, seguido del mismo catalizador pero calcinado a 200°C. Esto debido a que en una reducción a tan alta temperatura hay mayor formación de partículas de iridio y oro metálico a que a menores temperaturas, las cuales son activas para la oxidación de CO.

A temperaturas entre 10-150°C, el catalizador donde se depositó 1% p/p de iridio vía DP NaOH y posteriormente 2% p/p de oro vía DP Urea (2%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec), es el más activo. Y para temperaturas mayores de 150°C los catalizadores más activos son: en primer lugar el catalizador en donde se depositó secuencialmente una carga de 1% p/p tanto de iridio vía DP NaOH como de oro vía DP Urea, (1%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec), seguido del catalizador en donde se depositó 4% p/p de iridio vía DP NaOH y 1% p/p de oro vía DP Urea (1%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec), y por último del catalizador secuencial 4%Au/4%Ir sec DP NaOH.

El catalizador coprecipitado 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DP NaOH 2 h presenta una actividad menor que el catalizador secuencial 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea, seguido del catalizador monometálico de oro 4%Au/TiO<sub>2</sub> y del catalizador secuencial 2%Au/2%Ir/TiO<sub>2</sub> sec. Los catalizadores coprecipitados 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DP NaOH 16 h y 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DP Urea 16 h fueron los menos activos.

En general, el catalizador de oro monometálico es menos activo que la mayoría de los catalizadores bimetálicos con cargas de Au e Ir menores del 4% p/p, lo cual supone que existe un efecto sinérgico entre el oro y el iridio aumentando así la actividad del catalizador bimetálico.

Como es sabido en el ciclo de reacción, los reactivos en la fase fluida tienen que ser primero llevados a la interfase fluido-sólido, donde éstos tienen que encontrar centros activos donde puedan ser quimisorbidos en la forma correcta y con el mínimo de energía, para asegurar que su estado absorbido es lo suficientemente reactivo. Estos reaccionan formando producto, el cual en si mismo está quimisorbido y se desorbe rápidamente, y se difunde lejos de la superficie con el fin de dejar el centro activo vacante. Si los dos pasos de difusión son más lentos que la reacción química, se dice que el sistema está bajo el *control del transporte de masa*, y el catalizador no está siendo utilizado eficientemente, porque la

superficie tiene que esperar a la llegada de los reactivos o la partida de los productos. Para la mayoría de los propósitos por lo tanto, es mejor que la velocidad de reacción sea determinada por los pasos químicos en la superficie (reacción), esto es, que esté bajo *control cinético*.

El coeficiente de temperatura para el control de transporte de masa aumenta de forma directamente proporcional y es pequeño y casi siempre más bajo que para el de control cinético, el cual aumenta de forma exponencial según la ecuación de Arrhenius: cuando la temperatura aumenta y la actividad catalítica aumenta, se alcanza un punto en el cual la difusión no puede mantener el paso y entonces existe un control de transporte de masa.

A bajas conversiones la velocidad es limitada por el proceso catalítico en la superficie (esto es el régimen cinético), pero cuando este proceso comienza a ser más rápido que la velocidad a la cual los reactivos pueden difundirse en la superficie, éste se convierte en limitado por la difusión (o limitado por transporte de masa).

En este caso en la Figura 4.29, se tiene que para el catalizador 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea, tanto el calcinado a 200°C como el reducido a 500°C, no se observa el cambio de pendiente debido a la alta carga de oro e iridio depositada. Este cambio se da a muy bajas temperaturas, menores a las analizadas. Para los catalizadores 2%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec, 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DP NaOH 2 h y 4%Au/TiO<sub>2</sub> se observa que el cambio de pendiente en las curvas es a 0°C, -5°C y -5°C respectivamente, aunque en realidad la limitación por difusión no se observa muy claramente debido a que se llega rápidamente a una conversión del 100%. Para los catalizadores 1%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec, 1%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec y 4%Au/4%Ir sec DP NaOH se observa la limitación debida a la reacción y la pendiente de las curvas empieza a disminuir a una temperatura de aproximadamente 160°C, es decir, en este punto esta empezando la limitación por difusión. En este caso, se observa más claramente la limitación por la reacción que para los catalizadores antes analizados (2%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec, 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DPNaOH 2 h y 4%Au/TiO<sub>2</sub>), esto se debe a que la cantidad de fase activa (oro) es menor, es decir, existen menor número de sitios activos.

Para el resto de los catalizadores: 2%Au/2%Ir/TiO<sub>2</sub> sec y los catalizadores coprecipitados 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DP NaOH 16 h y 4%Au-Ir/TiO<sub>2</sub> cop DP Urea 16 h no se observa ningún cambio de pendiente, ya que en el rango de temperaturas estudiado sólo se observa la limitación debida a la reacción, a pesar de tener cargas relativamente altas (<2% p/p) de los

dos metales lo cual sugiere que no hubo formación de una partícula que fuera lo suficientemente activa como para observar actividad catalítica en el rango de temperaturas estudiado.

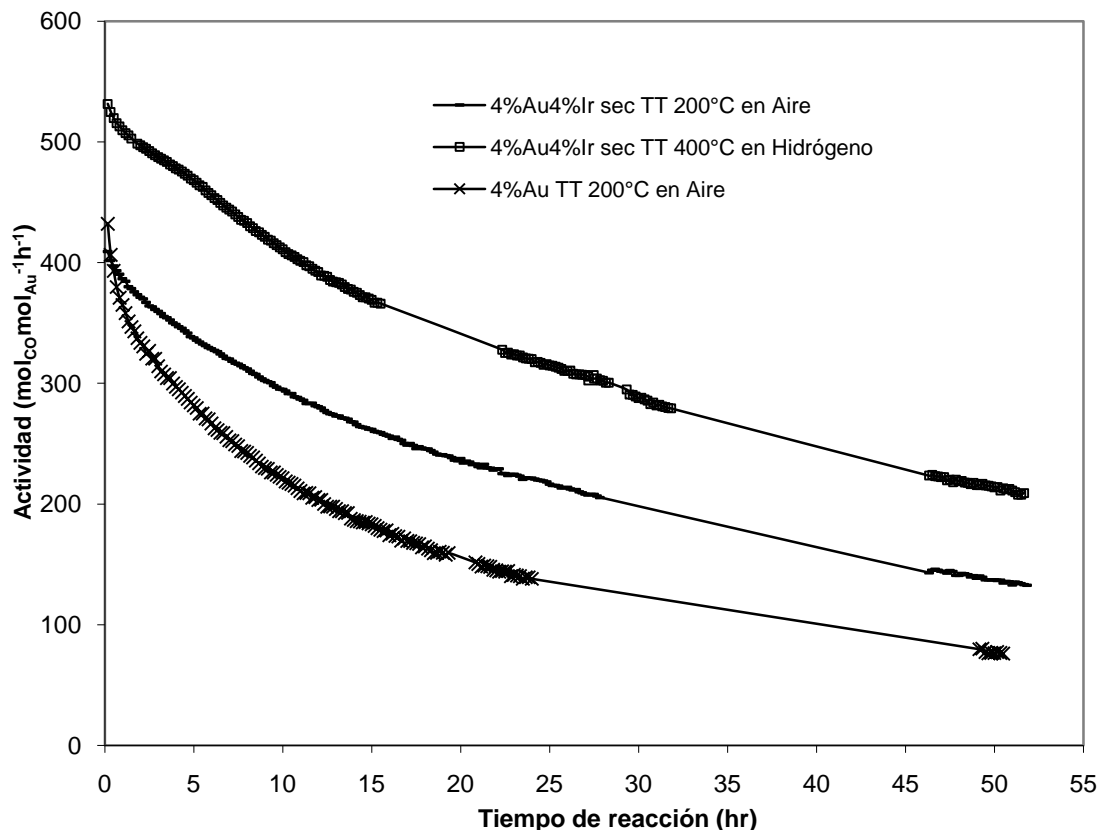
### **4.3 Pruebas de Estabilidad.**

Una vez que se conocían los catalizadores más activos en cada caso tanto de los bimetálicos de Au-Ag: 4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec reducido a 400°C, como para los bimetálicos de Au-Ir: 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea tanto tratado en aire a 200°C como tratado en hidrógeno a 400°C, junto con el catalizador de referencia de Au monometálico (4%Au/TiO<sub>2</sub>) calcinado a 200°C. Estos catalizadores se sometieron a pruebas de reacción a una temperatura cercana a la ambiente ~24°C, con un flujo de la misma composición y a las mismas condiciones que la prueba de actividad, durante un tiempo de 51 horas.

En el caso de los catalizadores bimetálicos de Au-Ir la cantidad de muestra utilizada fue de 20 mg, y el comportamiento de estos catalizadores fue comparado con el del catalizador de oro (la cantidad de la muestra también fue de 20 mg). Con los datos de conversión se calcularon las velocidades de reacción para cada tiempo de reacción (ver Anexo 1), graficando los resultados en la Figura 4.30.

En la Figura 4.30 se observa que los dos catalizadores bimetálicos Au-Ir son más estables a temperatura ambiente que el catalizador monometálico de oro, ya que la curva correspondiente al oro baja más pronunciadamente que para los catalizadores bimetálicos, lo cual es muestra de que el iridio le proporciona estabilidad al catalizador de oro depositado sobre titania. Además se alcanzan velocidades de reacción mayores que para el catalizador monometálico de oro. La velocidad de reacción mayor es para el catalizador bimetálico 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea reducido a 400°C.

A pesar de que se comparó el catalizador bimetálico reducido a 400°C, ya que estas eran las condiciones óptimas de tratamiento térmico hasta el momento de hacer la prueba, en realidad la prueba se debió hacer reduciendo a 500°C el catalizador bimetálico para después comprar su estabilidad con el catalizador bimetálico de Au-Ir calcinado y el monometálico de oro.

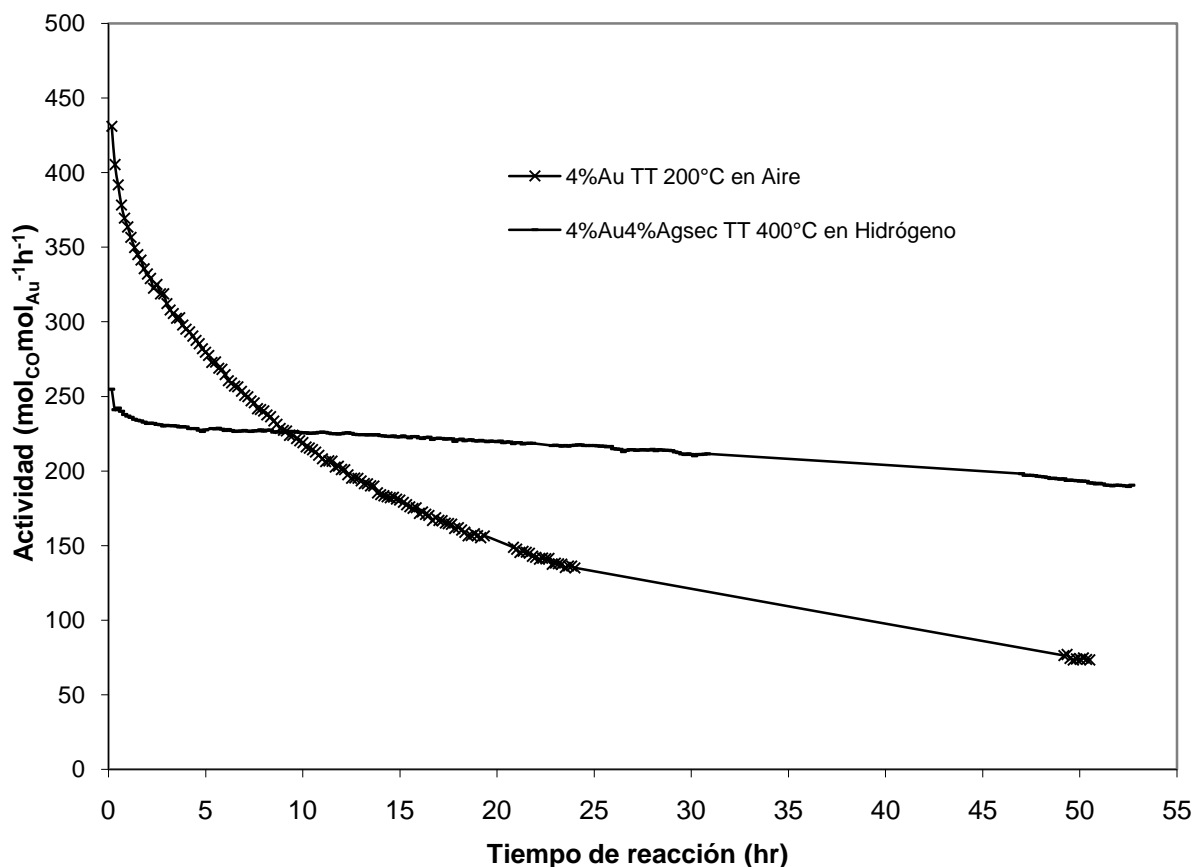


**Figura 4.30** Velocidad de reacción contra tiempo de reacción para los catalizadores bimetalicos de Au-Ir y del catalizador monometálico de oro, todos soportados sobre  $\text{TiO}_2$  después de haber sido tratados térmicamente.

Para los catalizadores bimetalicos de Au-Ag la cantidad de muestra utilizada fue de 40 mg, y el comportamiento de estos catalizadores fue comparado con el del catalizador monometálico de oro (la cantidad de la muestra fue de 20 mg). Al no haber sido la misma cantidad de muestra estudiada y a que la conversión depende de la cantidad de catalizador utilizada (fase activa), no se puede comparar la conversión de CO contra temperatura de reacción, y por esto con los datos de conversión se calcularon las velocidades de reacción para cada tiempo de reacción (ver Anexo 1), graficando los resultados obtenidos en la Figura 4.31. La situación ideal hubiera sido utilizar la misma cantidad de muestra.

Como se observa en la Figura 4.31, el catalizador bimetalico de Ag-Au es más estable a temperatura ambiente que el catalizador monometálico de oro, ya que la curva correspondiente al oro baja más pronunciadamente que para el catalizador bimetalico de Au-Ag, lo cual es muestra de que la plata le da estabilidad al catalizador de oro depositado

sobre titanía. Además se alcanzan velocidades de reacción mayores que para el catalizador de oro. En lo que se refiere a la velocidad de reacción se encuentra que por un corto tiempo, ésta es mayor para el catalizador monometálico de oro, pero a tiempos mayores de 10 horas es mayor la actividad del catalizador bimetalico de Au-Ag . Resaltando su alta estabilidad en condiciones de reacción.



**Figura 4.31** Velocidad de reacción contra tiempo de reacción para el catalizador bimetalico de Au-Ag y del catalizador monometálico de oro, todos soportados sobre  $\text{TiO}_2$  después de haber sido tratados térmicamente.

## *Conclusiones.*

Mediante el método depósito-precipitación (DP) se logró el depósito de nanopartículas monometálicas de Au, Ag e Ir sobre  $\text{TiO}_2$ . Se concluye que el DP Urea deposita el oro en su totalidad, lo cual se comprobó a través del análisis elemental EDS y que el DP NaOH deposita la plata en su totalidad. Para el catalizador de iridio, tanto el método DP Urea como DP NaOH son eficientes en el depósito completo del iridio en el óxido de titanio.

Para los catalizadores bimetálicos Au-Ag, se puede concluir que el orden en el que se depositan el oro y la plata sobre el  $\text{TiO}_2$  es un factor que influye en:

- El porcentaje de los metales depositados, ya que en los catalizadores secuenciales, donde se depositó un metal y posteriormente el otro, se logró el depósito completo de los metales. En el caso del catalizador coprecipitado, donde el oro y plata son depositados al mismo tiempo, el porcentaje de plata depositada es muy cercano al valor teórico 4% p/p, a diferencia del oro que se deposita menos de la mitad de la carga teórica 4% p/p.
- El tamaño de partícula, debido a se obtuvieron diferentes tamaños de partícula para algunos de los catalizadores, el catalizador 4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec fue el que presentó un tamaño de partícula mayor que el obtenido para el catalizador bimetálico coprecipitado Au-Ag y el monometálico de Ag.
- La actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO, al existir una diferencia entre el porcentaje de oro y plata depositado y el tamaño de partícula en los catalizadores, éstos presentaron por consecuencia diferencia en su actividad catalítica. En las pruebas de actividad en la reacción de oxidación de CO a condiciones óptimas de temperatura y gas de tratamiento térmico (400°C en H<sub>2</sub>), se encontró que a temperaturas de entre -6 y 24°C el catalizador de oro alcanzó las más altas conversiones de CO pero a temperaturas >24°C el catalizador con más altas conversiones de CO fue 4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec. Para el cual se comprobó la formación de una aleación de oro y plata, con los cuales seguramente existe un efecto sinérgico mejorando las

propiedades catalíticas del catalizador y produciendo un catalizador más activo que cualquiera de los dos catalizadores monometálicos.

Se concluye además, que el tamaño de las nanopartículas no es el factor más importante para oxidación de CO, debido a que el catalizador (4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> sec) que alcanzó mayores conversiones de CO fue el que presentó el mayor tamaño de partícula.

En el caso de los catalizadores bimetálicos de Au-Ir donde la carga teórica fue de 4%p/p, se puede concluir que para el catalizador secuencial el método DP Urea deposita oro e iridio en su totalidad y para el catalizador coprecipitado el DP NaOH 16 h deposita a los metales por completo. Por otra parte, en los catalizadores bimetálicos secuenciales con diferentes cargas teóricas, el DP NaOH y el DP Urea depositan al iridio y al oro respectivamente en su totalidad.

Para los catalizadores bimetálicos Au-Ir, se puede concluir que los factores que tienen implicaciones importantes en la actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO son:

- La temperatura y gas de tratamiento térmico, ya que se obtuvo que el catalizador más activo a temperaturas menores de 10°C fue el de 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea reducido a 400°C y el reducido a 500°C, seguidos del mismo catalizador pero calcinado a 200°C. Además, al variar las condiciones de tratamiento térmico cambia el tamaño de las nanopartículas, y se encontró para el catalizador 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea reducido a 400°C un tamaño de partícula mayor que el obtenido para los catalizadores monometálicos de iridio y el bimetálico de Au-Ir calcinado a 200°C. Lo cual sugiere que el tamaño de las nanopartículas no es el factor más importante para oxidación de CO.
- El porcentaje tanto de oro como de iridio que se depositó sobre TiO<sub>2</sub>, debido a que se obtuvo que para temperaturas entre 10-150°C el catalizador más activo fue 2%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec y a temperaturas mayores de 150°C fueron el de 1%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec y el de 1%Au/1%Ir/TiO<sub>2</sub> sec, todos estos más activos y con cargas de los metales menores que el resto de los catalizadores tratados térmicamente a las mismas condiciones. Por lo que en estos catalizadores seguramente existe un efecto

sinérgico mejorando las propiedades catalíticas del catalizador, produciendo así un catalizador más activo que cualquiera de los dos catalizadores monometálicos.

Al comparar todos los catalizadores bimetalicos de Au-Ir a conversiones fraccionales menores de 1, para los catalizadores con cargas de los metales <4%p/p sólo se observó el efecto debido al control cinético, y para los catalizadores 4%Au/4%Ir/TiO<sub>2</sub> sec DP Urea con diferentes tratamientos térmicos, no se observó ni el efecto por control de transporte de masa (donde la difusión es más lenta que la reacción) ni el efecto por control cinético, esto debido a que llega muy rápidamente a conversión igual a 1 como consecuencia del gran número de sitios activos.

En cuanto a estabilidad, se puede concluir que el iridio hace más estable al oro en la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente, evitando su sinterización y así el catalizador bimetalico alcanza velocidades de reacción por mol de oro mayores que para el catalizador monometalico de oro. Además se puede proponer llevar a cabo la reducción de estos catalizadores a temperaturas mayores de 500°C, con el fin de fundir estos metales y favorecer así la formación de una aleación, que posiblemente sea más activa en la oxidación de CO.

Por otro lado, la plata también estabiliza al oro, debido a que el catalizador bimetalico 4%Au/4%Ag<sub>sec</sub>/TiO<sub>2</sub> secuencial reducido a 400°C, resultó ser más estable a temperatura ambiente que el catalizador monometalico de oro calcinado a 200°C, a pesar de esto la velocidad de reacción para la oxidación de CO al inicio de la reacción no fue tan alta como el catalizador de oro, por lo que se podría pensar en utilizar este tipo de catalizadores en otras reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica, como la reducción de NO.

## Bibliografía.

- [1] Masters, Gilbert M. *Introduction to Environmental Engineering and Science*, 2<sup>a</sup> 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] Smith, J. M., *Ingeniería de la Cinética Química*, Compañía Editorial Continental, México 1986.
- [4] Fuentes, S., Díaz, G., *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, La ciencia para Todos, México 1997.
- [5] Zanella, R., Sandoval, A., Santiago, P., Basiuk, A. Vladimir, Saniger, L. M., *J. Phys.Chem. B* **110** (2006), 8559.
- [6] Haruta, M., *CATTECH* **6**, 3 (2002), 102-109.
- [7] Ueda, A., Haruta, M., *Gold Bull*, **32** (1999) 3.
- [8] Nieuwenhuys, B.E., *Adv. Catal.* **44** (1999) 259.
- [9] Mihut, C., Descorme, C., Duprez D., Amiridis, M. D., *J. Catal.* **212** (2002) 125.
- [10] Seker, E., Cavataio, J., Gulari, E., Lorpongpaiboon, P., Osuwan, S., *Appl. Catal. A Gen.* **183** (1999) 121.
- [11] Ueda, A., Oshima, T., Haruta, M., *Appl. Catal. B: Env.* **12** (1997) 81.
- [12] Cant, N.W., Frederickson, P. W., *J. Catal.* **37** (1975) 53.
- [13] Dekkers, M. A. P., *Tesis de doctorado*, Leiden University, 2000.
- [14] Dhandapani, B., Oyama, S.T., *Appl. Catal. B : Env.* **11** (1997) 129.
- [15] Liu, W., Flytzani-Stephanopoulos, M., *J. Catal.* **153** (1995) 304.
- [16] Andreeva, A., Tabakova, T., Ilieva, L., Naydenov, A., Mehanjiev, D., Abreshev, M. V., *Appl. Catal. A : Gen.* **209** (2001) 291.
- [17] Centeno, M. A., Paulis, M., Montes, M., Odriozola, J.A., *Appl. Catal. A: Gen.* **234** (2002) 65.
- [18] Idakiev, V., Ilieva, L., Andreeva, D., Blin, J. L., Gigot, L., Su, B. L., *Appl. Catal. A: Gen.* **243** (2003) 25.
- [19] Andreeva, D., Tabakova, T., Idakiev, V., Naydenov, A., *Gold Bull*, **31** (1998) 105.
- [20] Cosandey, F., Madey, T. E., *Surf. Rev. Lett.* **8** (2001) 73.
- [21] Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T., Haruta, M., *Catal. Lett.* **44** (1997) 83.
- [22] Valden, M., Lai, X., Goodman, D.W., *Science* **281**, (1998), 1647.
- [23] Bond, G.C., Thompson, D.T., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **41** (1999) 319.
- [24] Kozlov, A. I., Kozlova, A.P., Liu, H., Iwasak, Y., *Appl. Catal. A* **182** (1999) 9.
- [25] Haruta, M., *Catal. Surveys Jpn.* **1** (1997) 61.

- [26] Haruta, M., Kageyama, H., Kamijo, N., Kobayashi, T., Delannay, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **44** (1988) 33.
- [27] Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., Louis, C., *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 7634.
- [28] Zanella, R., Delannoy, L., Louis, C., *Appl. Catal. A: General* **291** (2005) 62.
- [29] Murphy, P. L., Stevens, G., LaGrange, M.S., *Geochim. Cosmochim. Acta* **64** (2000) 479.
- [30] Nechayev, Y.A., Nikolenko, N.V., *Geochem. Int.* **23** (1986) 32.
- [31] Lee, S.-J., Gavriilidis, A., *J. Catal.* **206** (2002) 305.
- [32] Bond, G.C., Thompson, D. T., *Gold Bull* **33** (2000) 41.
- [33] Schubert, M., Hackenberg, S., Van Veen, A. C.; Muhler, M., Plzak, V. Y Behm, J., *J. Catal.* **197**, (2001), 121.
- [34] Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C. H., Henry, C. R., Louis C., *J. Catal.*, **222** (2004) 357.
- [35] Zanella, R., Louis, C., *Catal. Today*, **107-108** (2005) 768.
- [36] Haruta, M, Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M.J., Delmon, B., *J. Catal.* **144** (1993) 175.
- [37] Akita, T., Lu, M., Ichikawa, S., Tanaka, K., Haruta, M., *J. Elec. Microscopy* **52** (2003) 119.
- [38] Daté, M., Ichihashi, Yamashita, T., Chiorino, A., Boccuzzi, F., Haruta, M., *Catal. Today* **72** (2002) 89.
- [39] Shumacher, B., Plzak, V., Kinne, K., Behm, R. J., *Catal. Lett.* **2003** (2003) 109.
- [40] Costello, C. K., Yang, J. H., Law, H. Y., Wang, Y., Lin, J. N., Marcks, L. D., Kung, M. D., Kung, H. H., *Appl. Catal. A* **243** (2003) 15.
- [41] Liu, Z., Jenkins, S. J., King, D. A. *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 156102-1.
- [42] Buffat, P., Borel, J. P., *Phys. Rev. A* **13** (1976) 2287.
- [43] Chimentao, R. J., Kira, Medina, F., Rodríguez, X., Cesteros, Y., Salagre, P. Suegras, J. E., *Chem. Commun* **846** (2004) 35.
- [44] Sano, T., Negeshi, N., Mas, D., Tak, K., *J. Catal.*, **194** (2000) 71.
- [45] Gang, L., Anderson, B. G., Grondelle, J. V., Santen, A. V., *Appl. Catal. B*, **40** (2003) 101.
- [46] Jin, L., Qian, Q, Jiang, Z., Huang, W., *J. Mol. Catal. A* **274** (2007) 95.
- [47] Tu, C., Wang, A., Zheng, M., Meng, Y., Shan, J., Zhang, T., *A novel active catalyst Ag/SBA-15 for CO oxidation.*
- [48] Burch, R., *Catal. Today* **35** (1997) 27.
- [49] Komatsu, K., *SHOKUBAI* **39** (1997) 216.
- [50] Bakhanova, E. N., Astakhova, A. S., Brikenshtein, A., Dorokhov, V. I., Khidekel, M. L., *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **9** (1993) 1972.
- [51] Okumura, M., Masuyama, N., Konishi, E., Ichikawa, S., Akita, T., *J. Catal.* **208** (2002), 485.

- [52] Akita, T., Okumura, M., Tanaka, K., Tsubota, S., Haruta, M., *J. Elec. Microscopy* **52**(2) (2003), 119.
- [53] Akita, T., Okumura, M., Tanaka, K., Tsubota, S., *J. Elec. Microscopy* **53**(1) (2004), 34.
- [54] Chushak, Y. G., Bartell, L. S., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 3747.
- [55] Mulvaney, P., *Langmuir* **12** (1996) 778.
- [56] Tomas, J. M., Raja, R., Jonson, B. F. G., Hermans, S., Jones, M. D., Khimyak, T., *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 1563.
- [57] Bronstein, L. M., Chernyshov, D. M., Volkov, I. O., Ezernitskaya, M. G., Valetsky, P. M., Matveeva, V. G., Sulma, E. M., *J. Catal.* **196** (2000) 302.
- [58] Johnson, P., Wells, B.P., *Radiat. Phys. Chem.* **45** (1119) 393.
- [59] Wang, A., Liu, J., Lin, S. D., Lin, T., Mou, C., *J. Catal.* **233** (2005) 186.
- [60] Wang, A., Chang, C., Mou, M., *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 18860.
- [61] Liu, J. H., Wang, A. Q., Lin, H. P., Mou, C. Y., *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 40.
- [62] Itzuka, Y., Kawamoto, A., Akita, K., Daté, M., Tsubota, S., Haruta, M., *Catal. Lett.* **97** (2004) 203.
- [63] Kondarides, D. I., Verykios, X. E., *J. Catal.*, **158** (1996) 363.
- [64] Okumura, M., Akita, T., Haruta, M.m, Wang, X., Kajikawa, O., Okada, O., *Appl. Catal. A*, **41** (2003) 43.
- [65] Microsoft Corporation, *Microscopía Electrónica*, Biblioteca de Consulta Encarta 2003.
- [66] West, R. A., *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Gran Bretaña 1984.
- [67] Hernández, F., et. al., *Aplicaciones biomédicas de la microscopía electrónica y el análisis elemental con espectrómetro de rayos X*, Rev. Costarric, Ciencia Med. Vol. 23 n° 3-4.
- [68] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig, A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., Lifshin, E., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 2da. Edición, P.Press, 1992.
- [69] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., Schatz, G. C., *The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment*, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 668-677.
- [70] Haes, A. J. Zou, S., Schatz G.C., Duynes, R.P.V., *A nanoscale optical biosensor : The long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles*, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 109-116.
- [71] Xu, H., Käll, M., *Modeling the optical response of nanoparticles-based surface plasmon resonance sensors*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **87** (29) (2002) 244-249.
- [72] Zanella, R., Tesis de Maestría en Ingeniería Química, *Síntesis y Caracterización de Titania Dopada con Ce para su uso como soporte en catalizadores para HDS*, Facultad de Química UNAM; Mayo del 2000.
- [73]

- [74] Mireles, E.A., *Síntesis y Caracterización: Oro sobre Nanotubos de Carbono y Plata sobre Óxido de Titanio*, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán C-1 UNAM; 2006.
- [75] Galicia, L. R., *Síntesis de catalizadores Bimetálicos de Oro y Plata para la reacción de oxidación del Monóxido de Carbono*, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán C-1 UNAM, 2007.
- [76] Ramírez, H. I., *Preparación de Nanopartículas de Ir y Au soportadas sobre TiO<sub>2</sub>; caracterización y propiedades catalíticas en la oxidación de CO*, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán C-1 UNAM; 2007.
- [77] Day Jr. R. A., et. al., *Química Analítica Cuantitativa, 5ª Edición, Prentice-Hall Hispanoamericana*, México 1989.
- [78] Sandoval, A., Gómez-Cortés, A., Zanella, R., Díaz, G., Saniger, J.M., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 278 (2007) 200-208.
- [79] Andreeva, D., Tabakova, T., Ilieva, L., Naydenov, A., Mehanjiev, D., Abrashev, M.V., *Appl. Catal. A* **209** (2001) 291-300.
- [80] Idakiev, V., Ilieva, L., Andreeva, D., J.L., Gigot, L., Su. B.L., *Appl. Catal. A* **243** (2003) 25-39.
- [81] Sobczak, J., Andreeva, D., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130** (2000) 3303-3008.
- [82] Idakiev, V., Tabakova, T., Yuan, Z. Y., Su, B.L., *Appl. Catal. A* **270** (2004) 135-141.
- [83] *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **22** (2006) 714.
- [84] Carnevillier, C., et. al., *Appl. Catal. A: General* **275** (2004) 25-33.
- [85] Welty, J., et. al., *Fundamentos de Transferencia de Momento, Calor y Masa*, Limusa, México 2000.

## Anexo 1.

© Para el cálculo de velocidad de reacción, se utilizó el siguiente protocolo:

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

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

Despejando la velocidad de reacción, se tiene:

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

Para calcular el valor de  $F_{A_0}$ :

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

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

Densidad del CO a condiciones estándar 60°F y presión atmosférica<sup>[85]</sup>

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

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

Para conocer la carga en moles de oro para cada muestra de catalizador  $W_{Au(\text{moles})}$ , por ejemplo para el catalizador 4%Au/TiO<sub>2</sub> reducido a 400°C con carga de Au de 4.4 gramos por cada 100 gramos de catalizador (ya que el %p/p es por cada 100 gramos de catalizador) se tiene que:

4.4g de Au                      100g de catalizador  
 $W_{Au(\text{moles})}$                 0.02 g de muestra para reacción

$$W_{Au(\text{moles})} = 0.02 \text{ g} * \frac{4.4 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.00088 \text{ g de Au}$$

$$0.00164 \text{ g Au} * \frac{1 \text{ mol Au}}{196.96 \text{ g Au}} = 8.33 * 10^{-6} \text{ mol de Au}$$

---



---


$$W_{\text{Au(moles)}} = 0.02 \text{ g de muestra para reacción}$$


---



---

$$W_{\text{Au(moles)}} = 0.02 \text{ g} * \frac{4.4 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.00088 \text{ g de Au}$$

$$0.00088 \text{ g Au} * \frac{1 \text{ mol Au}}{196.96 \text{ g Au}} \equiv 4.47 * 10^{-6} \text{ mol de Au}$$

- © Para el cálculo de espacio velocidad (el cual se define como el número de volúmenes de alimentación en condiciones determinadas que puede tratarse en la unidad de tiempo medidos en volúmenes del reactor):

Para 20 mg de muestra:

$$S = \frac{1}{\tau} = \frac{Q}{V} = \frac{F_{A0}}{VC_{A0}} = \frac{0.0025 \text{ mol CO} / \text{h}}{(7.84 * 10^{-5} \text{ L})(4.2 * 10^{-4} \text{ mol CO} / \text{L})} = 75923 \text{ h}^{-1}$$

Para 40 mg de muestra,  $S = 37914 \text{ h}^{-1}$ .

El flujo de alimentación  $F_{A0}$ , como se calculó arriba es de  $0.0025 \text{ mol}_{\text{CO}}/\text{h}$ .

Para conocer  $C_{A0}$ , se sabe que:

1% v/v de CO por cada 100 mL de mezcla de reacción,  $PM_{\text{CO}} = 28 \text{ g/mol}$  y  $\rho_{\text{CO}} = 0.001178 \text{ g/mol}$  a condiciones estándar  $60^\circ\text{F}$  y presión atmosférica.<sup>[85]</sup>

$$C_{A0} = \frac{1 \text{ mL CO}}{100 \text{ mL de mezcla de reacción}} * \frac{0.001178 \text{ g CO}}{1 \text{ mL CO}} * \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 4.2 * 10^{-4} \text{ M}$$

Para conocer el volumen del reactor:

La densidad del catalizador se calculó midiendo el peso y volumen que ocupaba ese peso de un catalizador elegido arbitrariamente (ya que la densidad no varía significativamente de un tipo de catalizador a otro).

$$\rho_{\text{Catalizador}} = \frac{1.0193 \text{ g}}{4 \text{ mL}} = 0.255 \text{ g} / \text{mL}$$

La muestra de catalizador en el reactor es de 20mg y conociendo la densidad del catalizador, se sabe que corresponde a un volumen de:

$$V = 0.02 \text{ g Catalizador} * \frac{1 \text{ mL}}{0.255 \text{ g}} = 0.0784 \text{ mL} = 7.84 * 10^{-5} \text{ L}$$

Para la muestra de 40 mg de catalizador, el volumen es de  $1.57 * 10^{-4} \text{ L}$ .

## Anexo 2.

© Para el cálculo de tamaño de partícula, se utilizó la ecuación de Scherrer:

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

Con los siguientes valores constantes:

$$\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$$

$$k = 0.9$$

Teniendo como datos para el AgO:

Pico 1.

$$B_1 = 0.204^\circ = 3.56 * 10^{-3} \text{ radianes}$$

$$\Theta_1 = 32.262^\circ$$

$$L_1 = \frac{\lambda * k}{B_1 \cos \theta_1} = \frac{1.5418 * 0.9}{(3.56 * 10^{-3}) \cos(32.262^\circ)} = 461 \text{ \AA} = 46.1 \text{ nm}$$

Teniendo como datos para la especie Au-Ag:

Pico 1.

$$B_1 = 0.118^\circ = 2.06 * 10^{-3} \text{ radianes}$$

$$\Theta_1 = 38.197^\circ$$

Pico 2.

$$B_2 = 0.137^\circ = 2.4 * 10^{-3} \text{ radianes}$$

$$\Theta_2 = 44.426^\circ$$

Los cálculos correspondientes fueron:

$$L_1 = \frac{\lambda * k}{B_1 \cos \theta_1} = \frac{1.5418 * 0.9}{(2.06 * 10^{-3}) \cos(38.197^\circ)} = 857.12 \text{ \AA} = 85.71 \text{ nm}$$

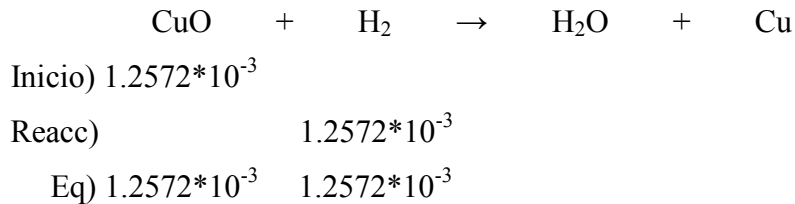
$$L_2 = \frac{\lambda * k}{B_2 \cos \theta_2} = \frac{1.5418 * 0.9}{(2.4 * 10^{-3}) \cos(44.426^\circ)} = 809.59 \text{ \AA} = 80.96 \text{ nm}$$

### Anexo 3.

© Para conocer el consumo de hidrógeno en los experimentos de TPR para los catalizadores monometálicos y bimetálicos, se hizo lo siguiente:

Considerando la reducción completa del CuO utilizado como referencia, se tiene que el consumo de hidrógeno para su reducción es de  $1.2572 \cdot 10^{-3}$  moles de  $H_2$ .

100 mg de CuO =  $1.2572 \cdot 10^{-3}$  moles de CuO.



Considerando este consumo de hidrógeno y calculando el área bajo el pico de reducción de CuO y del de cada uno de los catalizadores, en las gráficas obtenidas con los experimentos de TPR, se calculó el consumo de hidrógeno para cada uno de los catalizadores.

$$X = \frac{1.2572 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } H_2 \text{ para CuO} \cdot \text{Área bajo el pico de reducción de CuO} = 143408914.5}{\text{Área bajo el pico de reducción del catalizador} \cdot 1.2572 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } H_2 \text{ para el catalizador}}$$

$$X = \frac{\text{Área bajo el pico de reducción del catalizador}}{143408914.5} \cdot 1.2572 \cdot 10^{-3}$$

Las áreas se calcularon aplicando una integración numérica, se calculó el área bajo los picos de reducción tanto de CuO como del catalizador a analizar.

# *Apéndice*

*Fichas PDF para Difracción de Rayos X*

Pattern : 03-065-8424		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
AgAu		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
		2.35328	999	1	1	1
		2.03800	458	2	0	0
		1.44108	233	2	2	0
Gold Silver		1.22896	235	3	1	1
		1.17664	65	2	2	2
		1.01900	28	4	0	0
		0.93510	84	3	3	1
		0.91142	80	4	2	0
		0.83201	68	4	2	2
<b>Lattice</b> : Face-centered cubic <b>S.G.</b> : Fm-3m (225) <b>a</b> = 4.07600  <b>Z</b> = 2		<b>Mol. weight</b> = 304.83 <b>Volume [CD]</b> = 67.72  <b>Dx</b> = 14.950  <b>V<sub>cor</sub></b> = 21.19				
<p><b>NIST M&amp;A collection code:</b> A 157 48842 12/  <b>Temperature factor:</b> TF TF was not given, B set to 1.000 for calc.  <b>Sample preparation:</b> Prepared by melting in induction furnace under argon atmosphere, then annealed and quenched to room temperature.  <b>Remarks from ICSD/CSD:</b> Unit cell dimension taken from figure. Solute Ag1-xAux, x=0-1 at 300 K, a=4.086-4.078, non linear dependence, (information taken from figure)  <b>Data collection flag:</b> Ambient.</p>						
<p>Lihl, F., Ebel, H., Baumgartner, W., Z. Metallkd., volume 62, page 42 (1971)            Calculated from NIST using POWD-12++</p>						
<b>Radiation</b> : CuKα1 <b>Lambda</b> : 1.54060 <b>SS/FOM</b> : F9=1000(0.0001,9)		<b>Filter</b> : Not specified <b>d-sp</b> : Calculated spacings				


86-1157		Wavelength= 1.54060				C
TiO <sub>2</sub> 7202		d(Å)	Int	h	k	l
Titanium Oxide		3.5144	999*	1	0	1
		2.4277	14	1	0	3
		2.3742	159	0	0	4
Anatase, syn		2.3306	18	1	1	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter:		d-sp. Calculated	1.8915	260	2	0
			1.6974	160	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Calculated		1/ICor.: 3.60	1.6655	134	2	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)			1.4921	8	2	1
Ref: Sanchez, E et al., J. Solid State Chem., 122, 309 (1996)			1.4794	87	2	0
			1.3622	46	1	1
			1.3374	50	2	2
Sys.: Tetragonal		S.G.: I4 <sub>1</sub> /amd (141)	1.2770	2	1	0
a: 3.783(1)	b:	c: 9.497(6)	A:	C: 2.5104	1.2633	75
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:	1.2500	17
Ref: Ibid.					1.1871	1
					1.1714	2
					1.1653	28
					1.1600	6
Dx: 3.249	Dm:	ICSD #: 082084				

Peak height intensity. O2 Ti type. PSC: 1110.88. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Sanchez, E et al., J. Solid State Chem., 122, 309 (1996). Mwt: 66.49. Volume[CD]: 135.91.


ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.2

89 0555		Wavelength= 1.54060				C
Ti0.92402		d(A)	Int	h	k	l
Titanium Oxide		3.246	999*	1	1	0
		2.4864	400	1	0	1
		2.2952	52	2	0	0
Rutile, syn		2.1863	190	1	1	1
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter:		2.0529	64	2	1	0
		1.6865	448	2	1	1
Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/ICor.: 3.20		1.6230	134	2	2	0
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++		1.4790	60	0	0	2
Ref: Sanchez, E et al., J. Solid State Chem., 122, 309 (1996)		1.4516	56	3	1	0
		1.4228	5	2	2	1
		1.3591	142	3	0	1
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 <sub>2</sub> /mnm (136)		1.3458	67	1	1	2
a: 4.59053(5) b: c: 2.958(4) A: C: 0.6444		1.3031	9	3	1	1
α: β: γ: Z: 2 mp:		1.2731	2	3	2	0
Ref: Ibid.		1.2432	12	2	0	2
		1.2000	8	2	1	2
		1.1694	24	3	2	1
		1.1476	17	4	0	0
Dx: 4.063 Dm: ICSD #: 082086		1.1133	7	4	1	0
		1.0931	40	2	2	2

Peak height intensity. PSC: tP5.85. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Sanchez, E et al., J. Solid State Chem., 122, 309 (1996). Mwt: 76.26. Volume[CD]: 62.33.

 © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.2

04-0784		Wavelength= 1.54060			
Au	d(A)	Int	h	k	l
Gold	2.355	100	1	1	1
	2.039	52	2	0	0
	1.442	32	2	2	0
Gold, syn	1.230	36	3	1	1
Rad.: CuKα1	λ: 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:	
	1.177	12	2	2	2
Cut off:	Int.: Diffract.	1/lor.:			
	.9358	23	3	3	1
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1. 33 (1953)	.912	22	4	2	0
	.8325	23	4	2	2
Sys.: Cubic	S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)				
a: 4.0786	b:	c:	A:	C:	
α:	β:	γ:	Z: 4	mp: 1061.6-1063.2	
Ref: Ibid.					
Dx: 19.283	Dm: 19.300	SS/FOM: F g = 129(.0078 , 9)			
εα:	ηβ: 0.366	εγ:	Sign: 2V:		
Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 17					
Color: Yellow metallic					
Pattern taken at 26 C. Sample purified at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA and is about 99.997% Au. CAS #: 7440-57-5.					
Spectrographic analysis (%): Si 0.001, Ca 0.001, Ag 0.001(?). Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=71.6, Disp.=16, VHN100=53-58, Color values=384, 391, 72.7. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF, Cu type. Gold SuperGroup, 1C-disordered Group. PSC: cF4. Optical data reference: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 17.					
Structural reference: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 17. Mwt: 196.97. Volume[CD]: 67.85.					


 © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.2

87-0720		Wavelength= 1.54060				C
Ag	d(A)	Int	h	k	l	
Silver	2.354	999*	1	1	1	
	2.0386	452	2	0	0	
	1.4415	223	2	2	0	
Silver 3C	1.2293	220	3	1	1	
	1.177	61	2	2	2	
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated						
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 17.20						
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)						
Ref: Becherer, G., Iiland, R., Naturwissenschaften, 41, 471 (1954)						
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)						
a: 4.07724(4)	b:	c:	A:	C:		
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 10.571 Dm: 10.500 ICSD #: 064997						

Peak height intensity. PSC: cF4. Replace: see 87-717; Jeff Dann 12/00. Calc. density unusual but tolerable. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Becherer, G., Iiland, R., Naturwissenschaften, 41, 471 (1954). Mwt. 107.87. Volume[CD]: 67.78.



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.2

84-1108		Wavelength= 1.54060							C		
AgO		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Silver Oxide		5.4943	4	1	0	1	1.4583	239	2	4	2
		3.4415	2	2	0	0	1.4279	1	3	0	5
		3.3280	1	1	1	2	1.3906	95	2	0	6
		2.9165	12	1	2	1	1.3735	96	4	0	4
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp. Calculated		2.7471	999*	2	0	2	1.3611	1	4	3	1
		2.4335	491	2	2	0	1.3219	1	3	3	4
Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/ICor.: 12.13		2.2805	200	0	0	4	1.3189	1	3	2	5
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		2.2250	1	3	0	1	1.2943	1	5	1	2
Ref: Yvon, K et al., J. Solid State Chem., 65, 225 (1986)		2.1632	6	2	1	3	1.2893	1	2	2	6
		2.1470	1	2	2	2	1.2804	1	1	0	7
		2.0650	1	1	1	4	1.2757	1	4	2	4
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 <sub>1</sub> /a (88)		1.9643	2	1	3	2	1.2657	1	2	5	1
a: 6.883(3)	b:	c: 9.122(4)	A:	C: 1.3253			1.9010	1	2	0	4
α:	β:	γ:	Z: 16	mp:			1.8685	2	3	2	1
Ref: Ibid.							1.8314	1	3	0	3
							1.7635	1	1	0	5
							1.7207	128	4	0	0
							1.6640	227	2	2	4
Dx: 7.615	Dm:	ICSD # : 202055					1.6421	2	1	4	1
							1.6167	1	3	2	3
							1.6099	1	4	0	2
							1.5745	1	3	1	4
Peak height intensity, R-factor: 0.066. Ag O type. PSC: t132.							1.5694	1	1	2	5
Structural reference: Yvon, K et al., J. Solid State Chem., 65, 225 (1986). Mwt: 123.87. Volume[CD]: 432.16.							1.5390	1	4	2	0
							1.1229	1	6	1	1

d(A)	Int	h	k	l
1.1125	38	6	0	2
1.1101	20	1	1	8
1.1101	3	3	3	6
1.0988	1	5	0	5




© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.2

87-0715		Wavelength= 1.54060				C
Ir	d(A)	Int	h	k	l	
Iridium	2.2166	999*	1	1	1	
	1.9197	448	2	0	0	
	1.3574	226	2	2	0	
Iridium	1.1576	229	3	1	1	
	1.1083	63	2	2	2	
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filler: d-sp: Calculated						
Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/ICor.: 23.84						
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)						
Ref: Swanson, H. E., Ugrinic, G. M., Natl. Bur. Stand. (U.S.),						
Circ. 539, 539, 1 (1955)						
Sys: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)						
a: 3.8394	b:	c:	A:	C:		
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 22.559 Dm: ICSD #: 064992						

Peak height intensity. PSC: cF4. See PDF 6-59B. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Swanson, H. E., Ugrinic, G. M., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 539, 1 (1955). Mwt: 192.22. Volume[CD]: 56.60.

88-0288		Wavelength= 1.54060				C	
IrO2	d(A)	Int	h	k	l		
Iridium Oxide	3.1855	999*	1	1	0		
	2.5862	904	1	0	1		
	2.2525	246	2	0	0		
	2.0147	5	2	1	0		
	1.6986	530	2	1	1		
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter:	d-sp: Calculated	1.5927	110	2	2	0	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated	1/ cor.: 13.48	1.5793	65	0	0	2	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++		1.4246	110	3	1	0	
Ref: Bolzan, A.A et al., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 53, 373 (1997)		1.4222	59	2	2	1	
		1.4149	129	1	1	2	
		1.3562	123	3	0	1	
Sys.: Tetragonal	S.G.: P4 <sub>2</sub> /mnm (136)	1.2986	2	3	1	1	
a: 4.5051(3) b:	c: 3.1586(2) A:	1.2931	69	2	0	2	
	C: 0.7011	1.2494	1	3	2	0	
α:	β:	γ:	Z: 2	1.2429	1	2	1
Ref: Irid.	mp:	1.1618	85	3	2	1	
		1.1262	23	4	0	0	
		1.1214	54	2	2	2	
Dx: 11.616 Dm:	ICSD #: 084577	1.0926	1	4	1	0	

Peak height intensity. R-factor: 0.023. PSC: tP6.  
 Structural reference: Bolzan, A.A et al., Acta  
 Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 53, 373 (1997).  
 Mwt: 224.22. Volume[CD]: 64.11.

 © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.2