
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

UNIDAD ENSENADA

**“ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Au
SOPORTADOS SOBRE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS,
EN REACCIONES DE OXIDACIÓN DE CO Y REDUCCIÓN DE NO”**

TESIS

Que para obtener el grado de Doctor en Ciencias presenta:

M. C. Eunice Vargas Viveros

Aprobada por:



Dr. Andrey Simakov

Director de Tesis



Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Miembro del Comité



Dr. Alejandro Martínez Ruiz

Miembro del Comité



Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza

Miembro del Comité



Dr. Roberto Romo Martínez

Miembro del Comité

Ensenada, Baja California, México. Octubre de 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

Área: NANOTECNOLOGÍA



**ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Au
SOPORTADOS SOBRE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS,
EN REACCIONES DE OXIDACIÓN DE CO Y REDUCCIÓN DE NO**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta:

EUNICE VARGAS VIVEROS

Director de Tesis:

DR. ANDREY SIMAKOV

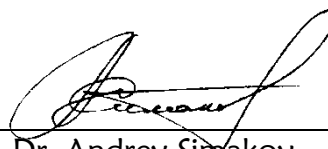
ENSENADA, B. C.

OCTUBRE DE 2013

Resumen de la Tesis de Eunice Vargas Viveros presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS. Ensenada, Baja California, México. Octubre de 2013.

ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Au SOPORTADOS SOBRE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS, EN REACCIONES DE OXIDACIÓN DE CO Y REDUCCIÓN DE NO.

Resumen aprobado por:



Dr. Andrey Simakov
Director de Tesis

En este trabajo de investigación se estudió el desempeño de catalizadores de oro, soportados en óxidos individuales y mixtos, en la oxidación de CO y reducción de NO en la mezcla sintética de gases de escape bajo condiciones *lean-burn*. Los catalizadores se obtuvieron por medio de la técnica depósito-precipitación, usando óxidos comerciales como soportes (CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 y MgO) con diferente naturaleza, con respecto de la capacidad de reducirse así como de sus propiedades ácido-básicas. En base al estudio de dichos catalizadores, se desarrollaron catalizadores de oro soportados sobre óxidos mixtos nanoestructurados de Ce-Al-O y Ce-Zr-Al-O, sintetizados por medio de la técnica Sol-Gel, usando precursores organometálicos, con elevada superficie específica, alto contenido de poros con gran volumen y alta movilidad de oxígeno.

Se mostró que la formación de las nanopartículas (NPs) metálicas de oro es más rápida cuando la superficie específica del soporte es más grande. Mientras que en soportes que contienen ceria, la formación de las NPs de oro está influenciada, además, por la interacción del oro con las vacancias de ceria.

Durante el proceso de interacción de la mezcla compleja de reacción con los catalizadores de oro basados en óxidos comerciales, se encontró que la oxidación de CO procede a baja temperatura, mientras que la reducción de NO se lleva a cabo con propeno a temperaturas más altas. Los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos exhibieron mayor actividad catalítica en la reducción de NO, comparados con aquellos soportados en óxidos individuales, incluso a baja temperatura ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$), donde la reducción de NO se lleva a cabo por la acción de CO principalmente.

El orden relativo de actividad en la oxidación de CO y reducción de NO, con incremento de temperatura, para los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales es: Au-Ce > Au-Zr, Au-Al > Au-La > Au-Mg y Au-Ce > Au-Zr ~ Au-La ~ Au-Al > Au-Mg; respectivamente.

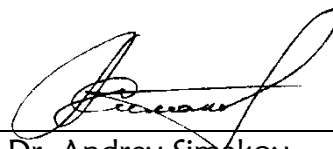
La actividad catalítica mostrada por los catalizadores soportados sobre óxidos preparados en el laboratorio, estuvo en función del contenido de ceria en el soporte y su estado electrónico.

Palabras clave: Catalizadores de oro, condiciones lean-burn, gases de escape, oxidación de CO, reducción de NO.

Abstract of the Thesis, presented by Eunice Vargas Viveros, in order to obtain the DOCTOR OF SCIENCE degree in the field of Nanotechnology. Ensenada, Baja California, México. Octubre de 2013.

**STUDY OF Au CATALYSTS
SUPPORTED ON NANOSTRUCTURED MATERIALS,
IN THE REACTIONS OF CO OXIDATION AND NO REDUCTION**

Approved by:



Dr. Andrey Simakov
Thesis advisor

In this work the performance of gold catalysts supported on individual and mixed oxides was studied in CO oxidation and NO reduction in the synthetic gas mixture of exhaust gases at lean-burn conditions. The catalysts have been obtained by DP technique using commercial CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 y MgO oxides as supports with different reducibility and acid-base properties. The study of these catalysts resulted in the design of gold catalysts supported on nanostructured Ce-Al-O y Ce-Zr-Al-O mixed oxides with high surface area, pore volume and oxygen mobility, synthesized by sol-gel technique using organometallic precursors.

It was found that the formation of gold NPs proceeds more rapidly on the supports with high surface area, while on the supports including ceria this process is affected by interaction of gold with ceria vacancies as well.

It was shown that for gold catalysts supported on commercial oxides CO oxidation in the complex gas mixture proceeds at low temperature while NO reduction occurs at higher temperature through propene consumption. The gold catalysts supported on mixed oxides exhibited higher catalytic activity in NO reduction compared with that for supported on individual oxides even at low temperature ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$), when NO reduction proceeds by means of CO mainly.

For gold catalysts supported on commercial oxides the order of activity in CO oxidation and NO reduction is following: $\text{Au-Ce} > \text{Au-Zr}$, $\text{Au-Al} > \text{Au-La} > \text{Au-Mg}$ y $\text{Au-Ce} > \text{Au-Zr} \sim \text{Au-La} \sim \text{Au-Al} > \text{Au-Mg}$.

Catalytic activity of gold catalysts supported on mixed oxides in both CO oxidation and NO reduction is determined by ceria content and its electronic state.

Keywords: Gold catalysts, lean-burn conditions, exhaust gases, CO oxidation, NO reduction.

*A mis seres queridos,
con mucho cariño.*

Agradecimientos

A DIOS,
por darme la oportunidad de ser feliz, mediante el crecimiento profesional y personal, al proveerme de circunstancias adecuadas para ello.

A la UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA,
por medio de la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño
por brindarme la posibilidad de continuar mi formación académica durante el programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería, en el área de Nanotecnología, especialmente a: Dr. Alejandro Martínez Ruiz, Dr. Juan Iván Nieto Hipólito, Dr. Juan De Dios Sánchez López y M. I. Joel. Melchor Ojeda Ruiz.

Al CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA,
perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México,
por proporcionarme el apoyo preciso para este trabajo científico.
Al personal académico: Dr. Sergio Fuentes, Dr. Andrey Simakov, Dr. Leonel Cota,
Dr. Vitalii Petranovski, Dr. Wencel De la Cruz, Dr. Gerardo Soto,
Dr. Felipe Castellón, Dr. Oscar E. Contreras, Dr. Mario Farias,
Dr. Donald H. Galván, Dr. Gustavo Hirata y Dr. Roberto Machorro.

Al personal técnico: Eric Flores, Juan Peralta, Margot Sainz, Francisco Ruiz,
Eloisa Aparicio, Israel Gradilla, Pedro Casillas y Víctor García.

Al personal administrativo y general: Renee Papritz, Carmen Zúñiga, Icela Medina,
Efraín Mendoza, Rosa Navarrete, Alejandro Tiznado, Enrique Medina,
Carmen Paredes, Jaime Mendoza, Eloisa Betancourt, Octavio Campos,
Leticia García, Delia Rochín, Lourdes Robles, Citlali Martínez y Ana Patrón.

y en general a todos los que contribuyeron de alguna manera
a la realización de esta Tesis Doctoral.

Al CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACyT)
por el soporte financiero que hizo posibles mis estudios de Doctorado;
por medio de los Proyectos No. 50547 y No. 179619

Al PROGRAMA DE APOYO A PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA (PAPIIT) de DGAPA-UNAM mediante el Proyecto No. 203813.

Además al programa IMPULSA de la UNAM, así como al de RED de NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA (RedNyN) por el apoyo otorgado en este periodo.

Al DR. ANDREY SIMAKOV, mi asesor en este proyecto, por haberme brindado siempre su apoyo, dedicación, consejos y sobre todo por su certera dirección en las diferentes etapas de mi Doctorado.

Al COMITÉ TUTORAL de este TRABAJO DE TESIS, integrado por los Drs. Leonel S. Cota Araiza, Alejandro Martínez Ruiz, Roberto Romo Martínez y Felipe F. Castellón Barraza, por el apoyo, sugerencias y comentarios para mejorar este trabajo de investigación.

A mis COMPAÑEROS DE TRABAJO, Miguel Angel Estrada, Viridiana Evangelista, Brenda Acosta y Martin López, por el compañerismo y experiencias inolvidables durante este periodo de formación; así como a Elena Smolentseva, por su honestidad e incondicional apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A mis COMPAÑEROS ESTUDIANTES, Karla Mosqueda, Margarita Martínez, Ulises Tamayo y Anahí Valdovinos, por su amistad y por compartir conmigo los diferentes momentos de la vida estudiantil en el Posgrado.

A todos mis AMIGOS y COMPAÑEROS del CNyN, Juan, Miguel Angel, Elena, Karlita, Marichuyis, Viri, Luis, Brenda, Martin, Isa, David, Oscar, Karla Paulina, Ana, Karla Paola, Fabio, Magui, Marlene, Eli, Liz, Paco, Daniel, Carlos, Mache, Elmer, Priscila, Fátima, Marisol, Luisa, Sandra, Pedro, Iliana, Tizoc, Alma, Mariana, Aldo, Juan Jesús, Gil, Zayra, Carlos, Roberto, Jassiel, Andrés, Rosie, Bety, Fonti y Rodolfo, que vivieron conmigo momentos sin igual e hicieron de ésta etapa uno de los mejores periodos de mi vida.

A mis COMPAÑEROS y AMIGOS de la UABC, Ana, Víctor Manuel, Cecilia, Gustavo, Edgar, Dina, Carlos, Elitania, Haydee, Rosa,

Claudia, Dora, Yolanda, Efraín, Diego, Jorge, Lina, Miguel Mario, Juracy, Elvira,
Claudia, Karina, Eliud, Martita, Sarita y Luisa,
así como a Ricardo y José Luis, por brindarme su amistad;
especialmente a Efrén, Everardo y Jorge por el apoyo, confianza y afecto.

A mis viejas AMIGAS,
Edith, Lupita, Tati, Laura-loquis, Martha Esthela, Eli, Bety, Teox, Yasmin,
que a pesar de la distancia han conservado el aprecio.

A mis amigas
Lichita, Carmelita, Angélica, María y la Sra. Eva,
por siempre recibirme como a uno de sus familiares.

A ALFREDO,
por la amistad, cariño y apoyo,
que han sido importantes en esta etapa de mi vida.

A **TODOS** mis SERES QUERIDOS,
que aunque lejos, siempre han estado conmigo, mostrándome su cariño y apoyo

especialmente a:

A mis SOBRINOS,
Alejandra, Miguel y Gabriel,
por incrementar la alegría en esta última década de mi vida.

A mis HERMANOS,
Luz María, Carlos, Armando y Saleta Lizbeth,
por el cariño y vivencias únicas, por aprender y crecer de forma conjunta.

A mis PAPÁS,
Carlos y Ma. de la Luz,
por el amor y principios que me han regalado,
por el apoyo incondicional que siempre me han brindado y
porque son mi motivación para mejorar y ser feliz cada día.

Eunice Vargas Viveros

ÍNDICE

	Página
Resumen en español.....	<i>i</i>
Resumen en inglés.....	<i>iii</i>
Dedicatoria.....	<i>iv</i>
Agradecimientos	<i>v</i>
Índice.....	<i>viii</i>
Lista de figuras	<i>xi</i>
Lista de tablas	<i>xx</i>
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 GENERALIDADES	1
1.2 HIPÓTESIS.....	3
1.3 OBJETIVO GENERAL.....	3
1.4 OBJETIVOS PARTICULARES	4
2. ANTECEDENTES	5
2.1 PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE.....	5
2.2 TECNOLOGÍAS CATALÍTICAS	5
2.3 PROBLEMA DE CONDICIONES LEAN-BURN	6
2.4 APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE ORO PARA PROTEGER EL MEDIO AMBIENTE ...	6
2.5 PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE CATALIZADORES DE ORO.....	7
2.5.1 Tamaño y forma de las partículas de oro	9
2.5.2 Efecto del soporte en los catalizadores de oro	14
2.5.3 Las especies de oro y su influencia en la actividad catalítica	21
2.5.4 Actividad catalítica de catalizadores de oro en gases de escape	26
2.5.4.1 Influencia de temperatura	26
2.5.4.2 Influencia de los componentes de la mezcla de reacción	26
2.5.4.3 Naturaleza de los catalizadores	33
3. MATERIALES Y MÉTODOS	37
3.1 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES	37
3.1.1 Descripción del Método Sol-Gel.....	38
3.1.2 Síntesis de los soportes de óxidos mixtos Al-Ce-Zr	41

ÍNDICE (Continuación)

	Página
3.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	50
3.2.1 Síntesis de los catalizadores	50
3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN	55
3.3.1 Superficie específica (Método BET)	55
3.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)	57
3.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	61
3.3.3.1 Espectroscopía UV-Vis <i>in situ</i> – Masas	65
3.3.4 Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)	66
3.3.5 Espectroscopía de electrones fotoemitidos de rayos X (XPS).....	75
3.3.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	82
3.3.7 Espectroscopía de estructura fina de rayos X extendidos (EXAFS)	88
3.3.8 Espectrometría de Masas	98
3.3.9 Desorción a Temperatura programada de NO (TPD de NO)	101
3.3.10 Actividad catalítica.....	103
 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 106
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	106
4.1.1 Superficie Específica	107
4.1.2 Fases cristalinas y estimación del tamaño de cristal	109
4.1.3 Estado electrónico.....	117
4.1.4 Capacidad de almacenamiento de oxígeno	124
4.1.5 Actividad catalítica en la reducción de NO y oxidación de CO	129
4.1.6 Interacción del NO con los soportes	133
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	136
4.2.1 Análisis del estado electrónico del oro	136
4.2.1.1 Estado electrónico del oro en los catalizadores recién preparados	136
4.2.1.2 Estudio de la formación de las partículas de oro.....	141
4.2.1.3 Estado electrónico del oro por XPS	150
4.3.2 Estudio de las propiedades estructurales del oro en los catalizadores	158
4.3.2.1 Morfología y tamaño de las partículas de oro por TEM	158
4.3.2.2 Estructura de las especies de oro	167
4.3.3 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores CO	171
4.3.3.1 Actividad catalítica a temperatura ambiente.....	172

ÍNDICE (Continuación)

	Página
4.3.3.2 Actividad catalítica a temperatura elevada	179
4.3.4 Análisis de la interacción del NO con los catalizadores	188
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	190
5.1 CONCLUSIONES	190
5.2 RECOMENDACIONES	193
REFERENCIAS	194
APÉNDICES	208
Apéndice A. Fichas de difracción de rayos X	209
Apéndice B. Artículos relacionados con este trabajo de Tesis	215

ÍNDICE (Continuación)

3.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	51
3.2.1 Síntesis de los catalizadores	51
3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN	56
3.3.1 Superficie específica (Método BET)	56
3.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)	58
3.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	62
3.3.3.1 Espectroscopía UV-Vis in situ – Masas	66
3.3.4 Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)	67
3.3.5 Espectroscopía de electrones fotoemitidos de rayos X (XPS).....	76
3.3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	82
3.3.7 Espectroscopía de estructura fina de rayos X extendidos (EXAFS)	88
3.3.8 Espectrometría de Masas	98
3.3.9 Desorción a Temperatura programada de NO (TPD de NO)	101
3.3.10 Actividad catalítica.....	103
 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 106
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	106
4.1.1 Superficie Específica	107
4.1.2 Fases cristalinas y estimación del tamaño de cristal	109
4.1.3 Estado electrónico.....	117
4.1.4 Capacidad de almacenamiento de oxígeno	124
4.1.5 Actividad catalítica en la reducción de NO y oxidación de CO	129
4.1.6 Interacción del NO con los soportes	133
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	136
4.2.1 Análisis del estado electrónico del oro	136
4.2.1.1 Estado electrónico del oro en los catalizadores recién preparados	136
4.2.1.2 Estudio de la formación de las partículas de oro.....	141
4.2.1.3 Estado electrónico del oro por XPS	150
4.3.2 Estudio de las propiedades estructurales del oro en los catalizadores	158
4.3.2.1 Morfología y tamaño de las partículas de oro por TEM	158
4.3.2.2 Estructura de las especies de oro	167
4.3.3 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores CO	171
4.3.3.1 Actividad catalítica a temperatura ambiente.....	172

ÍNDICE (Continuación)

4.3.3.2 Actividad catalítica a temperatura elevada	179
4.3.4 Análisis de la interacción del NO con los catalizadores	188
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	190
5.1 CONCLUSIONES	190
5.2 RECOMENDACIONES	193
REFERENCIAS.....	194
APÉNDICES	208
Apéndice A. Fichas de difracción de rayos X.....	210
Apéndice B. Artículos relacionados con este trabajo de Tesis	216

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Dependencia de la actividad catalítica con el pH. Izquierda: dependencia del tamaño de las partículas de oro con respecto del pH; derecha: dependencia de la actividad catalítica con respecto del tamaño de las partículas de oro [32].	8
2. Efecto de la interacción oro-soporte en la actividad catalítica (izquierda) y la selectividad (derecha) [31].	11
3. Micrografías obtenidas con TEM, mostrando los diferentes planos cristalinos formados en el catalizador sintetizado por el método DP [31].	11
4. Dependencia de las cantidades relativas de sitios superficiales con el tamaño de la partícula de oro [34].	12
5. Efecto del número de coordinación de oro en la quimisorción de oxígeno y monóxido de carbono. [35].	13
6. Oxidación del CO para diferentes catalizadores en función de la temperatura. (1) Au/ α -Fe ₂ O ₃ (Au/Fe = 1/19, 400 °C), (2) 0.5 % wt Pd/ γ -Al ₂ O ₃ (impregnación, 300 °C), (3) Au polvos, (4) Co ₃ O ₄ (carbonato, 400 °C), (5) NiO (hidratado, 200 °C), (6) α -Fe ₂ O ₃ (hidratado, 400 °C), (7) 5 wt% Au/ α -Fe ₂ O ₃ (impregnación, 200 °C), y (8) 5 wt% Au/ γ -Al ₂ O ₃ (impregnación, 200 °C) [37].	15
7. Actividad catalítica en la oxidación del CO, las línea discontinuas representan a los soporte LS y las continuas a los de HS. □ CeO ₂ LS 300; ◇ Au/CeO ₂ LS 300; △ Au/CeO ₂ LS 500; ○ Au/CeO ₂ LS 700; ■ CeO ₂ HS 300; ◆ Au/CeO ₂ HS 300; ● Au/CeO ₂ HS 500; ▲ Au/CeO ₂ HS 700 [38].	17
8. Perfiles de TPR para los catalizadores (a) CeO ₂ LS- 300, (b) Au/CeO ₂ LS 300, (c) CeO ₂ HS 300, (d) Au/CeO ₂ LS 700 [38].	18

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
9. Actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores con diferente mezcla de óxidos. A temperatura de 473 K, con una relación 1:1 de vapor – gas [39].....	19
10. Imágenes sucesivas de una partícula de oro sobre CeO ₂ durante la observación en TEM [40].	20
11. Evidencia de la fuerte interacción en el Au-CeO ₂ . Izquierda: Imágenes de TEM de una partícula de oro soportada en CeO ₂ , a) en la superficie y b) cubierta con una capa de CeO ₂ ; derecha: Modelo sugerido para el proceso global de la transformación de la partícula de oro a causa de la reducción-oxidación del soporte [40].	21
12. Dependencia del tamaño del cúmulo con la conversión, con dos concentraciones de oxígeno diferentes [41].	22
13. Influencia del tratamiento sobre el contenido de las especies de Au, (A) fresca, (B) reducida a 100 °C y (C) reducida a 300 °C [42].	23
14. Correlación entre conversión catalítica de la oxidación de CO y contenido de diferentes especies de Au [42].....	24
15. Diferentes rutas de activación para las especies de Au [43].....	25
16. Reducción de óxido nítrico con monóxido de carbono sobre catalizadores de oro soportados. Gases de reacción: 0.1 % vol. CO y 0.1 % vol. NO en helio con una velocidad espacial de 20,000 h ⁻¹ cm ³ g-catalizador ⁻¹ [46].....	28
17. Reducción de NO con CO y oxígeno, sobre Au/Al ₂ O ₃ (Δ) y Au/Al ₂ O ₃ +Mn ₂ O ₃ (O). Gases de reacción: 0.1 % vol. CO, 0.1 % vol. NO y 5.0 % vol. O ₂ en helio con una velocidad espacial de 20,000 h ⁻¹ cm ³ g-catalizador ⁻¹ [46]..	29

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
18. Reducción de óxido nítrico con hidrógeno sobre catalizadores de metales preciosos soportados. Gases de reacción: 0.1 % vol. NO, 0.3 % vol. H ₂ , 5.0 % vol. O ₂ y 10 % vol. H ₂ O en helio con una velocidad espacial de 20,000 h ⁻¹ cm ³ g-catalizador ⁻¹ [46].	31
19. Efecto de la concentración de oxígeno sobre Au(0.17 % en peso)/Al ₂ O ₃ en la conversión de NO a N ₂ a 450 °C. Gases de reacción: 0.1 % vol. NO, 0.1 % vol. C ₃ H ₆ , 5.1 % vol. H ₂ O y oxígeno en helio como gas diluyente a una velocidad espacial de 20,000 h ⁻¹ cm ³ g-catalizador ⁻¹ [46]..	33
20. Carga metálica, diámetros promedio de las partículas de oro y superficie específica de los catalizadores probados y conversión de NO a N ₂ y N ₂ O sobre algunos catalizadores de oro y óxidos metálicos. Gases de reacción: 0.1 % vol. NO, 0.1 % vol. C ₃ H ₆ , 5.0 % vol. O ₂ y 10 % vol. H ₂ O en helio como gas diluyente a una velocidad espacial de 20,000 h ⁻¹ cm ³ g-catalizador ⁻¹ [46].	34
21. Actividad catalítica en la reducción de NO usando CO: AuCeSm (A), AuCeLa (B), AuCeGd (C), AuCeY (D). Corriente de alimentación: 1500 ppm de NO, 3000 ppm de CO, 1000 ppm de H ₂ y 5 % de H ₂ O [66].	36
22. Diagrama general del método de síntesis.....	39
23. Diagrama de síntesis de los óxidos.	44
24. Esquema de las condiciones para el depósito de oro empleando el método de depósito-precipitación con urea.	54
25. Difracción de rayos-X por un cristal mostrando los planos que satisfacen la ley de Bragg para un ángulo de incidencia θ	61

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
26. Espectros de UV-vis para el catalizador de Au soportado sobre el óxido mixto con composición $\text{Ce}_{30}\text{Al}_{70}$ ($\text{Ce}_{0.044}\text{Al}_{0.347}\text{O}_{0.69}$) a diferentes temperaturas.	63
27. Esquema del fenómeno de reflectancia difusa observado en un sólido.	64
28. Esquema del equipo para la caracterización por la técnica UV-Vis <i>in situ</i> – Masas.	67
29. Gráfico de los pulsos de H_2 empleando el espectrómetro de masas.	69
30. Primeros pulsos de H_2 cuando el gas pasa por la muestra.....	70
31. Gráfica de OSC después de aplicar la normalización en dos ejes.....	75
32. OSC de la superficie del material del CeO_2 comercial.	75
33. Procesos generados por la excitación de rayos X o fotones.	79
34. Espectro experimental de XPS para el Au.	81
35. Esquema de la columna de un TEM mostrando sus principales componentes.	85
36. a) Imagen típica de NPs de oro soportadas sobre ceria después de un tratamiento de TPR, b) Difracción de electrones de un cristal de oro.	87
37. Representación esquemática del experimento de transición y el espectro de adsorción de rayos X resultante μX vs E para un umbral de absorción de un absorbente en una molécula (por ejemplo, el límite K de hierro que corresponde a la expulsión de un electrón $1s$ mediante la absorción de un fotón de rayos X con $E \geq E_0$ donde E_0 es el umbral de energía). [81].....	90

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
38. Racionalización cualitativa de la ausencia y presencia, respectivamente, de EXAFS en un gas monoatómico como kriptón (Kr) (a y c) y un gas diatómico como bromo (Br ₂) (b y d). [81]	92
39. Datos de reducción y datos de análisis en espectroscopía EXAFS: a) espectro de EXAFS $\chi(k)$ vs k, después de la remoción del fondo; b) la curva sólida es el espectro ponderado de EXAFS $k^3 \chi(k)$ (después de multiplicar $\chi(k)$ por k^3). La curva punteada representa un intento para ajustar los datos con un modelo de segundos vecinos, mediante la técnica de curva de ajuste (CF); c) transformada de Fourier (FT) del espectro de EXAFS ponderado en momentum en espacio (k), a la función de distribución radial $\rho_3(r')$ vs r' en espacio distancia. r' está relacionada a la distancia verdadera r mediante un “cambio de fase” $\alpha = r-r'$. La curva punteada es la función ventana usada para filtrar el pico mayor en el filtrado de Fourier (FF); d) espectro de EXAFS filtrado de Fourier $k^3 \chi'(k)$ vs k (curva sólida) del pico mayor en (c) después de una retrotransformación al espacio k. La curva punteada intenta ajustar los datos filtrados con un modelo de primeros vecinos. [81]	95
40. Esquema de un espectrómetro de masas.....	100
41. Esquema del sistema de reacción, y oxidación a temperatura programada.....	105
42. Patrones de difracción de rayos X de los soportes comerciales.	110
43. Comparación del patrón de difracción de la alúmina preparada por sol-gel (Al ₂ O ₃ SG) con las alúminas de referencia y sus planos cristalográficos. Líneas rojas, γ -alúmina; líneas verdes, χ -alúmina; líneas azules, γ -alúmina y χ -alúmina.	113
44. Patrones de difracción de rayos X de los soportes de óxidos mixtos SG. Soportes Al-Ce, izquierda; soportes Al-CeZr, derecha.	114

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
45. Espectros de UV-Vis de los soportes de óxidos comerciales.	117
46. Espectro de UV-Vis en unidades K.M. para el óxido de cerio con respecto de la energía (eV).	119
47. Espectros de UV-Vis de los soportes de óxidos preparados en el laboratorio.	121
48. Consumo de H ₂ en función de las fracciones de monocapa de oxígeno en la superficie de cada soporte.	125
49. Comparación de la energía de banda prohibida con la capacidad de almacenamiento de oxígeno, respecto del contenido de cerio.	128
50. Conversión de CO (arriba) y de NO (abajo) sobre los soportes de óxidos comerciales.	130
51. Conversión de CO (arriba) y de NO (abajo) sobre los soportes de óxidos preparados en el laboratorio.	132
52. Desorción de NO a temperatura programada sobre los soportes comerciales.	134
53. Espectros de UV-Vis de los catalizadores recién preparados, soportados en óxidos comerciales (izquierda) y en óxidos preparados por sol-gel (derecha). Los espectros se obtuvieron por la resta del espectro del catalizador con el espectro del soporte correspondiente.	137
54. Espectros de UV-Vis del hidróxido de oro recién preparado mediante la hidrólisis de H _{Au} Cl ₄ con NH ₄ OH y calcinado a diferentes periodos.	139
55. Espectros de UV-Vis del hidróxido de oro preparado por la precipitación con NH ₄ OH (curva negra) y NaHCO ₃ (curva gris).	140

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
56. Análisis de la formación de las partículas de oro mediante espectrometría de masas y UV-Vis <i>in situ</i> del catalizador Au-Al. Perfiles de los productos desorbidos a la fase gaseosa (izquierda), espectros de UV-Vis <i>in situ</i> del catalizador (derecha) durante el tratamiento de TPO.	141
57. Comparación de los perfiles de los productos desorbidos a la fase gaseosa con la intensidad del pico del plasmón normalizado a su valor mayor (izquierda); dinámica de cambio de la intensidad y la posición del pico del plasmón (derecha), para el catalizador Au-Al durante el tratamiento térmico con oxígeno.	144
58. Esquema de la formación de las NPs metálicas de oro durante el tratamiento de TPO.	145
59. Dinámica de la formación de las partículas de oro en los catalizadores sobre óxidos comerciales con respecto de la temperatura: Intensidad normalizada del plasmón, izquierda; cambio de la posición del plasmón, derecha.	147
60. Esquema del crecimiento de las NPs de oro según el soporte. Los catalizadores sobre soportes con gran superficie específica tienen una velocidad de crecimiento de las NPs menor que los catalizadores sobre soportes con superficie específica pequeña.	148
61. Dinámica de la formación de las partículas de oro con respecto de la temperatura en los catalizadores de oro soportados sobre óxidos mixtos: Intensidad normalizada del plasmón, izquierda; cambio de la posición del plasmón, derecha.	149
62. Espectros de XPS del oro 4f de los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales, recién preparados.	152

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
63. Espectros de XPS del oro 4f de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos, recién preparados.....	153
64. Espectros de XPS del oro 4f de los catalizadores después de TPO.....	155
65. Espectros de XPS del oro 4f de los catalizadores sobre óxidos mixtos, después de TPO.	156
66. Imágenes de TEM de los catalizadores Au-Ce recién preparada (arriba izquierda), Au-Al y Au-Mg después de TPO (arriba derecha y abajo centro, respectivamente).	159
67. Distribución y tamaño promedio del diámetro de las partículas de oro de los catalizadores sobre óxidos comerciales recién preparados, basados en análisis de imágenes de TEM.	160
68. Distribución del tamaño y valor promedio del diámetro de las partículas de oro de los catalizadores soportados sobre los óxidos comerciales y mixtos, después del tratamiento de TPO.....	163
69. Relación entre el diámetro de las partículas de oro y la superficie específica de los catalizadores basados en óxidos comerciales (izquierda) y los preparados en el laboratorio (derecha): ■, recién preparados; ●, después de TPO y ▲, después de reacción a 500 °C.....	167
70. Izquierda, Espectros de XANES normalizados, T = 150 °C: a) Au-Al SG, b) Au-Al ₇₀ (CeZr) ₃₀ SG, c) Au-Al ₇₀ Ce ₃₀ SG, T = 300 °C: d) Au-Al SG, e) Au-Al ₇₀ (CeZr) ₃₀ SG, f) Au-Al ₇₀ Ce ₃₀ SG, g) Au ⁰ y h) Au ₂ O ₃ [127]. Derecha, arreglo local de Au mediante RDFs, T = 150 °C: a) Au-Al SG, b) Au-Al ₇₀ (CeZr) ₃₀ SG, c) Au-Al ₇₀ Ce ₃₀ SG, T = 300 °C: d) Au-Al SG, e) Au-Al ₇₀ (CeZr) ₃₀ SG, f) Au-Al ₇₀ Ce ₃₀ AG, g) Laminilla de oro (Au ⁰).	168

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
71. Relación entre el número de coordinación y el diámetro de las NPs [132].	171
72. Actividad de los catalizadores a temperatura ambiente, en términos de TOF, soportados sobre óxidos individuales (izquierda) y sobre óxidos mixtos (derecha).	173
73. Porcentaje de disminución de la actividad catalítica de los catalizadores, en la reacción de oxidación de CO, a temperatura ambiente.	174
74. Perfiles de CO ₂ formado (gris) y CO consumido (negro) sobre el catalizador Au-Zr a temperatura ambiente.	176
75. Relación experimental de CO ₂ formado y CO consumido en función de la temperatura, para el catalizador Au-Zr.	180
76. Actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre óxidos individuales. Conversión de CO (izquierda), conversión de NO (derecha) y relación de la formación de CO ₂ con respecto del CO consumido (abajo).	185
77. Actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos. Conversión de CO (izquierda), conversión de NO (derecha) y relación de la formación de CO ₂ con respecto de CO consumido (abajo).	187
78. Perfiles de desorción de NO a temperatura programada sobre los catalizadores basados en óxidos individuales.	189

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Actividad catalítica en función del diámetro (d) de partícula [36]. <i>TOF</i> (por su sigla en inglés): moles de CO oxidados en cada segundo por moles de Au en la superficie de la partícula y, <i>AR</i> (por su sigla en inglés): moles de CO oxidados durante cada segundo por moles de oro total.	14
2. Superficie específica de los óxidos de cerio calcinados. [38]	16
3. Reacciones que intervienen en la formación del gel.	40
4. Compuestos empleados en la síntesis.	42
5. Peso atómico de los metales y fracción en peso del soporte a sintetizar.	45
6. Etiquetas para los diferentes óxidos sintetizados.	50
7. Soportes individuales adquiridos comercialmente.	50
8. Etiquetas para identificar los catalizadores.	55
9. Parámetros utilizados en la deconvolución.	81
10. Superficie específica de los soportes de óxidos comerciales y de óxidos sintetizados en el laboratorio mediante la técnica sol-gel.	107
11. Estimación del tamaño de cristal de los óxidos comerciales.	112
12. Tamaño de cristal de los óxidos preparados en el laboratorio incluyendo al óxido de cerio comercial.	115
13. Energía de banda prohibida de los soportes sintetizados en el laboratorio comparados con la energía de banda prohibida del óxido comercial de cerio.	122
14. Resultado de la OSC en la superficie de las muestras.	126

LISTA DE TABLAS (Continuación)

Tabla	Página
15. Contenido relativo de las especies de oro en los catalizadores, mediante XPS.....	157
16. Valores de diámetro promedio de las NPs de oro de las muestras de los catalizadores recién preparados, después del tratamiento de TPO y después de la prueba catalítica a 500 °C.....	164
17. Valores estimados de CO ₂ adsorbido sobre cada catalizador durante la reacción a temperatura ambiente.	178

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Generalidades

En las últimas décadas, la preocupación por el medio ambiente ha ganado tal interés, que gran parte de la investigación que se hace en diferentes áreas, está destinada a dar solución a los problemas que han surgido debido a la contaminación ambiental.

La contaminación del aire es un grave problema, pues nos afecta directamente en la salud y el bienestar de las plantas y animales. Los contaminantes son sustancias que nos afectan adversamente cuando estamos en contacto con ellos. Existen diferentes contaminantes, que pueden clasificarse dependiendo de la fuente, del daño que provocan y de su reactividad.

Desde los finales de la década de 1960, los hidrocarburos (HC) y el óxido nítrico (NO) se han identificado como los principales responsables de la producción del smog fotoquímico, que involucra a contaminantes como el ozono (O₃) y el peroxiacetilnitrato (PAN).

Uno de los mayores impactos para el medio ambiente, ha sido la contaminación antropogénica, siendo algunos ejemplos de ella, las plantas de producción de energía, las plantas industriales y los diferentes medios de transporte. Se considera que el incremento en el número de automóviles ha sido de las mayores fuentes de contaminantes que causan este tipo de problemas.

En muchos países hay organizaciones que regulan las emisiones de contaminantes en las zonas urbanas mediante normas. A nivel internacional, las regulaciones del estado de California en Estados Unidos, son de las más demandantes.

Existen diferentes métodos efectivos para cumplir con las normas específicas en cada país y reducir de esta manera los agentes que dañan el medio ambiente. Los procesos catalíticos son los más efectivos para este fin. Estos métodos requieren de catalizadores efectivos. Es por ello que es muy importante el diseño de los catalizadores eficientes que cumplan con las siguientes características: Activos, Selectivos, Estables y Económicos.

Los catalizadores que se usan en la actualidad para disminuir la contaminación atmosférica contienen metales como rodio (Rh), platino (Pt) y paladio (Pd). A estos catalizadores se les llama catalizadores de tres vías (TWC por su sigla en inglés, *Three Way Catalysts*), que son capaces de transformar tres sustancias contaminantes en otras menos dañinas. Sin embargo, este tipo de materiales son muy caros por el costo de los metales preciosos que contienen.

En las últimas décadas se descubrió que el oro es un catalizador muy activo, incluso a temperatura ambiente, cuando se tiene en forma de partículas muy pequeñas. Además, el oro se caracteriza por tener un costo menor comparado con los otros metales nobles que incluyen los TWC.

Por esta razón, los catalizadores de oro son materiales con un potencial muy grande, ya que puede ser usado en las reacciones involucradas en la protección del medio ambiente como lo son la oxidación de CO y la reducción de NO.

Este trabajo está enfocado al estudio de catalizadores de oro soportados sobre diferentes óxidos, en la oxidación de CO y reducción de NO. La evaluación de los catalizadores se llevó a cabo en una reacción que incluyó óxido nítrico (NO), monóxido de carbono (CO), propeno (C_3H_6) y oxígeno (O_2) en condiciones semejantes a las de los gases de escape de los automóviles.

1.2 Hipótesis

El uso de soportes con propiedades adecuadas permite la formación de especies de Au activas en la oxidación de CO y en la reducción de NO.

1.3 Objetivo General

El objetivo de este trabajo de investigación es el estudio de la actividad catalítica de catalizadores de oro soportados sobre óxidos comerciales y nanoestructurados, en la oxidación de CO y la reducción de NO.

Para ello, se han establecido los siguientes objetivos particulares:

1.4 Objetivos particulares

- Preparación de los soportes nanoestructurados.
- Caracterización de los soportes.
- Síntesis de catalizadores de oro soportados sobre óxidos comerciales y nanoestructurados.
- Estudio de la formación de las partículas metálicas de oro mediante las técnicas UV-Vis *in situ* - Masas.
- Análisis de las partículas de oro mediante las técnicas TEM, XPS y EXAFS.
- Estudio comparativo de la oxidación de CO y de la reducción de NO en los catalizadores de oro soportados sobre óxidos comerciales y nanoestructurados en condiciones cercanas a los gases de escape.
- Análisis de la adsorción de NO sobre los catalizadores de oro.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

2.1 Protección del medio ambiente

El desarrollo sostenible es un tema importante en el siglo 21 [1]. La humanidad ha estado cambiando la composición de la atmósfera a través de la historia, desde el siglo XVIII, cuando se incrementó la contaminación de la atmósfera con la revolución industrial. El consumo de los combustibles fósiles representa la mayor fuente de energía [2]. El costo es la contaminación del medio ambiente, el impacto en la salud humana y en el clima.

2.2 Tecnologías catalíticas (reacciones catalíticas para la protección del medio ambiente)

La catálisis ha sido una clave para la protección ambiental, promoviendo soluciones efectivas para muchos problemas ambientales. Muchos procesos han sido mejorados a través de diferentes tecnologías catalíticas, por ejemplo: la producción de diésel ultra bajo en azufre [3,4,5], la reformación de metano [6,7,8], la oxidación catalítica de ozono [9,10,11], la utilización de desechos radioactivos

mezclados [12,13,14], el uso de combustibles sólidos y líquidos para cohetes [15,16,17], la reducción selectiva de los óxidos de nitrógeno (NO_x) mediante hidrocarburos y amoníaco (NH_3) [18,19,20,21,22,23] y purificación de los gases de escape para motores de diésel y gasolinas [24,25,26].

2.3 Problema de condiciones lean-burn

Los gases de escape de los automóviles representan una de las fuentes más grandes de contaminación. El incremento en el conocimiento del impacto de las emisiones de los automóviles al ambiente y el incremento en la conciencia del cuidado ambiental de la sociedad, permitió la introducción de estándares de control de emisiones para los motores de los vehículos, a partir de los años sesenta [24]. Sin embargo, las legislaciones en las diferentes zonas del mundo no fueron suficientes para producir los beneficios deseados para el ambiente. Desde entonces, un gran número de investigaciones se han dedicado a reducir las emisiones de los principales contaminantes de los vehículos: el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos (HC) y los óxidos de nitrógeno (NO_x).

2.4 Aplicación de los catalizadores de oro para la protección del medio ambiente

Los catalizadores de tres vías (TWC) fueron una de las primeras posibilidades investigadas para proteger al medio ambiente, mediante la oxidación del monóxido de carbono así como de los hidrocarburos y la reducción de NO . Estos

catalizadores que operan típicamente con una relación de aire/combustible cerca del valor estequiométrico [27,28,29,30], consisten generalmente de una combinación de metales nobles altamente costosos (Rh, Pt, Pd) soportados en un óxido transportador. Es muy importante reducir las emisiones de CO_2 debido a las nuevas regulaciones y tener un consumo más bajo de combustible, es por ello que, debe considerarse trabajar bajo condiciones *lean burn*, que significa que la relación aire/combustible es mayor que la unidad. En las condiciones *lean burn*, el CO y los hidrocarburos alcanzan conversión suficiente usando los TWC convencionales; sin embargo, bajo éstas mismas condiciones, los TWC resultan ineficientes para remover los NO_x . Para lograr esta meta, el método más prometedor sería obviamente diseñar un sistema catalítico que pudiera descomponer directamente al NO en un intervalo de temperatura amplio [18].

2.5 Preparación y estudio de catalizadores de oro.

Entre los catalizadores más utilizados en los últimos años se encuentran los que contienen oro como fase activa. La aplicación del oro en las reacciones catalíticas, data de 1970, cuando se revela una baja actividad en las reacciones de hidrogenación [31]. Sin embargo, en 1987 el grupo de Haruta descubre buena actividad catalítica del oro a temperaturas entre 25°C y -70°C , las cuales son excepcionalmente bajas para un sistema catalítico. La clave del descubrimiento, es la preparación de nanopartículas de oro soportadas en óxidos con propiedades de óxido-reducción (redox), empleando coprecipitación y depósito-precipitación como métodos de síntesis. El tamaño de partícula de oro se controló variando la acidez de la solución que contiene las sales precursoras (Figura 1). De esta forma se

encontró que las partículas de oro con diámetros menores a 5 nm presentan mayor actividad en la reacción de oxidación de CO como se muestra en la Figura 1 [32].

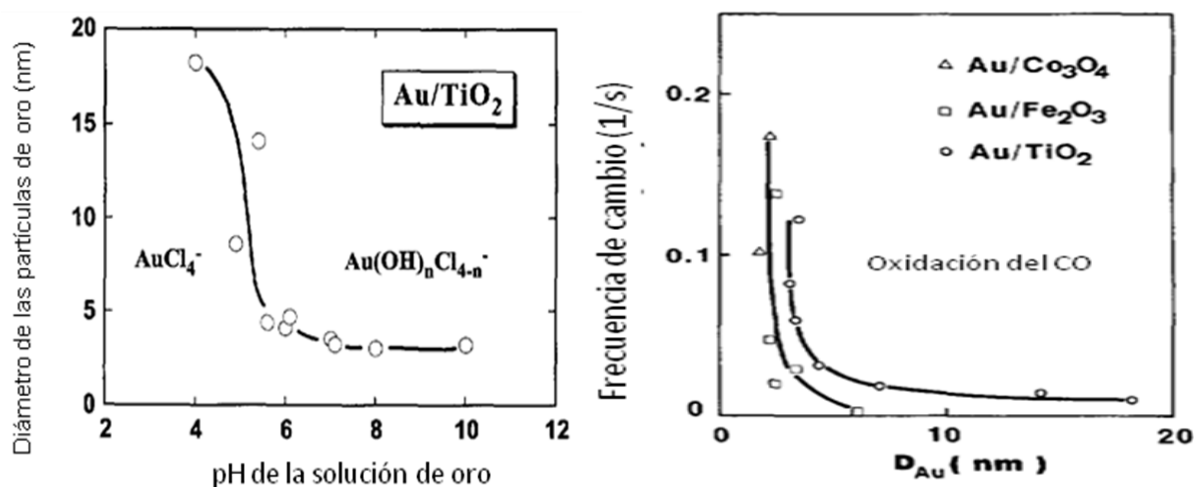


Figura 1. Dependencia de la actividad catalítica con el pH. Izquierda: dependencia del tamaño de las partículas de oro con respecto del pH; derecha: dependencia de la actividad catalítica con respecto del tamaño de las partículas de oro [32].

La cantidad de fase activa en el catalizador también es importante. Andreeva *et al.* estudiaron en 2002, catalizadores de oro soportados con 5%, 3% y 1% en peso de oro. Se determinó que la relación óptima correspondió con 3% en peso de oro [33].

La cantidad de variantes para el estudio de los catalizadores de oro es muy amplia; sin embargo, entre los factores que afectan a la actividad catalítica se encuentran: la forma y tamaño de la partícula depositada (cúmulos, cationes y NPs) y las características del soporte. Dado el impacto de cada uno de los factores, es

necesario estudiarlos individualmente. Por lo que a continuación se especifica cómo afectan los diferentes factores a la actividad catalítica del oro.

2.5.1 Tamaño y forma de las partículas de oro

La importancia de tener partículas pequeñas en las especies de oro, es debido a que se aumenta la superficie específica (S por su sigla en inglés, *Specific Surface*, denotada en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) y con ello, los defectos superficiales como escalones y esquinas. Consecuentemente, se disminuye el número de coordinación (número de átomos vecinos), aumentando así, la facilidad para quimisorber moléculas. Los cambios en las propiedades del oro con el tamaño de partícula son atribuidos a cambios en la configuración electrónica, lo que resulta en un estado de oxidación diferente ó con una configuración electrónica distinta a su estado base.

El grupo de Haruta, en el 2002, demostró que los catalizadores de oro no eran tan activos como los de paladio, por efecto del tamaño de partícula de oro; esto se atribuyó a la temperatura de fusión. El oro tiene una temperatura de fusión de $1064\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el Pd de $1554\text{ }^{\circ}\text{C}$; de tal forma que al realizar el mismo método de síntesis, el tamaño de partícula de Pd era de 5 nm y el de Au de 30 nm . Para corregir esto, dicho grupo decidió sintetizar catalizadores de oro por diferentes métodos. Con el método de depósito-precipitación, controlaron el tamaño de partícula, debido a que depende del pH al cual se lleve a cabo la síntesis, como se muestra en la Figura 2 [31]. Este mismo grupo, estudió diferentes tipos de soportes, como óxidos y algunos hidróxidos de metales de transición. Siendo éstos últimos los más activos, logrando conversiones del 50% de CO a temperaturas menores de

0° C, y presentaron desactivación al cabo de 6 semanas. El catalizador más estudiado fue el que presentaba mayor estabilidad, no el más activo catalíticamente, por lo que se enfocaron en la síntesis de soportes cuya superficie específica fuera mayor de 50 g/m², esto para aumentar la dispersión de las especies de oro en el soporte y evitar la formación de especies de oro de mayor tamaño [31].

Haruta *et al.* en el año 2002, utilizaron diferentes métodos de síntesis de los catalizadores de oro, logrando demostrar cómo el método de síntesis afecta a la actividad catalítica y cómo es que el soporte influye en la formación de sitios activos. El método de depósito-precipitación produjo una interacción mayor entre el soporte y la fase activa, formando de esta manera partículas de oro semiesféricas, que resultaron ser cinéticamente más activas, a diferencia de los catalizadores de platino, en los cuales no se presentó este efecto (Figura 2). También observaron un aumento en la selectividad de los catalizadores de oro, en la reacción de oxidación del propeno, cuando las partículas presentaron forma semiesférica (Figura 2). A través del microscopio electrónico de transmisión, presentaron evidencia directa de la formación de este tipo partículas de oro. En la Figura 3 se muestra una micrografía del catalizador de oro soportado en TiO₂ [31].

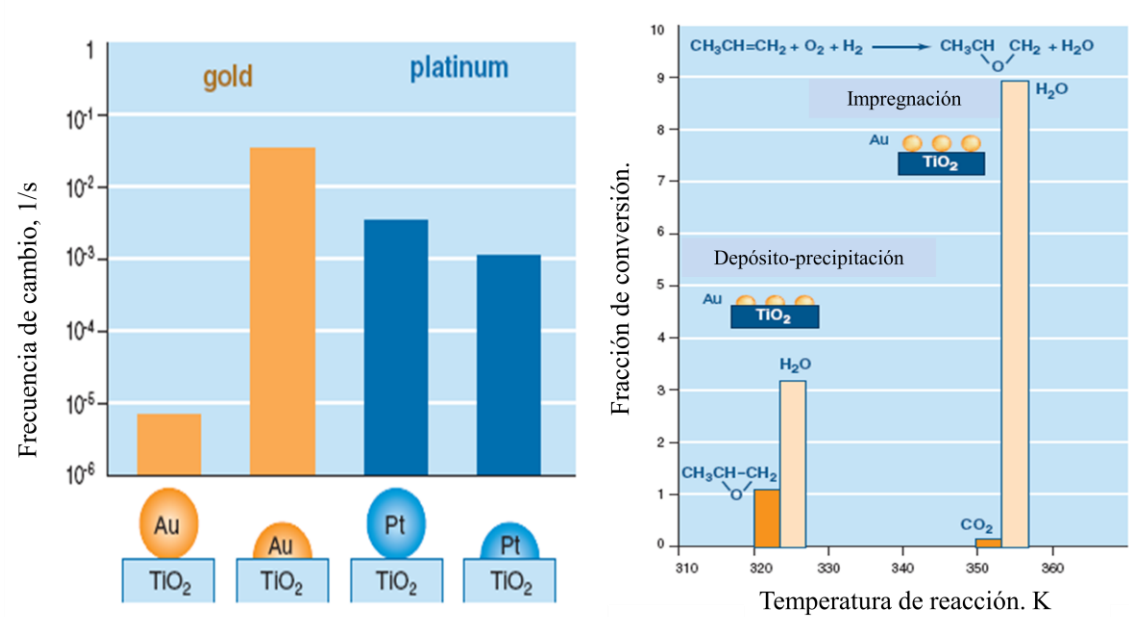


Figura 2. Efecto de la interacción oro-soporte en la actividad catalítica (izquierda) y la selectividad (derecha) [31].

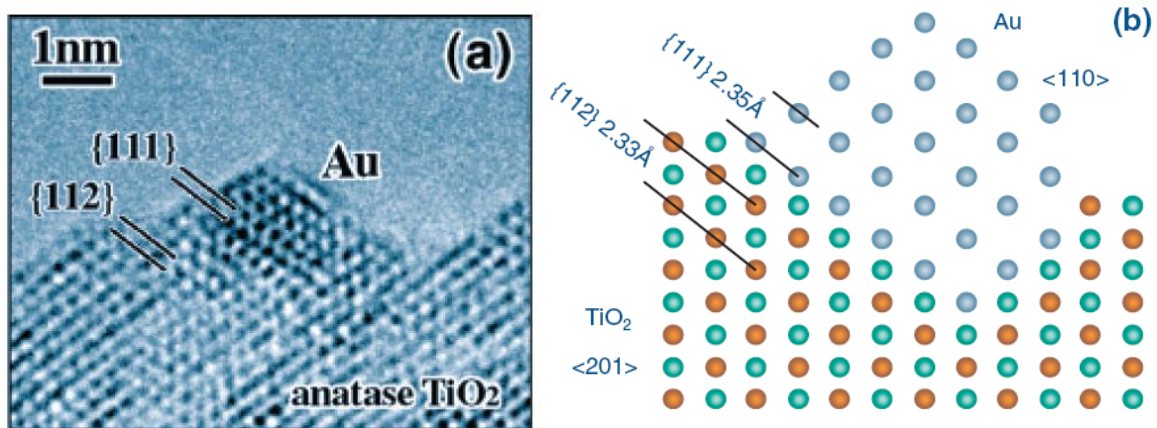


Figura 3. Micrografías obtenidas con TEM, mostrando los diferentes planos cristalinos formados en el catalizador sintetizado por el método DP [31].

El número de coordinación de los átomos de oro también es un factor que afecta a la actividad catalítica. Si se considera una partícula teórica como la que se muestra en la Figura 4, la cantidad de átomos con un determinado número de coordinación depende del tamaño de la partícula de oro; sin embargo, se puede cambiar el modelo teórico y así modificar esta simulación. Se espera que los átomos con menor número de coordinación (esquinas) tengan la mayor probabilidad de quimisorber y sean sitios cinéticamente más activos [34].

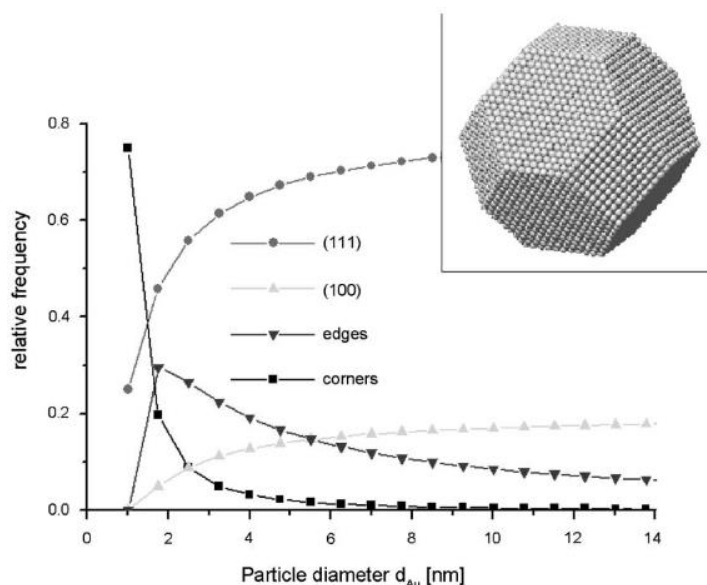


Figura 4. Dependencia de las cantidades relativas de sitios superficiales con el tamaño de la partícula de oro [34].

En el trabajo de López *et al.* del año 2004, se muestran cálculos aplicando la teoría del funcional de la densidad (*DFT*, por su sigla en inglés), para determinar las energías de enlace de CO y átomos de oxígeno sobre partículas de oro. En dichos cálculos se determinó la relación que tiene el número de coordinación de los

átomos de oro con las energías de enlace O-Au y CO-Au. En la Figura 5, se aprecia que la energía con la que se encuentran unidos tanto el oxígeno como el CO a la superficie de oro, es menor para cúmulos conformados por 10 átomos que para átomos en las esquinas, aristas o superficies de Au (111). Por lo tanto concluyeron que los átomos de oro con menor número de coordinación tienen mayor probabilidad de presentar una quimisorción disociativa y formar sitios cinéticamente más activos [35].

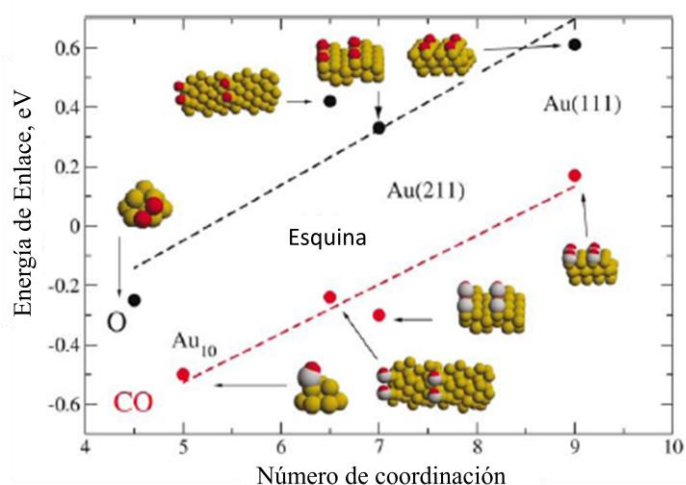


Figura 5. Efecto del número de coordinación de oro en la quimisorción de oxígeno y monóxido de carbono [35].

Otros cálculos [36], muestran que la actividad catalítica en la oxidación de CO a CO₂ depende del diámetro de la partícula de oro y del tipo de mecanismo de reacción que se lleve a cabo, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Actividad catalítica en función del diámetro (d) de partícula [36]. *TOF* (por su sigla en inglés): moles de CO oxidados en cada segundo por moles de Au en la superficie de la partícula y, *AR* (por su sigla en inglés): moles de CO oxidados durante cada segundo por moles de oro total.

Consideración sobre el mecanismo de reacción	TOF	AR
Velocidad uniforme en toda la superficie de la NP	Constante	d^{-1}
Velocidad determinada por los sitios activos en el perímetro de las NPs	d^{-1}	d^{-2}
Velocidad determinada por los átomos en los escalones en la superficie de la NP	$d^{-0.6}$	$d^{-1.6}$
Velocidad determinada por los átomos en las esquinas en la superficie de la NP	d^{-2}	d^{-3}

El diámetro de las NPs de oro soportadas en TiO_2 , fue estimado en base a las mediciones con EXAFS, usando la correlación entre el número de coordinación y el tamaño de las NPs. Ésta técnica de caracterización permite estimar tamaños de partículas más pequeñas a diferencia de otras técnicas como TEM.

Se encontró que la variación de la actividad catalítica en la oxidación de CO, con respecto del diámetro de las NPs de oro es sensible a muchos factores que pueden enmascarar la dependencia real con la estructura. Se concluyó que la actividad para NPs con tamaño menor que 2 nm, se controla por la fracción de sitios con baja coordinación (esquinas y escalones), más que los cambios que dependen del tamaño de las NPs.

2.5.2 Efecto del soporte en los catalizadores de oro

Haruta *et al.* en el 2005, sintetizaron catalizadores de oro soportados en Fe_2O_3 y Co_3O_4 por el método de coprecipitación; y por depósito-precipitación, los

catalizadores fueron soportados en MgO , TiO_2 y Al_2O_3 . Realizaron análisis de actividad catalítica para comparar la eficiencia de diferentes sistemas catalizadores, encontrando que el más activo es el catalizador de oro sobre el soporte de Fe_2O_3 (Figura 6) [37].

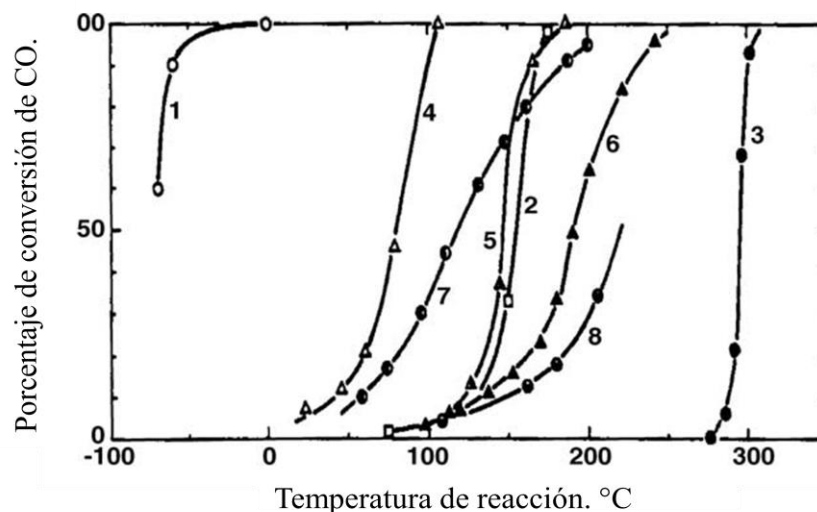


Figura 6. Oxidación del CO para diferentes catalizadores en función de la temperatura. (1) $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Au}/\text{Fe} = 1/19$, $400\text{ }^\circ\text{C}$), (2) $0.5\text{ } \%$ wt Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (impregnación, $300\text{ }^\circ\text{C}$), (3) Au polvos, (4) Co_3O_4 (carbonato, $400\text{ }^\circ\text{C}$), (5) NiO (hidratado, $200\text{ }^\circ\text{C}$), (6) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hidratado, $400\text{ }^\circ\text{C}$), (7) $5\text{ wt}\%$ Au/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (impregnación, $200\text{ }^\circ\text{C}$), y (8) $5\text{ wt}\%$ Au/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (impregnación, $200\text{ }^\circ\text{C}$) [37].

Por otro parte, en fechas recientes se ha demostrado que se puede presentar mayor probabilidad de quimisorción en materiales que presenten movilidad de oxígeno, como es el caso del CeO_2 , aportando así una nueva ruta para que se lleve a cabo la reacción. El óxido de cerio, presenta mayor movilidad de los átomos en la superficie y es capaz de estabilizar a las especies de oro. Uno de los aspectos importantes es el tamaño de grano del óxido de cerio, ya que con tamaños menores se espera un aumento en las vacancias de oxígeno. El CeO_2 tiene la propiedad de formar un óxido con capacidad redox, es decir, puede pasar de su

estado de oxidación Ce^{4+} al de Ce^{3+} formando vacancias de oxígeno o liberando oxígeno de su estructura. A esta capacidad de movilidad de oxígeno se le conoce como capacidad de almacenamiento de oxígeno (*OSC*, por sus siglas en ingles).

En el trabajo realizado por Suk-Yin Lai en el 2006 se utilizó óxido de cerio comercial con baja superficie específica (LS) y otro sintetizado en el laboratorio con mayor superficie (HS) [38]. A estos óxidos se les aplicaron tratamientos térmicos (calcinaciones) a 300°C , 500°C y 700°C en atmósfera de aire; nuevamente se determinó su superficie específica para estudiar el efecto del tratamiento térmico. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 2. En la Figura 7 se observan las pruebas de actividad, donde el catalizador más activo fue el calcinado a 500°C , que tiene una superficie específica menor que el calcinado a 300°C ; el efecto se atribuye a la presencia de compuestos como el agua y cloro que no se han evaporado a 300°C , disminuyendo la actividad catalítica. En la Figura 8 se muestran los perfiles de reducción con temperatura programada (TPR por su sigla en inglés, *Temperature programmed reduction*) para los cuatro catalizadores. Se observó un mayor consumo de H_2 del catalizador Au/CeO_2 , que es el de mayor superficie [38].

Tabla 2. Superficie específica de los óxidos de cerio calcinados. [38]

Muestra	Cantidad de oro (%W)	S_{BET} después de la calcinación.(g/m ²)		
		300 °C	500 °C	700 °C
CeO_2 LS	-	6.7	6.7	5.5
Au/CeO_2 LS	0.7	7.0	6.3	6.4
CeO_2 HS	-	65.5	60.7	29.1
Au/CeO_2 HS	1.5	84.6	78.7	43.0

Con los perfiles obtenidos de TPR, se concluyó que hay una mayor interacción entre las especies de oro y el soporte, debido a que el soporte con mayor superficie específica es el que proporciona mayor consumo de hidrógeno, lo que indica mayor cantidad de sitios para oxidar.

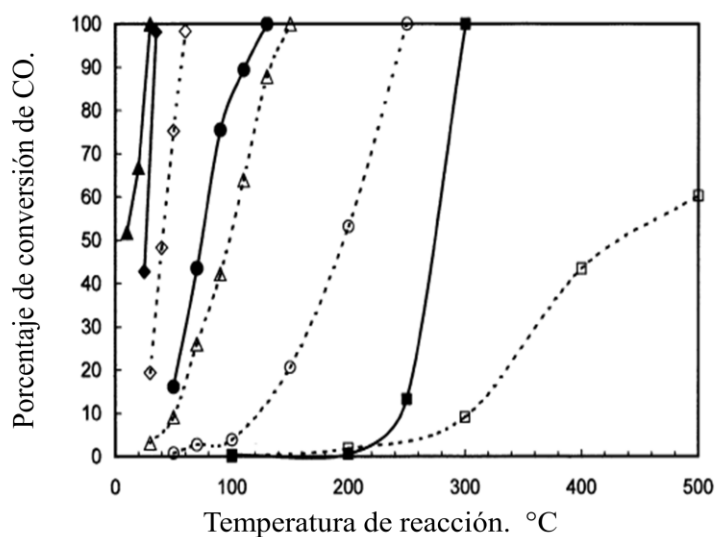


Figura 7. Actividad catalítica en la oxidación del CO, las líneas discontinuas representan a los soportes LS y las continuas a los de HS. □ CeO₂ LS 300; ◇ Au/CeO₂ LS 300; △ Au/CeO₂ LS 500; ○ Au/CeO₂ LS 700; ■ CeO₂ HS 300; ◆ Au/CeO₂ HS 300; ● Au/CeO₂ HS 500; ▲ Au/CeO₂ HS 700 [38].

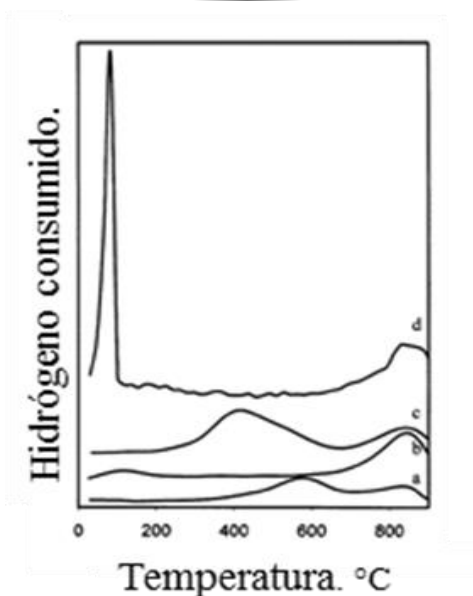


Figura 8. Perfiles de TPR para los catalizadores (a) CeO_2 LS- 300, (b) Au/CeO_2 LS 300, (c) CeO_2 HS 300, (d) Au/CeO_2 LS 700 [38].

Sin embargo, otro de los factores a estudiar es el aditivo, el cual generalmente se emplea para estabilizar al catalizador. En el trabajo realizado por Jinming Hua *et al.* en el 2005, para la formación de CO_2 y H_2 a partir de agua en fase vapor y monóxido de carbono, se muestra que al adicionar diferentes metales se presentan modificaciones de la actividad catalítica y la estabilidad. Las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores dieron como resultado que al adicionar Bi, Ti ó Mn al soporte de Fe_2O_3 , éstos se comportan como un veneno, disminuyendo la actividad catalítica y la estabilidad. Para los metales Zn, Cr y Cu, se observó un pequeño aumento en la actividad catalítica y en la estabilidad; sin embargo, los que presentaron la mejor actividad fueron los catalizadores con La, Mn y Zr con una conversión aproximada al 90% y buena estabilidad. Los resultados se muestran en la Figura 9 [39].

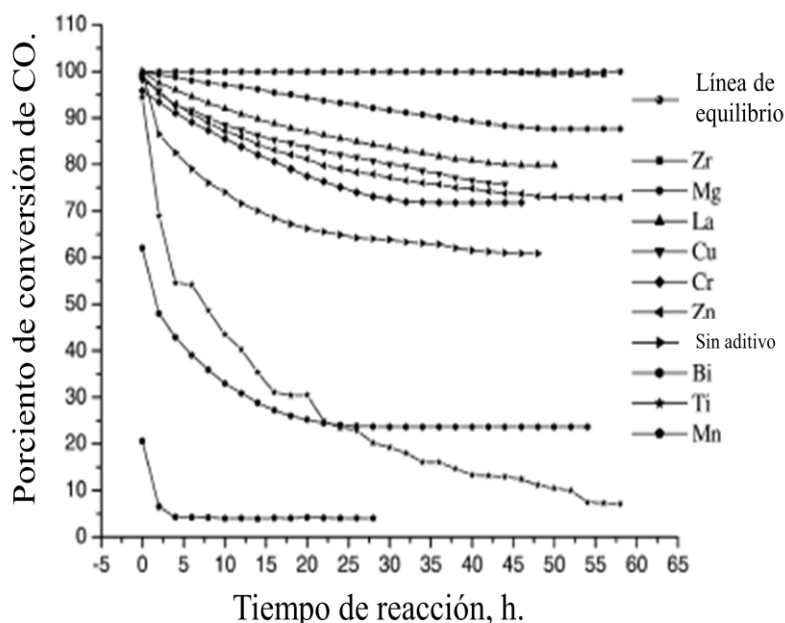


Figura 9. Actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores con diferente mezcla de óxidos. A temperatura de 473 K, con una relación 1:1 de vapor – gas [39].

Otro efecto importante que tiene el soporte sobre las NPs de oro, es el que presentó Akita *et al.* [40]. En ese trabajo, se muestra como un óxido reducible, como el óxido de cerio, puede modificar la estructura y estado químico del oro (Figura 10). En este experimento se observó que, el cambio de la forma, la difusión y la recuperación de una partícula de oro dependen del estado de oxidación o de la densidad de las vacancias de oxígeno en la superficie. Parece que este fenómeno se causa por el cambio de la energía en la interfase, provocado por un factor externo, que en este caso es el haz de electrones, así como por la rápida difusión de los átomos de oro, asociados con el rápido incremento y decremento de las vacancias de oxígeno en CeO_2 .

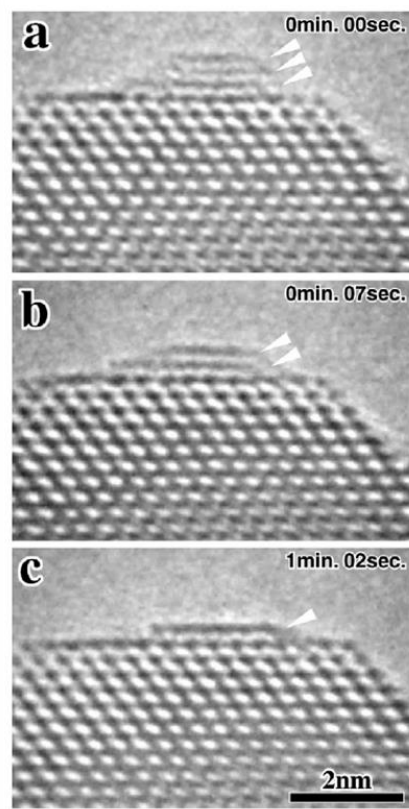


Figura 10. Imágenes sucesivas de una partícula de oro sobre CeO_2 durante la observación en TEM [40].

En la Figura 11 se muestra la fuerte interacción que presentó el oro con el soporte (CeO_2) [40]. Es claro ver que al principio del experimento, la partícula de oro se encuentra sobre la superficie y al final del proceso, presenta un recubrimiento del mismo soporte, de manera que queda embebida con él. Akita *et al.* sugieren un modelo del proceso reducción-oxidación del soporte, por medio del cual se observa el movimiento de la partícula de oro, la formación de dicha partícula de oro en otro lugar de la superficie del soporte y el recubrimiento de la misma con ceria.

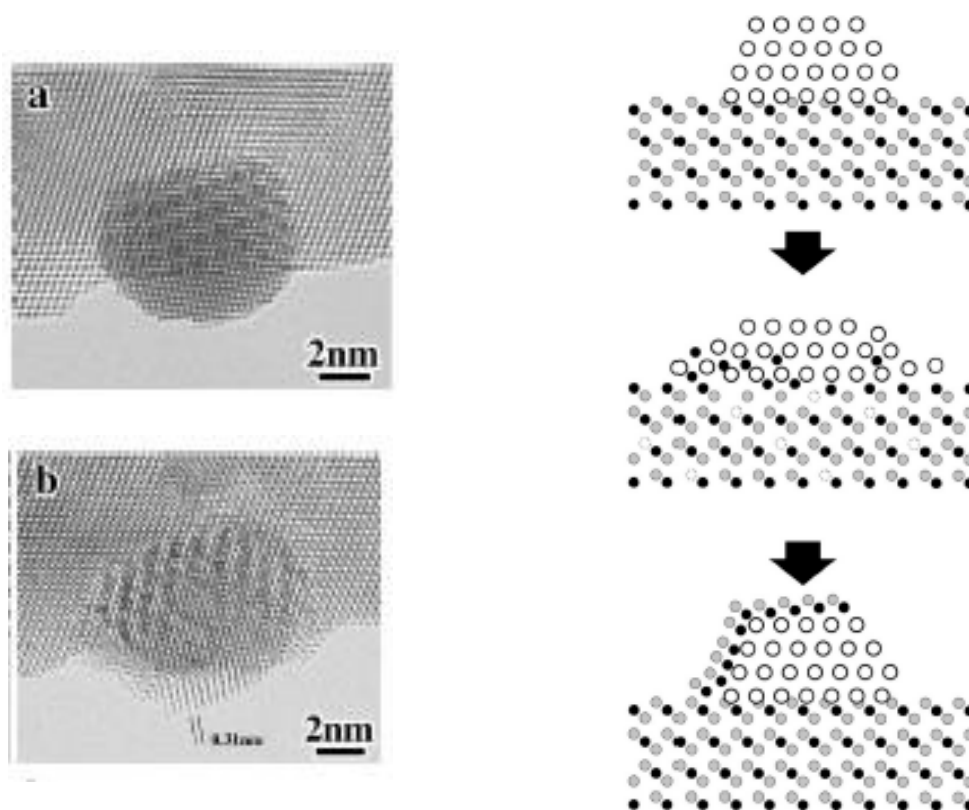


Figura 11. Evidencia de la fuerte interacción en el Au-CeO₂. Izquierda: Imágenes de TEM de una partícula de oro soportada en CeO₂, a) en la superficie y b) cubierta con una capa de CeO₂; derecha: Modelo sugerido para el proceso global de la transformación de la partícula de oro a causa de la reducción-oxidación del soporte [40].

2.5.3 Las especies de oro y su influencia en la actividad catalítica

Las especies de oro en los catalizadores producidos no siempre son del mismo tipo, ya que se pueden presentar cúmulos, NPs ó cationes de oro; por esta razón se ha provocado un debate entre los investigadores, al tratar de demostrar cuál de ellas es la cinéticamente más activa. Salisbury *et al.* en el año 2000, mostraron que el oro oxidado tiene sitios activos en los catalizadores; por la síntesis de cúmulos de oro con diferentes cantidades de átomos, se relacionó cuál de ellos tenía la mayor actividad catalítica. La síntesis de los cúmulos se realizó evaporando

átomos de un cilindro hueco de oro, los cuales se analizaron en un reactor por medio de pulsos realizando dos corridas con diferentes concentraciones de oxígeno, para poder identificar al cúmulo capaz de producir oxígeno más reactivo, ya sea peróxido (O_2^-) o un estado de oxidación mayor (superoxo). En la Figura 12 se observan las pruebas de actividad de los cúmulos utilizando espectrometría de masas. Los resultados muestran que los cúmulos con un número impar de átomos presentan una actividad muy baja, mientras que los átomos con números pares son muy activos. El cúmulo más activo es el que está conformado por 6 átomos [41].

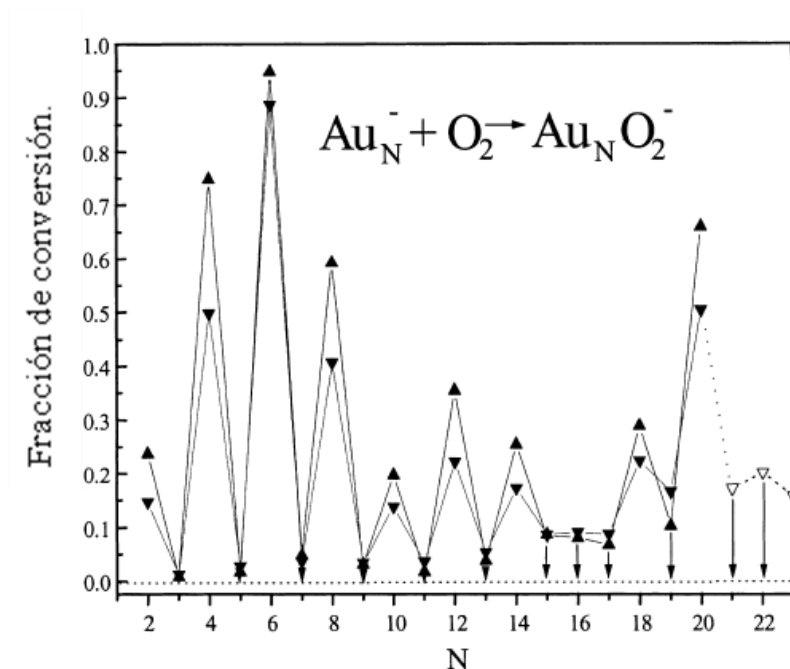


Figura 12. Dependencia del tamaño del cúmulo con la conversión, con dos concentraciones de oxígeno diferentes [41].

En el estudio realizado por Concepción P. *et al.* en 2006, se determinó la presencia de especies de oro diferentes a las metálicas, y pudieron corroborar la

fijación y estabilización de éstas en los catalizadores. En la Figura 13 se muestra el resultado de un análisis de adsorción de CO empleando la espectroscopía de infrarrojo, en muestras de Au/CeO₂ a -183 °C, incrementando la presión del gas. En el inciso (A) se observa la muestra fresca, en el (B) se encuentra la muestra reducida a 100 °C y en el (C) la muestra fue reducida a 300 °C. El pico que se observa en la longitud de onda de 2154 cm⁻¹ corresponde a la adsorción de CO en la especie Au⁺, que resulta ser la más estable. De manera similar la especie metálica (Au⁰) se encuentra a 2102 cm⁻¹. Se demostró que la especie menos estable fue la registrada a 2130 cm⁻¹ que corresponde CO adsorbido en sitios de Au-O, pues desaparece cuando se reduce a 300 °C [42]. En conclusión, las especies catiónicas son cinéticamente más activas a temperaturas bajas.

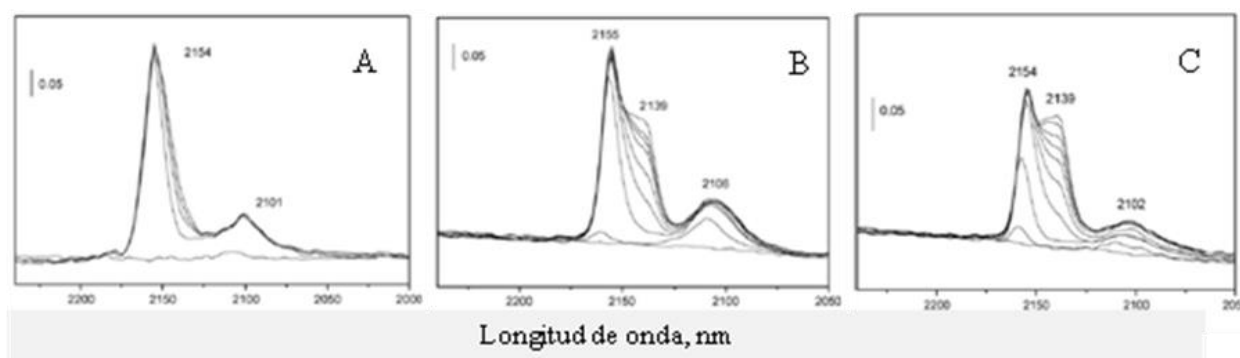


Figura 13. Influencia del tratamiento sobre el contenido de las especies de Au, (A) fresca, (B) reducida a 100 °C y (C) reducida a 300 °C [42].

Este grupo también estudió la correlación entre la conversión catalítica de la oxidación de CO y el contenido de diferentes especies de Au (Figura 14). El estudio indicó que la relación de especies de oro en mayor cantidad son las especies

catiónicas, por lo que se concluye que las especies cinéticamente activas son las especies catiónicas.

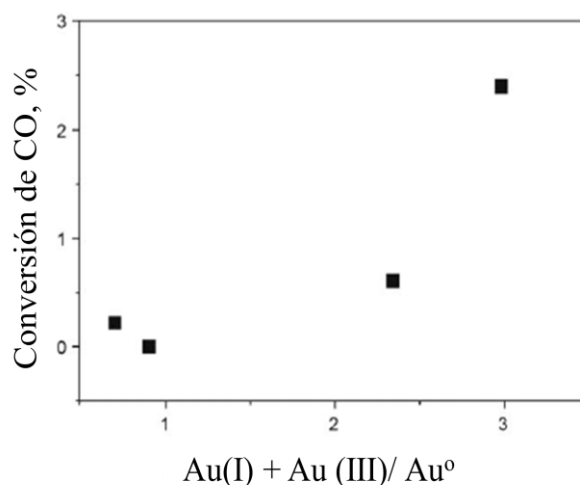


Figura 14. Correlación entre conversión catalítica de la oxidación de CO y contenido de diferentes especies de Au [42].

Después de la revisión de la literatura, se puede apreciar que la formación de una especie de oro cinéticamente activa no solo depende del tamaño, soportes o especies de oro, también se puede modificar cambiando la configuración electrónica del átomo de oro formando un estado excitado. Aún no se determina completamente cómo se puede formar el estado excitado, sin embargo hay varias teorías acerca de los factores que pueden influir. Para formar un estado excitado del oro existen dos posibles rutas (i) la transferencia de un electrón del orbital 5d al orbital 6s formando especies de oro con una configuración de la siguiente forma $\text{Au } d^{10-\delta} s^{1+\delta}$; (ii) la transferencia de electrones del oro hacia el soporte formando la configuración electrónica $\text{Au } d^{10-\delta} s^{1+\delta}$.

Zhengping Hao *et al.* en el 2000 plantearon una tercer ruta para la formación de estados excitados; sometieron el catalizador fresco a diferentes tratamiento térmicos para oxidar las especies de oro en la muestra y así formar especies diferentes a las de Au^{3+} las cuales se deben a la presencia de sodio y cloro en los precursores y pasar a un estado de oxidación de Au^{1+} , que se ha reportado como el más activo para la oxidación del CO (Figura 15) [43].

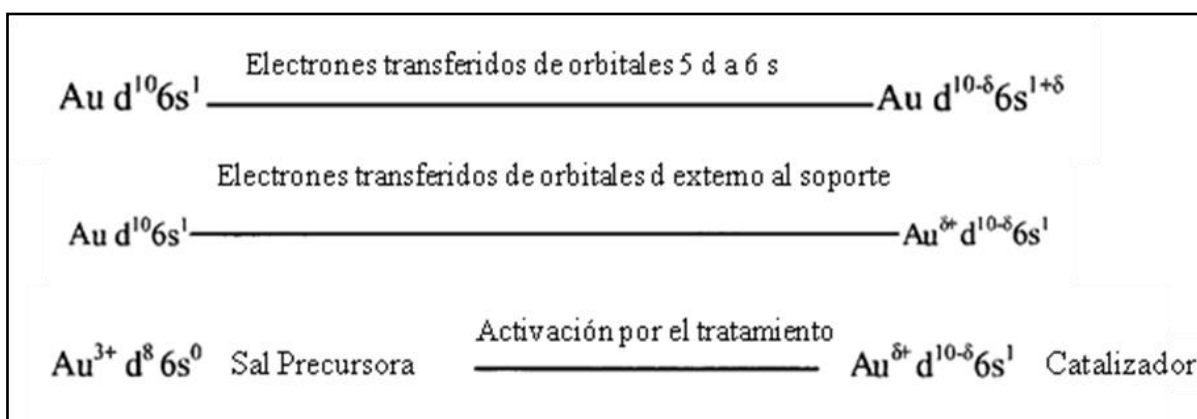


Figura 15. Diferentes rutas de activación para las especies de Au [43].

Desde que se reportó que el oro muestra una actividad catalítica extraordinariamente alta para la oxidación del monóxido de carbono, cuando se deposita como NPs sobre óxidos metálicos seleccionados [44,45], el oro ha provocado un gran interés en los científicos.

2.5.4 Actividad catalítica de catalizadores de oro en gases de escape

2.5.4.1 Influencia de temperatura

Los catalizadores de oro son activos en varias reacciones [31], incluso aquellas que son muy importantes para la remoción del NO. Recientemente, se ha reportado al oro como catalizador para la reducción del NO con hidrógeno H₂, CO o hidrocarburos [46,47,48]. El orden relativo de la actividad sobre catalizadores de oro es O₂ + CO > NO₂ + CO > NO + CO > O₂ + H₂ > NO₂ + H₂ > NO + O₂ > NO₂ + C₃H₆ > O₂ + C₂H₆ > NO + C₃H₆ [47]. Se deben tomar en cuenta la combinación de la oxidación de NO a NO₂ y la reducción de NO₂ mediante gases tales como monóxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos, cuando se busquen mejoras en el desarrollo de catalizadores basados en oro.

2.5.4.2 Influencia de los componentes de la mezcla de reacción

La reducción de NO mediante CO es una de las reacciones que ocurren en los convertidores catalíticos para la purificación de los gases de escape del motor, como a continuación se describe por la 2.1,



El rodio es el más activo de los metales preciosos para efectuar la conversión catalítica de NO por medio de CO [27,49]. Aunque hay algunas diferencias en la literatura referentes al orden relativo de actividad reportado para el grupo de metales del platino [50,51,52,53], un orden bien establecido es Rh > Pd > Pt.

Ueda y Haruta [46] publicaron en 1999 un trabajo en cual estudian la actividad de algunos catalizadores de oro soportados en diferentes óxidos metálicos, en la conversión de NO usando CO como agente reductor. Ellos afirman que ésta reacción ocurre a 50 °C sobre el catalizador Au/Al₂O₃, y que se obtiene 8.9 % de conversión a óxido nitroso (N₂O), descrita mediante la 2.2,



y 13.4 % de conversión a N₂ a los 100 °C. A diferencia de otros autores [50,53], donde obtienen N₂O por arriba de los 127 °C y N₂ alrededor de los 300 °C, respectivamente. Es especialmente notable que los óxidos que contienen hierro, proveen la actividad catalítica más alta para la reacción NO + CO. La reducción de NO por CO sobre Au/NiFe₂O₄ toma lugar a 27 °C para formar N₂O y a 100 °C la mayor parte de NO se reduce a N₂ (Figura 16).

Catalizador	Conversión de NO a N ₂ y N ₂ O(%)				
	27 °C N ₂ , N ₂ O	50 °C N ₂ , N ₂ O	100 °C N ₂ , N ₂ O	150 °C N ₂ , N ₂ O	200 °C N ₂ , N ₂ O
Au/MgO		0.0 , 5.4	8.2 , 15.2	42.7 , 0.2	81.5 , 0.0
Au/Al ₂ O ₃		0.0 , 8.9	13.4 , 24.7	57.2 , 0.4	92.3 , 0.0
Au/TiO ₂		0.0 , 7.2	10.9 , 18.4	47.6 , 0.0	85.9 , 0.0
Au/ α -Fe ₂ O ₃	0.0 , 32.5	0.0 , 49.5	22.6 , 51.4	78.0 , 0.0	100 , 0.0
Au/ZnO		0.0 , 12.7	18.9 , 32.7	62.4 , 0.0	97.4 , 0.0
Au/MnFe ₂ O ₄	0.0 , 98.9	0.2 , 98.5	81.1 , 4.9	96.5 , 0.0	100 , 0.0
Au/CoFe ₂ O ₄	0.0 , 64.5	0.0 , 96.1	45.6 , 32.7	94.3 , 0.0	100 , 0.0
Au/NiFe ₂ O ₄	0.0 , 97.4	0.4 , 98.2	86.4 , 12.0	94.0 , 0.0	100 , 0.0
Au/ZnFe ₂ O ₄	0.0 , 84.1	0.0 , 97.8	83.8 , 15.4	100 , 0.0	100 , 0.0
Au/NiFe ₂ O ₄ ^b	0.0 , 82.4	0.0 , 89.4	92.1 , 8.2	95.2 , 0.0	100 , 0.0
Au/NiFe ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ ^c	0.0 , 24.7	0.0 , 39.4	15.5 , 42.8	62.3 , 0.2	95.3 , 0.0

Figura 16. Reducción de óxido nítrico con monóxido de carbono sobre catalizadores de oro soportados. Gases de reacción: 0.1 % vol. CO y 0.1 % vol. NO en helio con una velocidad espacial de 20,000 h⁻¹ cm³ g-catalizador⁻¹ [46].

Para el abatimiento de los gases de escape en condiciones *lean-burn*, en la reacción NO + CO es importante la adición de oxígeno, especialmente a baja temperatura. La Figura 17 compara la reducción de NO con CO (1 % vol.) sobre Au/Al₂O₃ con una mezcla mecánica de Mn₂O₃ con Au/Al₂O₃ en presencia de una alta concentración de oxígeno (5 % vol.). Sobre Au/Al₂O₃, la reacción CO + NO se inhibe fuertemente por la presencia de oxígeno, dando una conversión máxima de NO a N₂ de 5 %. La reacción de O₂ + CO se lleva a cabo en primer lugar antes que la de NO + CO. Por otro lado, la mezcla mecánica de Mn₂O₃ con Au/Al₂O₃ provee una conversión de NO a N₂ más alta (21 %) a 350 °C. Es probable que el Mn₂O₃ catalice la reacción de NO con O₂ para formar dióxido de nitrógeno (NO₂), el cual

reacciona con el CO adsorbido en la superficie de las partículas de oro soportadas en Al_2O_3 [46], como se muestra en la ecuación 2.3,

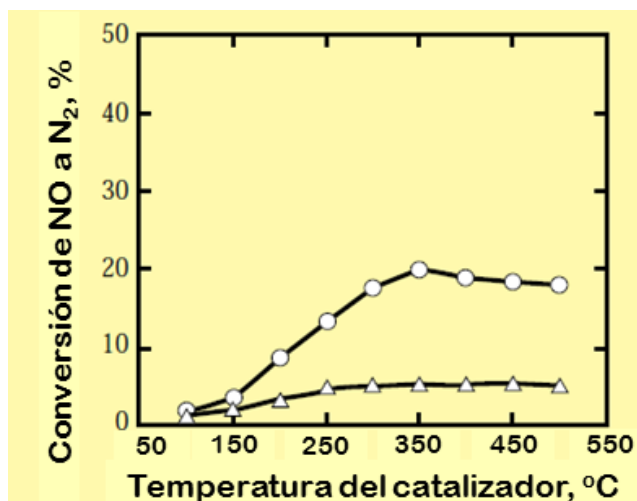


Figura 17. Reducción de NO con CO y oxígeno, sobre $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Δ) y $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Mn}_2\text{O}_3$ (O). Gases de reacción: 0.1 % vol. CO, 0.1 % vol. NO y 5.0 % vol. O_2 en helio con una velocidad espacial de $20,000 \text{ h}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ g-catalizador}^{-1}$ [46].

El hidrógeno también está presente en los gases de escape pues proviene de la combustión de los hidrocarburos, porque puede ser generado ya sea de la reacción de desplazamiento de agua a gas (WGS por su sigla en inglés, *Water Gas Shift reaction*) (ecuación 2.4) o de la reacción de reformación de vapor (*steam reforming reaction*, en inglés) (ecuación 2.5), como se muestra en las ecuaciones químicas siguientes,



En la Figura 18 se enlistan los resultados publicados por Ueda y Haruta en 1999 [46], para la reducción de NO por medio de H₂ sobre los catalizadores de Au, Pd, Pt, Rh, Ru e Ir, en presencia de oxígeno. La secuencia relativa de actividad catalítica es: Pt > Rh > Pd > Au, Ru > Ir. Taylor [50] propone que las rutas de reacción para la reducción de NO mediante hidrógeno sobre Pd y Pt soportados sobre Al₂O₃ son: la descomposición de NO sobre los metales seguida por la remoción de las especies de oxígeno adsorbidas por hidrógeno (ecuación 2.6),



Catalizador	Conversión de NO a N ₂ y N ₂ O(%)				
	50 °C N ₂ , N ₂ O	100 °C N ₂ , N ₂ O	200 °C N ₂ , N ₂ O	300 °C N ₂ , N ₂ O	350 °C N ₂ , N ₂ O
Ru/Al ₂ O ₃	0.0 , 0.0	5.2 , 3.2	27.3 , 5.8	7.9 , 0.0	1.2 , 0.0
Rh/Al ₂ O ₃	0.2 , 1.5	5.4 , 34.5	0.5 , 0.0	0.5 , 0.0	0.2 , 0.0
Pd/Al ₂ O ₃	0.0 , 0.8	2.7 , 0.0	1.2 , 0.0	2.1 , 0.0	1.2 , 0.0
Pd/TiO ₂	2.8 , 6.8	21.7 , 25.8	2.8 , 2.6	27.4 , 17.5	24.4 , 15.7
Ir/Al ₂ O ₃	0.0 , 0.0	6.4 , 2.8	32.4 , 0.2	12.4 , 0.0	7.9 , 0.0
Pt/Al ₂ O ₃	0.4 , 4.4	6.6 , 55.6	0.2 , 0.0	2.8 , 0.0	0.2 , 0.0
Pt/TiO ₂	1.5 , 5.8	10.5 , 40.1	0.4 , 0.2	0.6 , 0.0	0.2 , 0.0
Au/Al ₂ O ₃	0.0 , 0.0	6.4 , 2.8	32.4 , 0.2	12.4 , 0.0	7.9 , 0.0
Au/TiO ₂	0.0 , 0.0	7.8 , 1.5	34.3 , 0.0	10.7 , 0.0	4.2 , 0.0

Figura 18. Reducción de óxido nítrico con hidrógeno sobre catalizadores de metales preciosos soportados. Gases de reacción: 0.1 % vol. NO, 0.3 % vol. H₂, 5.0 % vol. O₂ y 10 % vol. H₂O en helio con una velocidad espacial de 20,000 h⁻¹ cm³ g-catalizador⁻¹ [46].

El orden para la reducción de NO mediante H₂ en [48], se puede explicar por el hecho de que el oro provee la actividad catalítica intermedia, entre los metales preciosos, tanto para la descomposición de NO como para la reacción de O₂ + H₂. Sobre el catalizador de Pd/TiO₂, las dos conversiones máximas para la reducción de NO por medio de hidrógeno aparecen a las temperaturas de 100 y 300 °C; y esto está relacionado con la oxidación de NO a NO₂ [54]. La combinación de la oxidación de NO mediante oxígeno y la reducción de NO₂ por hidrógeno pueden mejorar la conversión de los NO_x como en el caso de la reacción de NO + CO + O₂.

Debido a que Ueda y Haruta [46] encontraron que dentro de la serie de catalizadores que prepararon, el catalizador Au/Al₂O₃ es el que presenta mayor conversión de NO a N₂ en la reducción de NO, procedieron a estudiar este sistema

con más detalle. Por ejemplo, el efecto que tiene la humedad en los reactivos. Es muy diferente el efecto que tiene la humedad en los reactivos cuando se trata de un catalizador de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que sólo sobre el soporte Al_2O_3 . La conversión a N_2 disminuye sobre Al_2O_3 cuando se incrementa la concentración de agua a los reactivos; sin embargo, ésta conversión se incrementa si se trata del catalizador $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El efecto potenciador del agua se ha observado también en la oxidación de CO sobre catalizadores de oro soportados [55,] y esto provee catalizadores de oro con una ventaja potencial significativa para su aplicación en la combustión de gases de escape, ya que los gases de escape contienen una concentración de agua mayor al 10 % en volumen. Es importante mencionar que los catalizadores que consisten de óxidos de metales de transición como Cu , Ag y Co , se desactivan con la humedad [56,57,58,59]. En caso del Pt soportado sobre óxidos metálicos, la conversión de NO se mantiene a pesar de la presencia de altas concentraciones de agua pero está acompañado de la formación de N_2O [60,61,62].

El efecto de la presencia de oxígeno en la corriente de los reactivos también se estudió por Ueda y Haruta. En la Figura 19 se muestra que cuando el oxígeno no está presente en la alimentación, la conversión de NO a N_2 es muy baja (8.4 %) cuando se trata de un catalizador de Au (0.17 % en peso)/ Al_2O_3 . En cambio, cuando se adiciona oxígeno en la corriente de alimentación, ésta conversión se puede incrementar hasta un 69 %, cuando la concentración de oxígeno está al 4 % en volumen. Enseguida puede apreciarse que la conversión a N_2 permanece casi constante cuando la concentración de oxígeno se mantiene en el intervalo de 6 a 20 % en volumen. Con esto se puede decir que el oxígeno es indispensable en la reducción de NO mediante propeno. La conversión estable de NO sobre catalizadores de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con una concentración elevada de oxígeno, resulta apropiada y conveniente para aplicaciones con gases de escape bajo condiciones

lean-burn, las cuales generalmente contienen oxígeno en concentraciones entre 1 y 15 % en volumen.

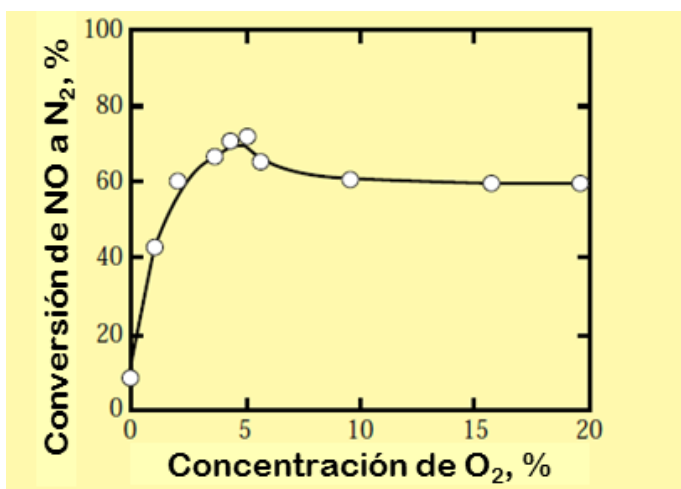


Figura 19. Efecto de la concentración de oxígeno sobre Au(0.17 % en peso)/Al₂O₃ en la conversión de NO a N₂ a 450 °C. Gases de reacción: 0.1 % vol. NO, 0.1 % vol. C₃H₆, 5.1 % vol. H₂O y oxígeno en helio como gas diluyente a una velocidad espacial de 20,000 h⁻¹ cm³ g-catalizador⁻¹ [46].

2.5.4.3 Naturaleza de los catalizadores

En el estudio de los catalizadores de oro en la reducción de NO y oxidación de CO, así como en otras reacciones, es muy importante tomar en cuenta el efecto que causa la naturaleza del soporte en el oro, en cada una de ellas.

La reducción de NO a N₂ mediante propeno, se lleva a cabo a diferente temperatura dependiendo del tipo de óxido metálico usado como soporte para el oro, como se muestra en la Figura 20 [46].

Catalizador	Método de preparación ^a	Au ^b (% en peso)	d _{Au} ^c (nm)	Superficie específica (m ² g ⁻¹)			Conversión de NO a N ₂ (%) ^d				
					200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
Au/MgO	DP	0.85	5.1	166	8.6	12.6	20.2	42.5	37.7		
Au/Al ₂ O ₃	DP	0.17	-	172	3.8	12.3	30.8	50.9	80.7	80.5	61.6
Au/Al ₂ O ₃	DP	0.28	4.9	173	4.2	6.8	12.2	34.1	50.7	39.4	
Au/Al ₂ O ₃	IMP	1.1	32.0	174			0.1	18.2	15.5	10.3	
Au/TiO ₂	DP	0.76	3.3	39	5.5	8.1	18.4	30.4	18.9		
Au/α-Fe ₂ O ₃	DP	0.79	3.4	23	6.1	12.3	7.8	3.1	1.7		
Au/ZnO	CP	1.2	3.5	36	24.4	49.2	35.1	23.5	14.0		
Au/ZrO ₂	DP	0.84	3.8	24	12.3	32.4	24.5	17.4	8.2		
Al ₂ O ₃	-	-		174				0.5	1.2	1.8	2.6

Figura 20. Carga metálica, diámetros promedio de las partículas de oro y superficie específica de los catalizadores probados y conversión de NO a N₂ y N₂O sobre algunos catalizadores de oro y óxidos metálicos. Gases de reacción: 0.1 % vol. NO, 0.1 % vol. C₃H₆, 5.0 % vol. O₂ y 10 % vol. H₂O en helio como gas diluyente a una velocidad espacial de 20,000 h⁻¹ cm³ g-catalizador⁻¹ [46].

El oro soportado sobre ZnO, α-Fe₂O₃ y ZrO₂ es activo a baja temperatura. Este efecto es más apreciable en el catalizador Au/ZnO, ya que a los 250 °C, éste catalizador alcanza un máximo en la conversión a N₂ de 49% y además, un 16% en la conversión a N₂O, como se muestra en la ecuación 2.7,



El oro soportado sobre MgO y TiO₂ proporciona la conversión de NO a una temperatura intermedia. El oro (1 % en peso) soportado en Al₂O₃ provee una conversión notable a N₂ con un máximo de 51 % a 400 °C, temperatura a partir de la cual no se observa la formación de N₂O.

Así como la naturaleza del soporte es importante para la actividad de los catalizadores de oro, el tamaño de las NPs de oro es un aspecto que no debe olvidarse, para asegurar la eficiencia de los mismos, ya que su actividad depende de su tamaño. A su vez, el tamaño de las NPs de oro, depende en gran medida del método de síntesis de los catalizadores de oro. Como se ha mencionado antes, por ejemplo, para la oxidación de CO [63]. Para la reducción de NO, el tamaño de las NPs de oro también es uno de los factores de vital importancia [64]. El catalizador Au/Al₂O₃ sintetizado mediante el método de impregnación [46], contiene partículas de oro mucho más grandes (32 nm) que el mismo catalizador de Au/Al₂O₃ (4.9 nm) sintetizado por el método de depósito-precipitación. Este incremento en las NPs de oro afecta a su eficiencia, provocando una actividad menor en la reducción de NO mediante propeno. El contenido más bajo de Au (~0.2 % en peso) sobre Al₂O₃, proporciona la conversión de NO a N₂ más alta (80 %), aunque requiere de una temperatura de reacción relativamente mucho mayor, 450 °C. Es importante mencionar que para éste catalizador el tamaño de las NPs de oro no es detectable.

En el 2008, Lyuba Ilieva y col. estudiaron la reducción de NO por medio de CO sobre catalizadores de oro soportados en ceria impurificado por metales de tierras raras, como Y, La, Sm y Gd [65]. Estos catalizadores mostraron alta actividad y estabilidad (Figura 21).

Las conversiones tanto de NO como de CO estuvieron cerca de 100 %, a una temperatura de 250 °C, cuando la ceria se impurificó con Sm, La o Gd. Por debajo de 250 °C, el catalizador de oro soportado sobre ceria impurificado con samario, exhibió marginalmente mayor actividad. Ellos proponen que esto se debe a que el material de ceria impurificado con samario, presenta la conductividad eléctrica más alta, cuando se impurifica con Sm³⁺, ya que induce la mínima

distorsión de la red de ceria. La actividad catalítica más baja se observó usando Y como modificador.

Además, se estableció que la adición de agua a la corriente de alimentación mejoró la selectividad de los catalizadores hacia N_2 . Se reportó el 100 % de selectividad en el intervalo de 150 – 400 °C en presencia de agua, por lo que estos catalizadores resultan muy prometedores para aplicaciones prácticas.

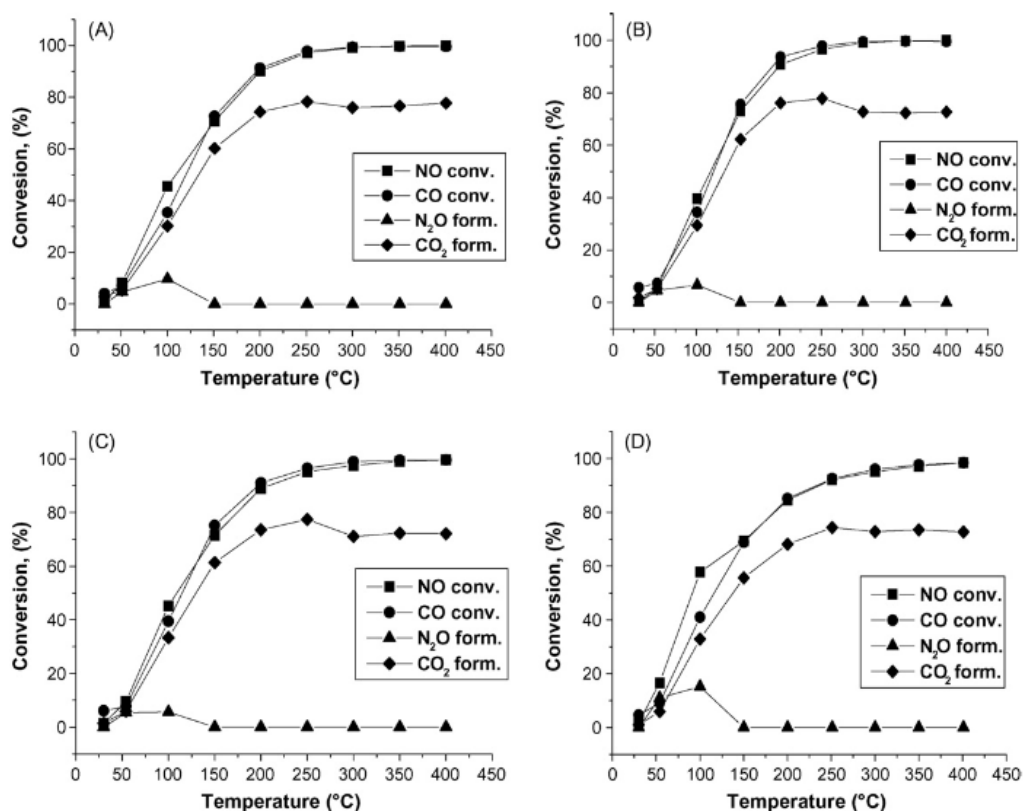


Figura 21. Actividad catalítica en la reducción de NO usando CO: AuCeSm (A), AuCeLa (B), AuCeGd (C), AuCeY (D). Corriente de alimentación: 1500 ppm de NO, 3000 ppm de CO, 1000 ppm de H_2 y 5 % de H_2O [65].

CAPÍTULO 3

Materiales y Métodos

Este capítulo describe la preparación de los soportes empleados para la síntesis de los catalizadores estudiados, así como las técnicas experimentales empleadas para su caracterización físico-química. Además, se presenta el procedimiento de la evaluación catalítica.

3.1 Preparación de los soportes

La preparación de los soportes se realizó por la técnica sol-gel empleando precursores orgánicos; este método permite obtener alta pureza y cambios en propiedades físicas como: distribución de tamaño y volumen de poro. Además controla la homogeneidad del sólido a nivel molecular y permitir la preparación de muestras a temperaturas menores de 700 °C. También hace posible introducir varios componentes en un solo paso y preparar muestras nanoestructuradas con diferente morfología [31].

3.1.1 Descripción del Método Sol-Gel

Un sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un líquido. Un gel es un sólido poroso continuo entrecruzado que contiene una fase líquida. En la Figura 22 se presenta el diagrama de flujo del procedimiento general del método de sol-gel orgánico.

El método consiste básicamente de 4 etapas principales: la formación de un hidrogel, el envejecimiento, la eliminación del solvente y el tratamiento térmico. Para la formación del hidrogel, es necesaria una dispersión coloidal de los componentes dando paso a la hidrólisis, la cual permite la formación de un complejo que propicia la aparición de la red sólida en la condensación. La hidrólisis y la condensación son reacciones de desplazamiento nucleofílico, en las cuales la reactividad de los órgano-metálicos depende de la carga parcial del átomo metálico y de su número de coordinación. En la hidrólisis se lleva a cabo el rompimiento del enlace carbono-metal, dando lugar a los alcóxidos metálicos (R-O-M), los cuales durante la condensación formaran la solución sólida deseada. Durante la etapa de condensación se forman cadenas grandes con ramificaciones, donde se incorporan los diferentes metales que se desean en la solución sólida y posteriormente se presenta la formación del gel. La forma en la cual se llevan a cabo las reacciones de estas dos etapas se encuentran en la Tabla 3.

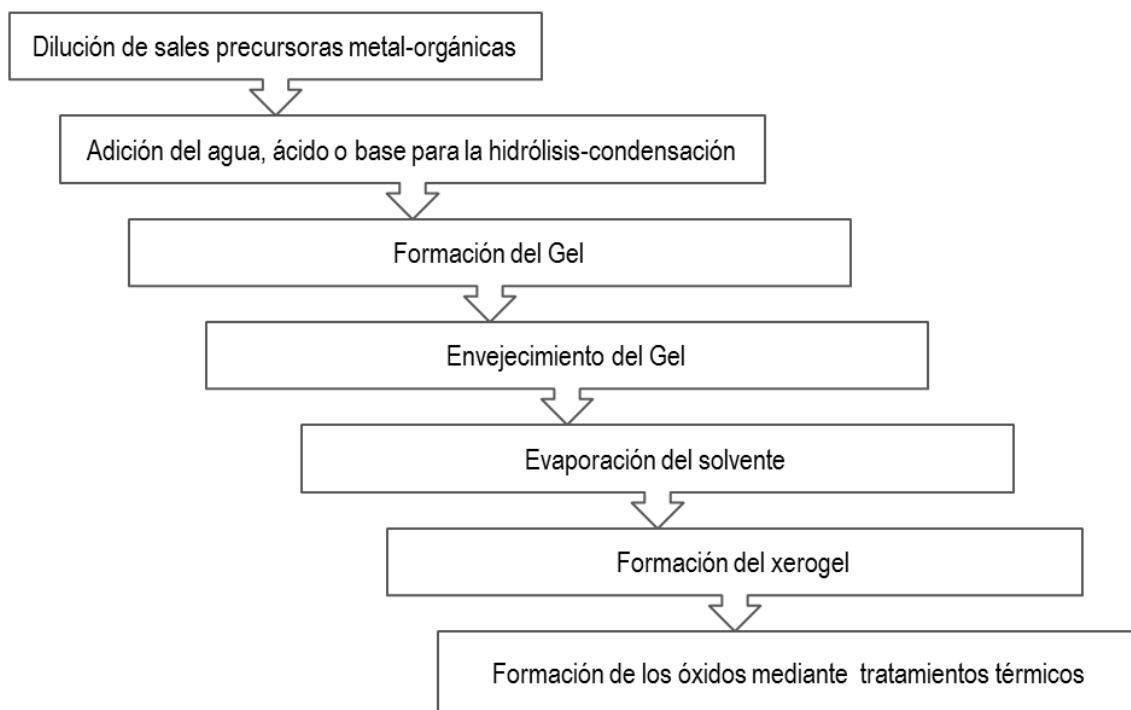


Figura 22. Diagrama general del método de síntesis.

El envejecimiento o maduración es el tiempo entre la formación del gel y la remoción del solvente, en este proceso se unen redes y se puede estabilizar mecánicamente el gel. A lo largo del poro hay líquido remanente por lo que el gel no es estático y puede sufrir transformaciones estructurales, además de que los grupos funcionales que permanecen en la superficie pueden seguir condensándose después del punto de gelificación y modificar la estructura del gel originando un gel de menor volumen, de tal forma que el solvente es expulsado, a este fenómeno se le llama sinterización.

Tabla 3. Reacciones que intervienen en la formación del gel.

Hidrólisis	Condensación
$-M_1-OR + H_2O \rightarrow -M_1-OH + R-OH$ $-M_2-OR + H_2O \rightarrow -M_2-OH + R-OH$ $-M_3-OR + H_2O \rightarrow -M_3-OH + R-OH$	$-M_1-OH + XO-M_2 \rightarrow -M_1-O-M_2 + X-OH$
Donde: $-M-OR$ es el compuesto organometálico y $-M-OH$ el compuesto alcóxido	Donde: X puede ser un grupo alquil o un hidrógeno

El secado es la evaporación del solvente en la red del gel; la presión capilar asociada con la interfase líquido-vapor dentro del poro puede ser muy grande para los poros pequeños. La diferencia en la presión se debe a los diferentes tamaños de poro y esta diferencia puede provocar un rompimiento en la estructura del gel. Por otro parte, el proceso de secado determina el tipo de gel que se obtendrá; si se realiza un secado por arriba de las condiciones críticas (secado supercrítico) se obtiene un aerogel, que es un sólido con mayor porosidad (98% del sólido es poro); pero, si se utiliza un secado ordinario a temperaturas y presiones por debajo de las condiciones críticas, se obtiene un xerogel, el cual se caracteriza porque aproximadamente el 50% del material está constituido por poros.

Finalmente, la calcinación se realiza en presencia de un gas reactivo (aire, O_2 ó H_2) o inerte (N_2 , Ar ó He) para formar los óxidos y quemar los residuos orgánicos de la muestra. La exposición de la muestra a altas temperaturas por un largo periodo de tiempo, puede provocar la sinterización y, como consecuencia, una disminución de la superficie específica, por lo que es importante la elección adecuada de los gases a utilizar, las rampas y temperaturas finales de calentamiento. Las reacciones que se llevan a cabo pueden generar calor o consumirlo, de tal forma que este factor también debe ser tomado en cuenta. Las características físicas del sólido obtenido, dependerán de parámetros tales como la temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo empleado para cada etapa y los gases utilizados.

La principal desventaja del método son los cambios de algunos parámetros durante la síntesis, como lo son: el pH, la cantidad de solvente y la temperatura. El tamaño de la partícula formada depende de los parámetros anteriores, ya que estos modifican la velocidad en las reacciones de hidrólisis y condensación.

3.1.2 Síntesis de los soportes de óxidos mixtos Al-Ce-Zr por el método Sol-Gel empleando precursores orgánicos

El éxito de cualquier experimento radica, no solo en el procedimiento experimental, sino en la selección adecuada de los reactivos, los cuales deben cumplir con ciertas características y propiedades para satisfacer las necesidades del experimento. Los reactivos utilizados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Compuestos empleados en la síntesis.

Material	Fórmula Química	Pureza	Marca	Compuesto a obtener
Tetraclorourato Ácido (III) hidratado	$\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.9%	AlfaAesar	$\text{Au}(\text{OH})_3$
4,2-Pentadianato de Cerio (IV)	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	75.6%	AlfaAesar	CeO_2
4,2-Pentadianato de Zirconio (IV)	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$	99%	AlfaAesar	ZrO_2
Sec-butóxido de Aluminio	$\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHC}_2\text{H}_5]_3$	95%	AlfaAesar	Al_3O_2
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	95%	AlfaAesar	-

A través del método de sol-gel empleando precursores orgánicos, fueron preparados óxidos mixtos; llamados así dada la intervención de varios elementos. Las estequiometrias propuestas fueron: Al_2O_3 100%, Al_2O_3 90 % CeO_2 10%, Al_2O_3 70 % CeO_2 30%, Al_2O_3 90 % CeO_2 5% ZrO_2 5%, Al_2O_3 70 % CeO_2 15% ZrO_2 15%. Como referencia se usó el CeO_2 comercial (AlfaAesar 99.99 %).

La metodología seguida se basó en lo reportado por Gabriela Pérez Osorio en el 2004. El procedimiento para obtener 15 gramos de soporte consistió en disolver las sales precursoras en cantidades estequiométricas. Las sales organometálicas precursoras de Ce y Zr se disolvieron en etanol y se agitaron durante dos horas; las disoluciones formadas fueron agitadas durante 3 horas a una temperatura constante de 90 °C. En la etapa de hidrólisis se agregó agua gota a gota, durante 8 horas con agitación y temperatura constantes. Transcurrida la hidrólisis, se mantuvo la temperatura a 90 °C durante 10 horas. Una vez formado el gel, se continuó con

la agitación durante dos horas más (envejecimiento). Posteriormente, se evapora el solvente a una temperatura de 90 °C aplicando vacío con una bomba mecánica, formándose el xerogel. Pasado este periodo, el compuesto fue retirado y sometido a un calentamiento a 450 °C en flujo de N₂ con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, lo anterior con la finalidad de descomponer parte de los componentes orgánicos que aún permanecen en las muestras y, además, secarlas completamente. Finalmente, se realizó la calcinación en presencia de oxígeno a 650 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, asegurándose con esto la completa eliminación de los componentes orgánicos (66). El compuesto obtenido fue molido en un mortero y colocado en un recipiente herméticamente cerrado. En la Figura 23, se presenta el diagrama de flujo seguido en la síntesis de los soportes.

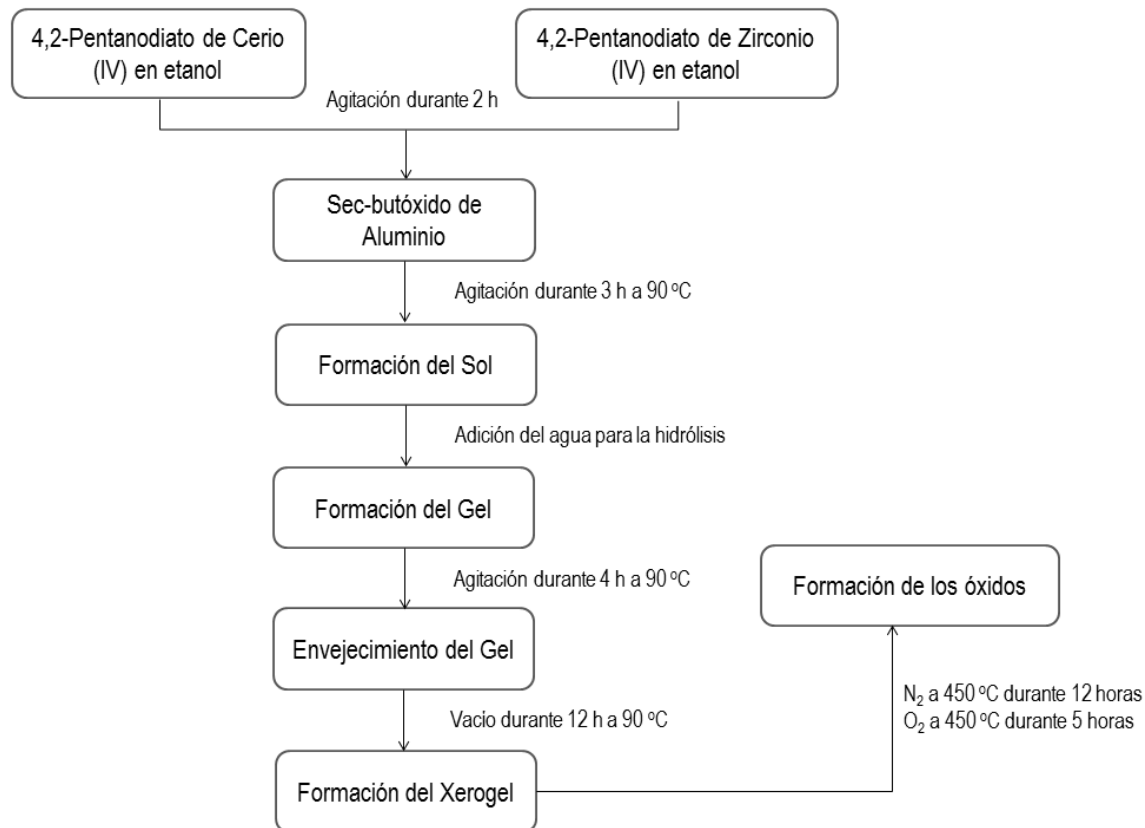


Figura 23. Diagrama de síntesis de los óxidos.

Para aplicar el método sol-gel y obtener los óxidos mixtos, se requirió conocer las cantidades estequiométricas de cada una de las sales orgánicas precursoras, por lo que se realizaron una serie de cálculos matemáticos que garantizan la efectividad del método. A continuación se presentan las ecuaciones y un ejemplo de los cálculos realizados para obtener las cantidades de cada una de las sales precursoras en la síntesis de un óxido mixto. El ejemplo de óxido mixto que se detalla a continuación es el de CeO_2 30 % peso y Al_2O_3 70 % peso. En la Tabla 5 se muestran los parámetros necesarios para determinar la cantidad en peso del precursor orgánico.

Tabla 5. Peso atómico de los metales y fracción en peso del soporte a sintetizar.

Elemento	Peso atómico del metal (g/gmol)	Óxido, % en peso
CeO ₂	140.12	30
Al ₂ O ₃	26.98	70
ZrO ₂	91.22	0

Para determinar el porcentaje de los metales presentes en el compuesto se utilizó la 3.1:

$$X_{WM} = \frac{PA_M}{PA_M + PM_{O_2}} * X_{\text{óxido}} \quad 3.1$$

Donde:

$M = \text{Al, Ce ó Zr}$

X_{WM} = fracción en peso del metal, u.a.

PA_M = peso atómico del metal, g/gmol.

PM_{O_2} = peso molecular del oxígeno, g/gmol.

$X_{\text{óxido}}$ = fracción en peso de óxido, u.a.

Sustituyendo para los valores de Ce_{0.30}Al_{0.70} se tiene:

$$X_{W_{Ce}} = \frac{140.12 \frac{g}{mol}}{140.12 \frac{g}{mol} + 32 \frac{g}{mol}} * 0.3 = 0.2442$$

$$X_{W_{Al}} = \frac{26.98 \frac{g}{mol}}{26.98 \frac{g}{mol} + 32 \frac{g}{mol}} 0.7 = 0.3706$$

La ecuación 3.2 se empleó para calcular la cantidad de metal en la mezcla de óxidos:

$$W_M = X_{WM} * W_T \quad 3.2$$

Donde:

W_M = peso del metal, g

W_T = peso total, g

Sustituyendo los valores correspondientes y considerando 15 gramos de muestra:

$$W_{Ce} = 0.0814 * 15g = 3.66g$$

$$W_{Al} = 0.4765 * 15g = 5.56g$$

La 3.3 se aplicó para calcular el peso del óxido correspondiente:

$$w_{\text{óxido}} = \frac{w_M}{X_{wM}} \quad 3.3$$

Donde:

$w_{\text{óxido}}$ = peso del óxido, g.

Sustituyendo:

$$w_{\text{óxido de Ce}} = \frac{3.66g}{0.2442} = 4.5g$$

$$w_{\text{óxido de Al}} = \frac{5.56g}{0.3706} = 10.5g$$

Para confirmar que las cantidades los óxidos son los correctas se recalculó la fracción en peso del óxido con la 3.4.

$$X_{\text{óxido}} = \frac{w_{\text{óxido } i}}{w_{\text{óxido } i} + w_{\text{óxido } j}} \quad 3.4$$

Donde:

$X_{\text{óxido}}$ = fracción en peso del óxido, u.a.

Sustituyendo:

$$X_{\text{óxido de Ce}} = \frac{4.5}{4.5+10.5} \approx 0.30$$

$$X_{\text{óxido de Al}} = \frac{10.5}{4.5+10.5} \approx 0.70$$

La cantidad de la sal orgánica precursora se determinó por medio de la ecuación 3.5.

$$w_{\text{precursor organico}} = \frac{w_T * w_M}{PA_M} \left[\frac{PM_{\text{precursor}}}{Pureza} \right] \quad 3.5$$

Donde:

$w_{\text{precursor organico}}$ = peso del precursor orgánico, g.

PA_M = peso atómico del metal, g/gmol

$PM_{\text{precursor}}$ = peso molecular del precursor orgánico, g/gmol.

$Pureza$ = fracción del compuesto deseado en la solución, u.a.

Sustituyendo,

$$w_{\text{precursor organico Ce}} = \frac{15g * 4.5g}{140.12g / mol} \left[\frac{437g / mol}{0.756} \right] = 15.12g$$

$$w_{\text{precursor organico Al}} = \frac{15g * 10.5g}{27 * 2g / \text{mol}} \left[\frac{246g / \text{mol}}{1} \right] = 101.29g$$

Los cálculos anteriores se realizaron para cada uno de los compuestos a sintetizar. Sin embargo, las muestras se etiquetaron en función de su fracción molar, las cuales se obtienen con las ecuaciones 3.6 y 3.7.

$$n_M = \frac{X_{w_M}}{PA_M} \quad 3.6$$

Donde:

n_M = número de moles del elemento, mol

$$Y_M = \frac{n_M}{n_T} \quad 3.7$$

Donde:

Y_M = fracción molar del elemento, u.a.

n_T = número totales de moles, mol.

La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos al aplicar las ecuaciones 3.6 y 3.7; además, de las etiquetas para cada compuesto sintetizado.

Tabla 6. Etiquetas para los diferentes óxidos sintetizados.

Compuesto	Óxidos con su fracción molar	Etiqueta
Al_2O_3 90 % CeO_2 10%	$\text{Al}_{0.385}\text{Ce}_{0.013}\text{O}_{0.602}$	$\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$
Al_2O_3 70 % CeO_2 30%	$\text{Al}_{0.347}\text{Ce}_{0.044}\text{O}_{0.609}$	$\text{Al}_{70}\text{Ce}_{30}$
Al_2O_3 90 % CeO_2 5% ZrO_2 5%	$\text{Al}_{0.382}\text{Ce}_{0.006}\text{Zr}_{0.009}\text{O}_{0.609}$	$\text{Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}$
Al_2O_3 70 % CeO_2 15% ZrO_2 15%	$\text{Al}_{0.338}\text{Ce}_{0.021}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{0.61}$	$\text{Al}_{70}(\text{CeZr})_{30}$

Esta fue la primera etapa de preparación de las muestras, en la cual se logró obtener los óxidos mixtos que serán utilizados como soporte de la fase activa, la cual fue el oro, como se ha mencionado.

Además de los soportes de óxidos mixtos, se usaron soportes de óxidos individuales. A continuación se muestra una tabla con los soportes de óxidos individuales y el proveedor de adquisición.

Tabla 7. Soportes individuales adquiridos comercialmente.

Soporte	Proveedor	Pureza
CeO_2	AlfaAesar	99.9%
ZrO_2	AlfaAesar	99.9%
Al_2O_3	AlfaAesar	99.9%
La_2O_3	AlfaAesar	99.9%
MgO	Mallinkrodt	99.9%

3.2 Síntesis de los catalizadores

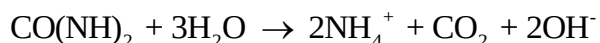
Existen varias técnicas desarrolladas para realizar el depósito de Au en los soportes. La técnica que permite obtener tamaño de partícula homogéneo y mayor cantidad depositada de oro en el soporte, es la de depósito-precipitación (DP). Haruta lo implementa utilizando NaOH como agente precipitante (DP-NaOH). Sin embargo, cuando se utiliza urea como el agente precipitante, permite la adición gradual y homogénea de iones a través de toda la solución provocando el incremento del pH y la precipitación de hidróxidos metálicos en solución. Los primeros en recurrir a esta técnica para el depósito de oro fueron G. Bond y D. Thompson en 1999 [67].

3.2.1 Síntesis de los catalizadores por el método de Depósito-Precipitación

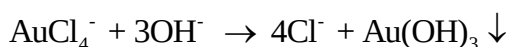
Los catalizadores fueron preparados aplicando el método DP-Urea, ya que éste permite obtener tamaños de partículas del orden de nanómetros y una elevada carga de oro en el soporte garantizado casi el 100 % de efectividad del método [68].

El procedimiento seguido para el desarrollo del método DP-Urea, fue propuesto por Zanella y col. en el 2002, para el depósito de oro sobre óxidos. Consistió en colocar 1 g del soporte en una solución que contenía al precursor de oro (HAuCl_4 0.0016 M y urea 0.42 M). El pH inicial fue aproximadamente de 3. La solución formada se sometió a una agitación por 4 horas a temperatura constante

de 80 °C, con un incremento en el pH hasta el punto de neutralización (pH = 7). Durante este proceso se presentó la formación de grupos OH por la descomposición de la urea [68].



De esta forma fue posible descomponer a la sal precursora de oro por la reacción del grupo OH⁻ formado, debido a que la sal precursora de oro es ácida, resultando en la formación de un hidróxido de oro.



Estas dos reacciones se llevaron a cabo simultáneamente y por esta razón se presentó el incremento del pH, ya que se presentó la neutralización del ácido presente en la sal precursora de oro. La formación de los hidróxidos de oro puede formar dos productos intermedios Au(OH)²⁺ y Au(OH)₂⁺.

Después del depósito, se realizó la separación de la solución precursora por decantación; se prosiguió con dos etapas de lavados de los sólidos, en la primera con hidróxido de amonio (NH₄OH) 25 M, y la segunda con agua des-ionizada. El procedimiento de lavado se repitió por varias veces para eliminar el contenido de los aniones de cloro residuales. Posteriormente se realizó un secado a temperatura ambiente por 24 horas. El sólido obtenido fue almacenado en un lugar oscuro y bajo refrigeración. Previo a las pruebas de la actividad catalítica y desorción térmica, las muestras fueron tratadas en flujo de oxígeno (TPO, por su sigla en inglés), con una rampa de temperatura de 20 °C min⁻¹, desde temperatura ambiente hasta 350 °C.

En la Figura 24 se muestra el diagrama con las condiciones en cada etapa de la síntesis. La forma en la cual se realizaron los cálculos se muestra en las ecuaciones 3.8 y 3.9. La cantidad de gramos del precursor de oro se calculó con la ecuación 3.9:

$$w_{HAuCl_4} = M * PM_{HAuCl_4} * w_{soporte} * 0.1L_{H_2O} / g_{soporte} \quad 3.8$$

Donde:

w_{HAuCl_4} = peso de precursor de oro, g

M = molaridad de solución, mol/l.

$w_{soporte}$ = peso del soporte, g.

La cantidad de urea se determina por la ecuación 3.9:

$$w_{urea} = M * PM_{urea} * w_{soporte} * 0.1L_{H_2O} / g_{soporte} \quad 3.9$$

Donde:

w_{urea} = peso de la urea, g.

M = molaridad de la solución, mol/L.

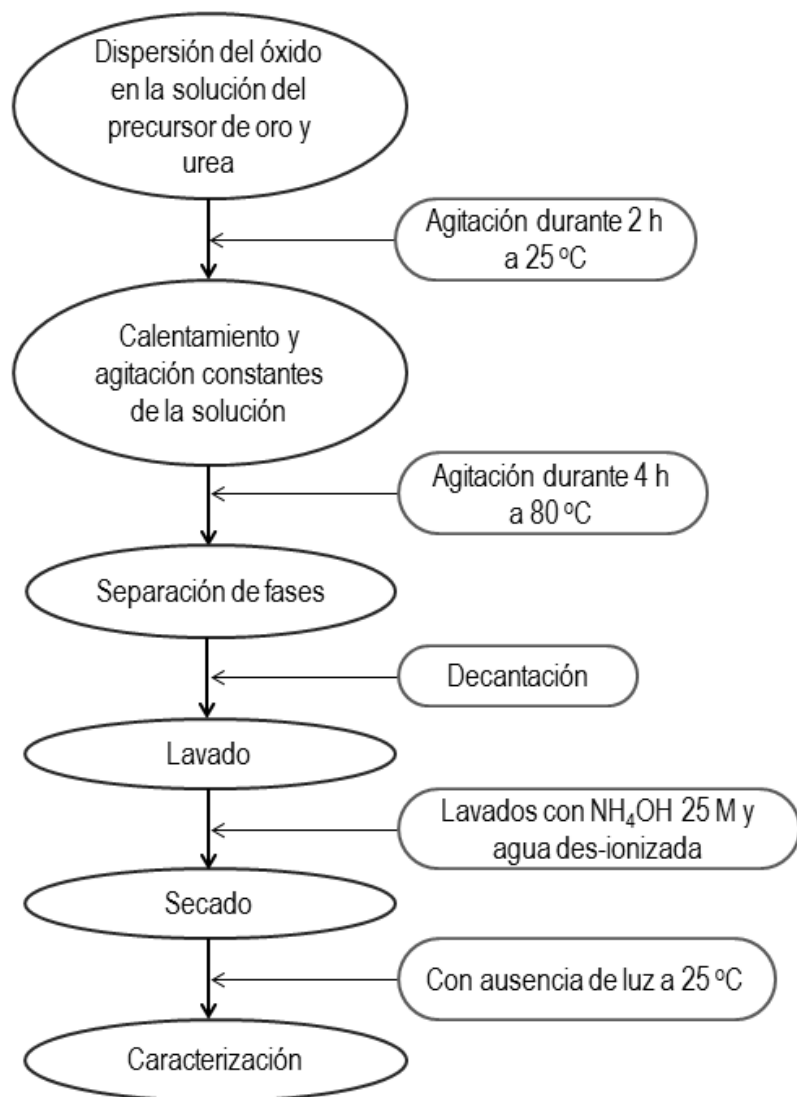


Figura 24. Esquema de las condiciones para el depósito de oro empleando el método de depósito-precipitación con urea.

Tabla 8. Etiquetas para identificar los catalizadores.

Catalizador	Etiqueta
Au-CeO ₂	Au-Ce
Au-ZrO ₂	Au-Zr
Au-Al ₂ O ₃	Au-Al
Au-La ₂ O ₃	Au-La
Au-MgO	Au-Mg
Au- Al _{0.385} Ce _{0.013} O _{0.602}	Au-Al ₉₀ Ce ₁₀ SG
Au- Al _{0.347} Ce _{0.044} O _{0.609}	Au-Al ₇₀ Ce ₃₀ SG
Au-Al _{0.382} Ce _{0.006} Zr _{0.009} O _{0.609}	Au-Al ₉₀ (CeZr) ₁₀ SG
Au- Al _{0.338} Ce _{0.021} Zr _{0.03} O _{0.61}	Au-Al ₇₀ (CeZr) ₃₀ SG
Au-Al ₂ O ₃ SG	Au-Al SG

3.3 Técnicas Experimentales de Caracterización

3.3.1 Superficie específica (Método BET)

La superficie específica es una de las propiedades importantes en la eficiencia de los catalizadores soportados. Una superficie específica alta proporciona mayor espacio para una mejor distribución de partículas metálicas finas, lo que favorece la actividad catalítica de los catalizadores [69].

La superficie específica de las muestras fue determinada de acuerdo al método BET mediante la fisisorción de nitrógeno en un equipo Micromeritics Gemini 2600. Antes de las mediciones de superficie específica, se hizo un tratamiento en argón a 300 °C por 1 h a las muestras de los soportes para obtener una superficie limpia.

Este método utiliza un modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller en 1938, que explica la adsorción de gases en capas multimoleculares en sólidos, la cual es una teoría generalizada de adsorción física y una extensión del modelo de Langmuir, considerando superficies con grietas hendiduras y poros [70].

El método BET mide el volumen total de nitrógeno adsorbido en la superficie del sólido. El volumen requerido de gas para formar una capa monomolecular puede ser calculado usando la ecuación 3.10,

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{P}{P_0} \quad 3.10$$

donde v_m es el volumen del gas (a temperatura y presión estándar) requerido para formar una capa monomolecular, v es el volumen (a temperatura y presión estándar) de gas adsorbido a la presión experimental, P es la presión de equilibrio, P_0 es la presión de saturación del adsorbato, esto es, la presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción y c es una constante relacionada con la energía de adsorción.

Este analizador utiliza relaciones progresivas de las presiones parciales $\frac{P}{P_0}$ del nitrógeno, donde P_0 es la presión inicial (atmosférica) y P es cada valor de presión al cual se toma la medición. Se registran los cambios ocurridos para diferentes valores de $\frac{P}{P_0}$ y permiten los cálculos para diferentes valores de gas adsorbido en cada registro. En este caso, el equipo registra 5 mediciones (en el equilibrio) y hace un ajuste por mínimos cuadrados para arrojar el valor final de superficie. En este método se aplica una relación sencilla para la superficie S la cual se muestra enseguida entre el volumen de gas adsorbido por la muestra y la superficie específica de la misma, expresándose en m^2/g

$$S = a_m W_m N_a$$

donde S es la superficie específica, a_m es el recubrimiento de la superficie por moléculas de adsorbato en una monocapa (mol/g), W_m es la superficie que ocupa una molécula de nitrógeno en la monocapa y N_a es el número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol).

La adsorción se mide a diferentes presiones generadas por una bomba de vacío mecánica. El gas se condensa a la temperatura de N₂ líquido dispuesto en un vaso térmico (*Dewar*).

3.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Así como la superficie específica juega un papel importante en el desempeño de los catalizadores, las propiedades estructurales tales como la fase cristalina y el tamaño de cristal son relevantes para que un catalizador sea eficiente. El tipo de fase cristalina determina la naturaleza del soporte y por consiguiente la afinidad que puede haber entre el soporte y el metal. Para la mayoría de los catalizadores esta interacción (metal-soporte) es fundamental [71,72,73]. Por otro lado, el tamaño de cristal puede estar relacionado con la superficie específica; esto es, a menor tamaño de cristal, mayor superficie específica. De esta manera, se favorecen las características tanto superficiales como estructurales para obtener una óptima dispersión de las partículas metálicas soportadas.

La difracción de rayos X (XRD por su sigla en inglés, *X-Ray Diffraction*) es una de las técnicas de caracterización que se utiliza para conocer las propiedades estructurales de los materiales, ya que es posible la identificación de sus fases cristalinas y la estimación del tamaño de cristal.

La caracterización se llevó a cabo en un Difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert, en el cual el tubo de rayos X está fijo y tanto el portamuestras como el detector están en movimiento. Las condiciones de operación que se utilizaron fueron: una radiación Cu-K α con una longitud de onda 1.54 nm, un

voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA; una velocidad de paso de 0.02 2 θ /min en el eje de las abscisas, en un intervalo de análisis de 20° a 80°.

Una vez obtenidos los patrones de difracción e identificados los planos cristalinos en cada reflexión, se realizó la estimación del tamaño de cristal para cada fase. La ecuación 3.11, propuesta por Scherrer, permitió determinar el tamaño de cristal en cada plano cristalino empleando factores obtenidos del patrón de difracción de cada una de las muestras.

$$d_c = \frac{\kappa \lambda}{B \cos \theta} \quad 3.11$$

Donde:

d_c = diámetro del cristal, nm.

λ = longitud de onda de la radiación, nm.

θ = ángulo de difracción, radianes.

κ = constante de Scherrer, radianes.

B = ancho del pico a la altura media, radianes.

La constante de Scherrer se toma dependiendo de la morfología del cristal, los valores que se toman están en un intervalo de 0.89 a 1.39, para ésta estimación se usó un valor de 1.

Los átomos de un cristal actúan como centros de dispersión para la radiación incidente, como lo son los rayos X. Los rayos X son ondas electromagnéticas de muy alta frecuencia ($\sim 10^{18}$ Hz). El campo eléctrico oscilante de los rayos X

interactúa con los electrones, causando que estos oscilen con la misma frecuencia. Los protones al ser mucho más pesados que los electrones no son tan afectados, como lo es la nube de electrones externa que rodea al núcleo, que oscila y se convierte en una fuente de rayos X secundarios. Esta es la principal causa de la dispersión de rayos X por la materia sólida. En general, los átomos más pesados (mayor número atómico) dispersan a los rayos X en mayor medida que los átomos ligeros.

La calidad cristalina del material influirá en el patrón de difracción de rayos-X de la muestra. Por ejemplo, si el material es amorfo la intensidad total dispersada será esparcida en todas direcciones. Por el contrario, en un material cristalino la periodicidad en la distribución atómica origina que la intensidad de radiación difractada esté restringida a ciertas direcciones. Para calcular la intensidad de los diferentes órdenes de difracción producidos por un arreglo tridimensional de átomos, es necesario conocer sus posiciones y por lo tanto, la fase relativa de la onda dispersada por cada átomo.

La Ley de Bragg (ecuación 3.12) relaciona la longitud de onda λ de los rayos-X y la distancia interplanar d con el ángulo de incidencia θ del haz difractado. De esta manera, la ley de Bragg se cumplirá solamente para ciertos ángulos, conocidos como ángulos de Bragg, para los cuales habrá interferencia constructiva cuando un haz incidente interactúa con una familia de planos atómicos del cristal separados una distancia d (Figura 25). El parámetro n es la diferencia de trayectorias en términos de longitudes de onda, entre ondas dispersadas por planos adyacentes y se conoce como el *orden de reflexión*. La ley de Bragg se expresa de la siguiente manera:

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

3.12

La aplicación más común de la Ley de Bragg es en la interpretación de los patrones de difracción de cristales pulverizados. La difracción de polvos por rayos X es un método estándar para la identificación de minerales cristalinos, determinando sus parámetros de red y en algunos casos su estructura cristalina de las intensidades difractadas [74].

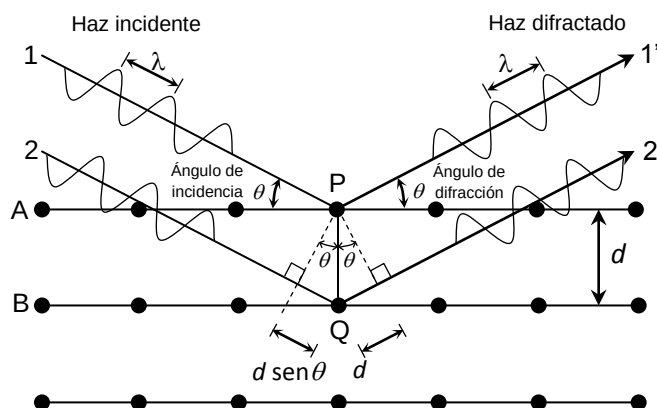


Figura 25. Difracción de rayos-X por un cristal mostrando los planos que satisfacen la ley de Bragg para un ángulo de incidencia θ .

La difracción por rayos X se realiza en un difractómetro en el cual los rayos X se producen cuando un haz de electrones de alta energía provenientes de un cátodo impacta sobre un ánodo (blanco) de metal. Los rayos X resultantes emitidos de un ánodo de rayos X están constituidos por las líneas características de las transiciones electrónicas de las capas K inducidas en el metal blanco, así como por un espectro “blanco” continuo. Para aislar la longitud de onda de la radiación K_α se usa un filtro. La energía de los rayos X con longitud de onda de $1 \text{ \AA}$ es $\sim 12 \text{ keV}$ y

pueden penetrar cristales de hasta 0.5 mm de espesor, dependiendo de su peso molecular.

3.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopía en el ultravioleta-visible (UV-Vis), es una técnica que proporciona el estado electrónico de los materiales. En los catalizadores de oro el estado electrónico del oro es importante pues está relacionado directamente con su actividad catalítica. En esta sección se analizan los espectros de UV-Vis de los soportes con la finalidad de usarlos como referencia en el estudio de los catalizadores de oro soportados sobre estos materiales y determinar el estado electrónico del oro en los catalizadores.

En el caso de los catalizadores de oro, la técnica de UV-vis en el modo de reflectancia difusa, permite identificar dos especies de oro. Una, identificada mediante la excitación del plasmón asociado con la presencia de oro metálico (Au^0); otra, por la presencia de la banda de transferencia de carga entre el oro y el oxígeno (Au-O), las posiciones (longitudes de onda) de estas señales se observan en la Figura 26.

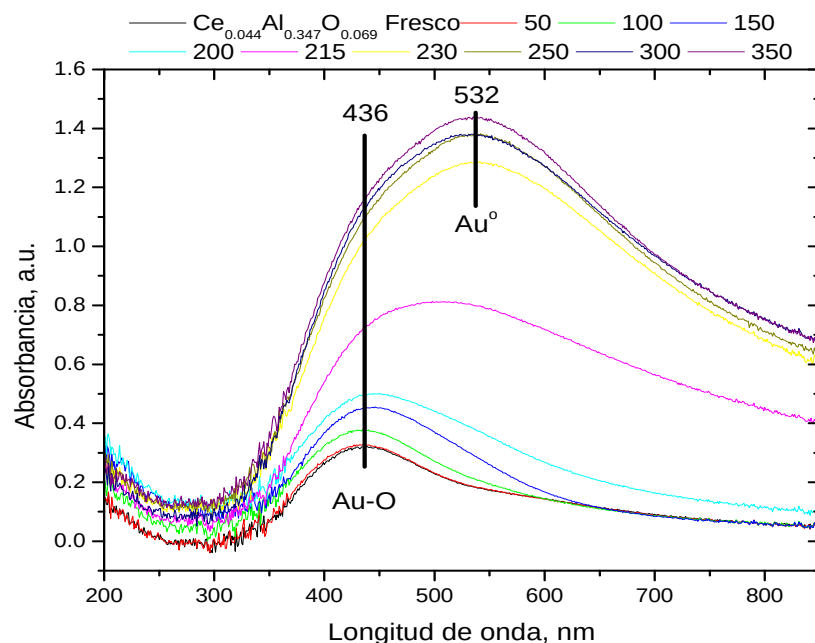


Figura 26. Espectros de UV-vis para el catalizador de Au soportado sobre el óxido mixto con composición $\text{Ce}_{30}\text{Al}_{70}$ ($\text{Ce}_{0.044}\text{Al}_{0.347}\text{O}_{0.69}$) a diferentes temperaturas.

Los espectros para los catalizadores (de Au) se midieron unidades de absorbancia, pero en esta ocasión no solo se sustrajo el blanco de referencia, sino que también se restó el espectro el soporte utilizando en cada caso, con la finalidad obtener únicamente las señales características de las especies de oro.

La reflectancia difusa se presenta cuando los materiales son regularmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda (Figura 27).

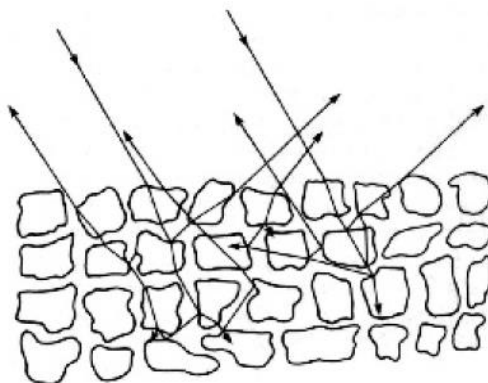


Figura 27. Esquema del fenómeno de reflectancia difusa observado en un sólido.

Con UV-vis se obtuvieron espectros de absorbancia de cada una de las muestras, en los cuales se distinguieron transiciones electrónicas en el régimen de las longitudes de onda en estudio: ultravioleta (UV 190-370 nm), visible (Vis 370-700 nm) y cercano ó infrarrojo (NIR 700-850 nm).

Los espectros para los soportes se midieron en unidades de absorbancia, posteriormente se pasó a unidades de reflectancia y a función de reflectancia, con la finalidad de obtener las unidades Kubelka-Munk (K.M.), que son las unidades más adecuadas cuando se realizan mediciones en reflectancia difusa. La metodología usada para obtener las unidades de funciones de reflectancia y unidades K.M., se presenta en la serie de ecuaciones (3.13, 3.14, 3.15), [75].

Se calculó la reflectancia con la 3.13:

$$R = \frac{1}{10^A} \quad 3.13$$

Dónde:

A = absobancia, u.a

R = reflectancia, u.a

El cálculo de la función de reflectancia se realizó con la ecuación 3.14:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad 3.14$$

Donde:

$f(R)$ = función de reflectancia, u.a.

Finalmente el cálculo para obtener las unidades en Kubelka-Munk se realizó con la ecuación 3.15:

$$f(K.M.) = (f(R) * h\nu)^2 \quad 3.15$$

Donde:

$f(K.M.)$ = función Kubelka Munk, eV².

h = constante de Planck, eV·s

ν = frecuencia, s⁻¹

3.3.3.1 Espectroscopía UV-Vis *in situ* – Masas

La ventaja de combinar dos técnicas de caracterización puede proveer la información adecuada que permita conocer la evolución de un proceso que se encuentra en estudio, describiendo los pasos intermedios, los cuales son importantes en la mayoría de los casos. La combinación de la espectroscopía UV-Vis *in situ* con la espectrometría de masas (descrita en la sección 3.3.8), se usó para saber el cambio el estado electrónico de oro y simultáneamente el contenido de los productos de la descomposición del precursor de oro en la fase gaseosa, con la finalidad de evaluar la formación de las partículas metálicas de oro en los diferentes soportes.

En la Figura 28 se presenta el esquema del equipo por el cual se lleva a cabo la caracterización de la evolución de las especies de oro durante el tratamiento térmico de las muestras de catalizadores de oro recién preparados. Éste arreglo consiste en un reactor de flujo continuo (de cuarzo), un espectrómetro de UV-Vis (AvaSpec-2048-USV2, Avantes), un espectrómetro de masas (HPR 20, Hiden) y una computadora. La fuente de luz (AvaLight-DHS Deuterium Halogen Light Source, Avantes) que incluye dos lámparas, comprende el intervalo de ondas desde 200 – 1000 nm, está conectada con el espectrómetro de UV-Vis por un cable de fibra óptica que incluye siete fibras. Una de estas fibras emite la luz y a través de las otras seis es posible medir luz refractada por la muestra de catalizador, colocada en el reactor. Debido a la alta estabilidad térmica del cable de fibra óptica, es posible medir espectros de UV-Vis en modo de reflectancia difusa a elevadas temperaturas (hasta 600 °C). A través del espectrómetro de masas se puede monitorear de forma continua y simultánea con el registro de los espectros de UV – Vis (por cada 50 ms), el contenido de los componentes en la fase gaseosa.

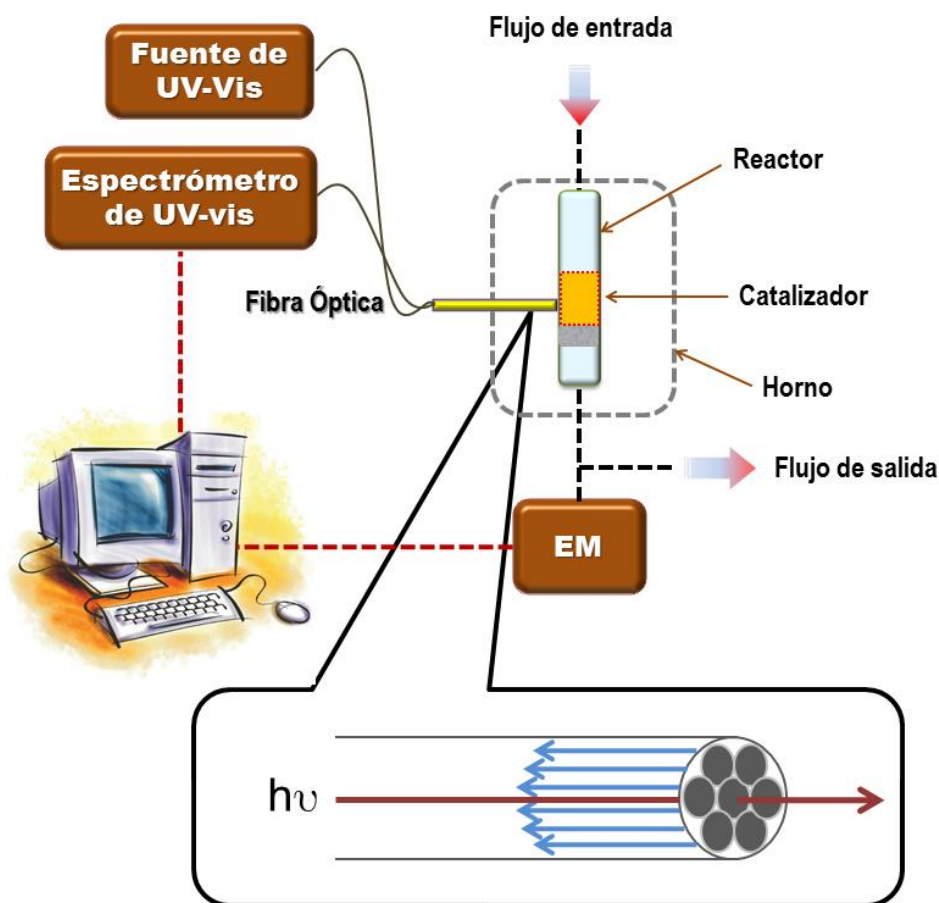


Figura 28. Esquema del equipo para la caracterización por la técnica UV-Vis *in situ* – Masas.

3.3.4 Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

La capacidad de almacenamiento de oxígeno, (OSC por su sigla en inglés, *Oxygen Storage Capacity*) es un factor importante cuando se realizan reacciones de oxidación, ya que indica la cantidad de oxígeno con la que el sólido puede contribuir durante la reacción. La OSC está relacionada con la estabilización de las especies activas en los catalizadores. Mediante este análisis se puede encontrar el

contenido relativo de especies de oxígeno que puede reaccionar con hidrógeno a una determinada temperatura.

Esta propiedad de los soportes fue determinada utilizando dos equipos: Altamira Instruments con analizador TCD y filamento de tungsteno, corriente de 30 mA, y un volumen de lazo de 50 μL ; y un espectrómetro de masa HIDEN HPR-20 que trabajó a un vacío de 10^{-6} Torr y un volumen de lazo de 46 μL .

Se pesaron aproximadamente 0.1 gramos de muestra en un reactor de vidrio en forma de U y se colocaron en un horno cilíndrico. Se realizaron pulsos de H_2 a temperatura de 620°C , para realizar la medición de la OSC de cada uno de los soportes por medio de la reacción entre H_2 y el oxígeno de la estructura ([O]) de cada uno de los soportes. Los pulsos se realizaron aplicando un tratamiento térmico a la muestra con flujo de 80 ml/min de O_2 y una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 620°C , en esta última temperatura se mantuvo por 30 minutos, para saturar a las muestras con oxígeno; se cambió a un flujo de gas inerte (Ar y/o Helio) con una velocidad de flujo de 80 ml/min, para limpiar la superficie, después se realizaron los pulsos de H_2 con el volumen de lazo cada 2 minutos a temperatura de 620°C . El Ar se utilizó como trazador para corregir cambios en la sensibilidad del equipo y poder observar el inicio y el final del pulso.

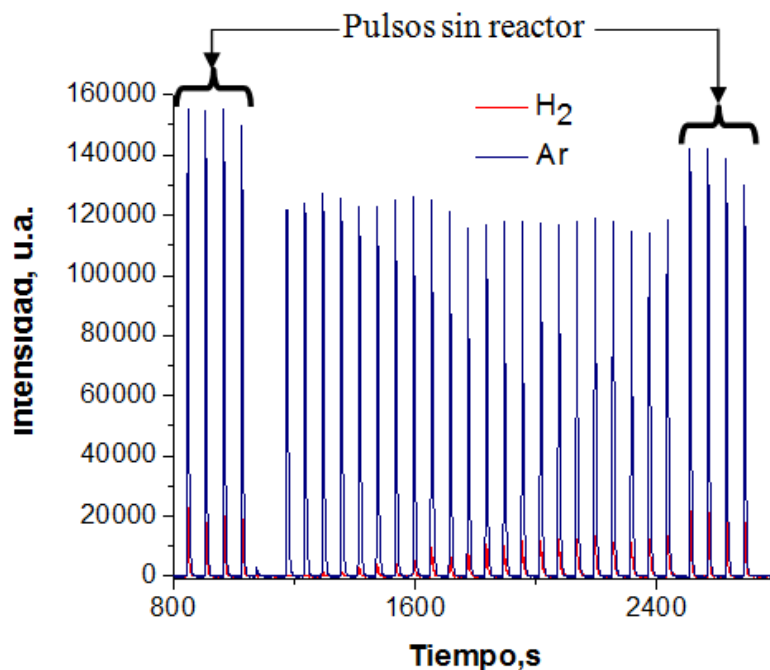


Figura 29. Gráfico de los pulsos de H_2 empleando el espectrómetro de masas.

En la Figura 29 se observa que los primeros 4 pulsos de H_2 no pasan por la muestra siendo necesarios para hacer una calibración de la cantidad de H_2 que realmente se tiene en cada experimento. Después de que el H_2 pasa por la muestra y el nivel del pico se vuelve constante en cada pulso, se realizaron nuevamente 4 pulsos sin que el H_2 pase por la muestra con la finalidad de conocer la estabilidad del detector. La Figura 30 muestra los primeros pulsos dentro del reactor, donde se observa el aumento en la intensidad del pico de H_2 en cada pulso.

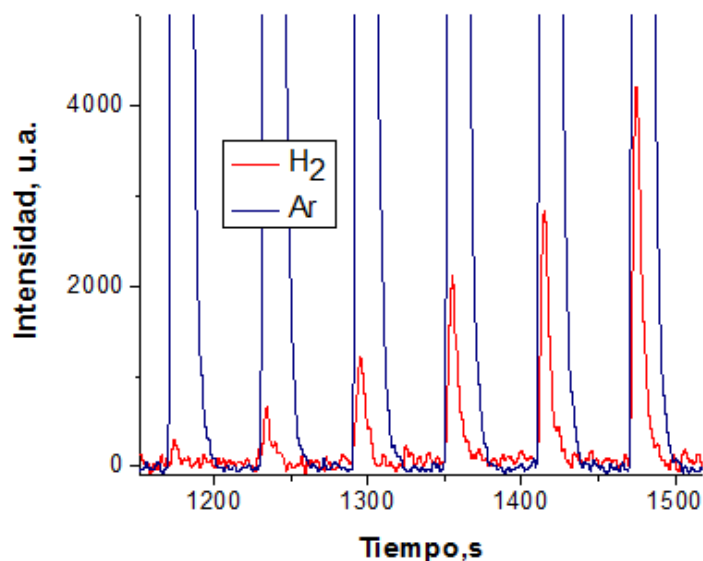


Figura 30. Primeros pulsos de H₂ cuando el gas pasa por la muestra.

La diferencia entre el H₂ que no reacciona y el H₂ total en el pulso sin reactor permite calcular la cantidad H₂ que se está consumiendo en cada pulso, que es la misma de oxígeno disponible de la estructura de las muestras. En la reacción se puede observar que se tiene un relación 1:1 entre H₂ en fase gaseosa y el oxígeno de la estructura. $\text{H}_2 + [\text{O}]_{\text{superficie}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Para poder realizar un análisis adecuado de los resultados que se pueden obtener de este tipo de análisis se hicieron una serie de cálculos, la secuencia en la cual se realizaron estos cálculos se muestra en las ecuaciones 26-32. Como primer paso se calculó las áreas en cada pulso (área bajo la curva) y se realizó una comparación con los pulsos sin el reactor para conocer la cantidad de H₂ inicial y poder determinar la cantidad de H₂ consumido en cada pulso usando la ecuación 3.16.

$$X_{CH_2} = \frac{H_{2\text{ inicial}} - H_{2\text{ del pulso}}}{H_{2\text{ inicial}}} \quad 3.16$$

Donde:

X_{CH_2} = conversión de H_2 en cada pulso, u.a.

$H_{2\text{ inicial}}$ = cantidad de H_2 del pulso inicial, μmol .

$H_{2\text{ del pulso}}$ = cantidad de H_2 que no se consume en el pulso.

La normalización de estos valores para las diferentes muestras se realizó utilizando el tiempo residencia, definido como el tiempo en el que el gas tiene contacto con la superficie de la muestra. Por medio de la ecuación 3.17 se aplicó dicha normalización.

$$X_N = \frac{X_{CH_2}}{\tau} \quad 3.17$$

Donde:

X_N = conversión normalizada, s^{-1} .

τ = tiempo residencia, s

El tiempo residencia se puede calcular con la ecuación 3.18:

$$\tau = \frac{F}{V} \quad 3.18$$

Donde:

F = flujo total del gas, mL/s.

V = volumen de la muestra, mL

El volumen de la muestra se puede conocer con la ecuación 3.19:

$$V = \frac{w}{\rho} \quad 3.19$$

Donde:

V = volumen de la muestra, mL

w = peso de la muestra, g

ρ = densidad de la muestra, g/mL

Para realizar la normalización en eje de la variable independiente se tomó en cuenta la cantidad de oxígeno teórico en la superficie del CeO_2 y la cantidad de

oxígeno disponible experimental. La normalización se realizó utilizando la ecuación 3.20:

$$\theta = \frac{OSC_E}{OSC_T} \quad 3.20$$

Donde:

θ = fracción del oxígeno disponible, u.a.

OSC_E = capacidad de almacenamiento de oxígeno experimental, $\mu\text{mol/g}$.

OSC_T = capacidad de almacenamiento de oxígeno teórico disponible en una monocapa, $\mu\text{mol/g}$.

La OSC experimental (OSC_E) se determinó con la ecuación 3.21:

$$OSC_E = \frac{H_{2\text{ inicial}} - H_{\text{del pulso}}}{w_m} \quad 3.21$$

Donde:

w_m = peso de la muestra, g

La OSC teórica (OSC_T) se estimó empleando la ecuación 3.22 utilizando el valor reportado de por Bond y Thompson de $19.46 \mu\text{moles de [O]}/\text{m}^2$ [67].

$$OSC_T = 19.46 * A_s * x_{CeO_2} \quad 3.22$$

Donde:

A_s = área superficial, m²/g

X_{Ce} = fracción molar de CeO₂ en el soporte, u.a.

Utilizando las ecuaciones anteriores y datos experimentales, se obtuvo el gráfico que se muestra en la Figura 31. En ella se observó la presencia de tres factores importantes, el oxígeno en la superficie, el oxígeno del bulto y el nivel de difusión de oxígeno del bulto en los materiales. Se realizó la estimación del oxígeno únicamente de la superficie, considerando que la contribución del oxígeno del bulto se comporta de forma lineal hasta el nivel de difusión (Figura 32).

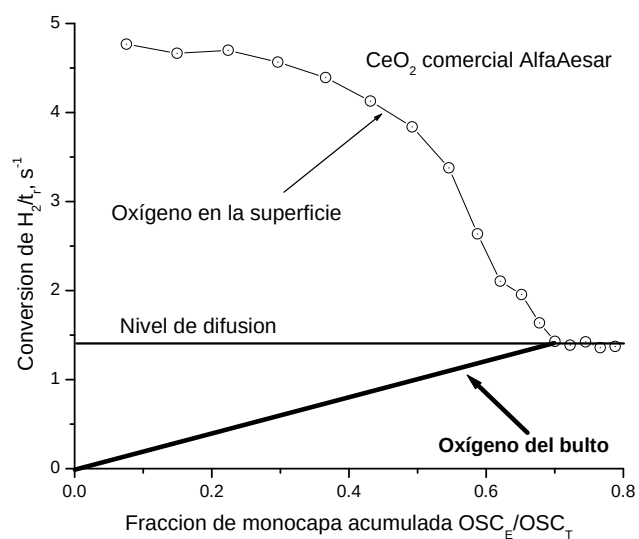


Figura 31. Gráfica de OSC después de aplicar la normalización en dos ejes.

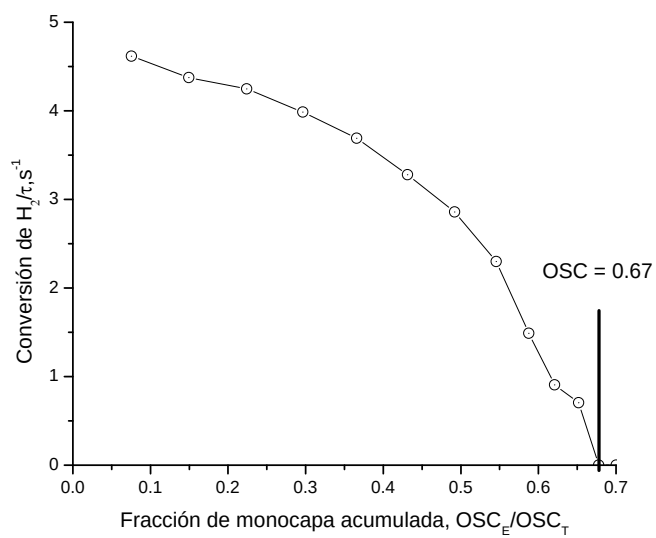


Figura 32. OSC de la superficie del material del CeO_2 comercial.

De esta forma se pueden obtener los valores del oxígeno únicamente de la superficie para las diferentes muestras.

3.3.5 Espectroscopía de electrones fotoemitidos de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por su sigla en inglés, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), es una técnica de caracterización que permite conocer el estado electrónico de las especies de oro y su contenido relativo sobre la superficie de los catalizadores.

Los análisis de XPS fueron obtenidos mediante un espectrometro Kratos AXIS 165 usando una radiación monocromática AlK_{α} ($h\nu = 1486.58$ eV) y un analizador semiesférico. Todas las energías de amarre (*BE*) medidas se refirieron a la línea del carbono, C 1s a 284.8 eV. Los experimentos se realizaron en la Universidad de Limerick, Irlanda.

En general, XPS se utiliza, comúnmente, para determinar los compuestos ó estados de oxidación que se forman en la superficie de un material. Es una técnica para caracterizar el ambiente químico de los metales en los catalizadores preparados, así como la determinar las concentraciones atómicas de dichos compuestos mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

La espectroscopía de fotoemisión está basada en la absorción de un fotón por un electrón (efecto fotoeléctrico). La energía de un fotón está dada por

$$E = h\nu \quad 3.23$$

Donde

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

ν = Frecuencia de la radiación, Hz

El fotón es absorbido por un átomo o molécula conduciendo a una ionización de los niveles internos del átomo. El proceso de fotoionización es como sigue en la ecuación 3.24:



Y la conservación de la energía, como en la ecuación 3.25:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad 3.25$$

Como la energía del electrón está representada por la energía cinética (KE), la ecuación de la conservación de la energía en este proceso, se puede escribir como:

$$KE = h\nu - [E(A^+) - E(A)] \quad 3.26$$

Donde el último término es la energía de enlace del electrón, por lo que la ecuación 3.26 queda como:

$$KE = h\nu - BE \quad 3.27$$

La BE es la medida directa de la energía requerida para mover al electrón desde su nivel inicial al nivel de vacío y la KE del fotoelectrón está dada por la ecuación anterior.

Si BE se mide con respecto al nivel de Fermi, entonces hay que tener en cuenta la función trabajo (ϕ) . Si la muestra no es conductora hay que tener en cuenta los efectos de carga (δE),

$$KE = h\nu - BE - \phi - \delta E \quad 3.28$$

La función trabajo se corrige para cada instrumento y los efectos de carga se corrigen en cada medición. En la Figura 33 se muestran los procesos que se presentan cuando se excitan los rayos X o fotones.

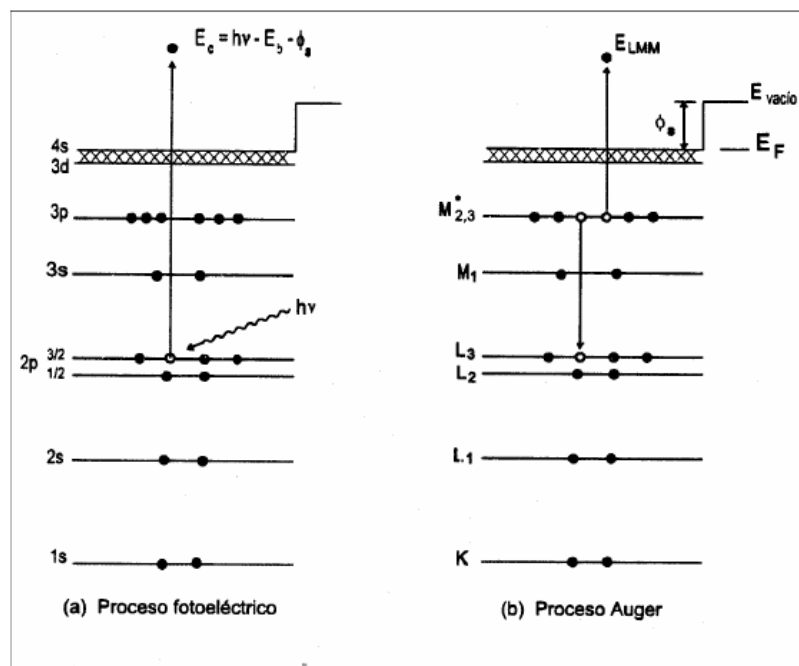


Figura 33. Procesos generados por la excitación de rayos X o fotones.

Para cada elemento se tiene una energía de enlace característica asociada con los orbitales atómicos internos, es decir cada elemento va a producir un espectro con un conjunto característico de picos. Las fuentes de rayos X más comunes son: radiación de Al K α : $h\nu = 1486.6$ eV y Mg K α : $h\nu = 1253.6$ eV.

Los fotoelectrones emitidos tienen una energía cinética entre 0 y 1250 ó 0 y 1480, respectivamente; y, el IMFP para estos electrones es muy pequeño, lo cual hace a esta técnica sensible a la superficie. El camino libre medio inelástico (IMFP) es una medida de la distancia promedio recorrida por un electrón a través de un sólido antes de que sea dispersado inelásticamente; esto es dependiente de la energía cinética inicial del electrón y de la naturaleza del sólido.

La energía de enlace se puede considerar como la energía de ionización del átomo para el nivel particular involucrado. Debido a que hay una variedad de posibles iones para cada tipo de átomo, hay una correspondiente variedad de energías cinéticas para los electrones emitidos. Sin embargo, hay una probabilidad diferente, o sección eficaz, para cada proceso.

Los requerimientos básicos para un experimento de foto emisión son:

1. Una fuente de radiación de energía.
2. Un analizador de energía de electrones.
3. Ambiente de alto vacío.

En la Figura 34 se muestra un espectro obtenido en XPS donde se puede observar la presencia de las diferentes especies de oro en la superficie. La deconvolución del espectro experimental se realizó usando gaussianas, los parámetros que se fijaron según el manual del equipo y valores reportados en la bibliografía se presentan en la Tabla 9.

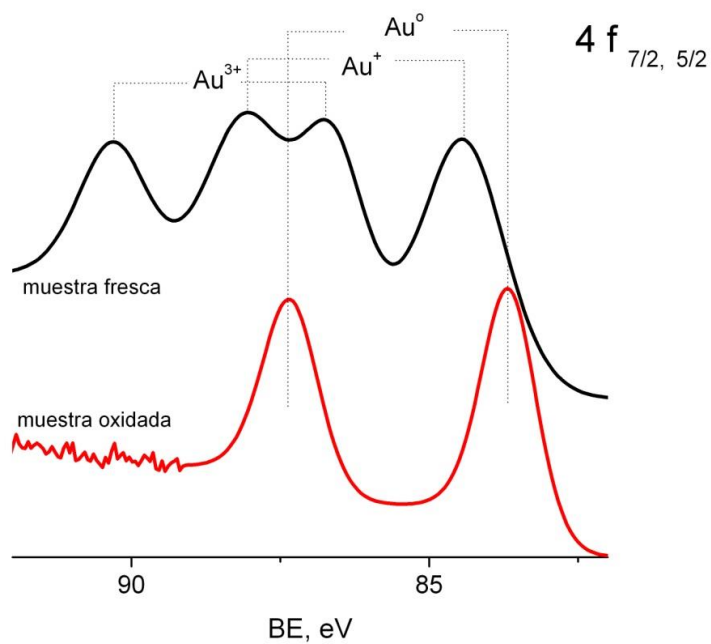


Figura 34. Espectro experimental de XPS para el Au.

Tabla 9. Parámetros utilizados en la deconvolución.

Especie	Pico $4f_{7/2}$, eV	Pico $4f_{5/2}$, eV
Au^0	84	87.67
Au^{1+}	85.5	89.17
Au^{3+}	87	90.67
$\text{Au}^{\delta+}$	81-83	84.67-

La relación de áreas del pico 7/2 y 5/2 se mantuvo constante en un valor de 0.75.

La ecuación 3.29 se utilizó para calcular la fracción de cada especie que se encuentra en la superficie.

$$F_{s\text{Au}} = \frac{A_{s\text{Au}}}{A_{sT}} \quad 3.29$$

Donde:

$F_{s\text{Au}}$ = La fracción de la especie de oro, u.a.

$A_{s\text{Au}}$ = Área de la especie de oro, u.a.

A_{sT} = Área de las especies totales de oro., u.a.

3.3.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Cuando se estudian catalizadores de oro, es de vital importancia conocer el tamaño de las partículas del metal, ya que su tamaño es uno de los factores que influyen en la actividad del catalizador, como se discutió en la sección 2.5.1. La microscopia electrónica de transmisión (*TEM*, por su sigla en inglés) es una técnica que permite conocer el tamaño de las partículas metálicas de oro, mediante la interacción del haz de electrones con la muestra.

La caracterización por esta técnica se realizó cuando el oro se depositó en los soportes nanoestructurados. Lo anterior se debe a que con TEM se apreció la

interacción física entre el soporte y la fase activa. Además se determinó el tamaño de las partículas de oro depositadas. Las imágenes de TEM fueron tomadas en un equipo Jeol 2010 a 200 KeV como voltaje de aceleración; la presión base de la cámara fue de 10^{-5} Pa.

Las muestras fueron finamente molidas y dispersadas en alcohol isopropílico, posteriormente se depositan en una rejilla de cobre recubierta con una película delgada de carbón.

El cálculo del diámetro promedio (d_p) de las partículas se llevó a cabo mediante la ecuación 3.30,

$$d_p = \frac{\sum_i (x_i d_i)}{\sum_i x_i} \quad 3.30$$

Donde x_i es el número de partículas con diámetro d_i . Para esta estadística se tomaron en cuenta aproximadamente 250 NPs metálicas de oro.

El microscopio electrónico de transmisión produce una imagen con los electrones transmitidos a través de una muestra muy delgada de apenas un par de miles de Angstroms, amplificada de 100 hasta 1,000,000 de veces y con una resolución de aproximadamente 0.2 nm. Debido a que la interacción de un haz de electrones con la materia produce diversos fenómenos, es posible examinar al analito de diferentes maneras. Por ejemplo, estudiar interfases en materiales compuestos, dislocaciones en metales y semiconductores, estructuras finas de polímeros, películas delgadas, estructuras de redes cristalinas, así como para localizar elementos dentro de una muestra. En este trabajo, el uso del TEM fue muy

importante para estudiar las NPs de oro de los catalizadores, incluyendo su forma y su tamaño.

La máxima resolución de un microscopio está limitada fundamentalmente por la longitud de onda de la fuente de iluminación usada para construir la imagen ampliada y la longitud de onda está relacionada con la velocidad y la masa de las partículas. El TEM, como ya se mencionó, utiliza electrones como fuente de iluminación para producir la imagen. La longitud de onda de un electrón excitado por un voltaje de aceleración de 50 kV es aproximadamente de 0.005 nm, mientras que la de la luz visible está entre 400 y 700 nm, una diferencia de hasta 100,000 veces más. Al aumentar la energía de los electrones se obtiene una longitud de onda más pequeña, por consecuencia, se incrementa también la resolución espacial.

Las partes principales de un TEM son el cañón de electrones, las lentes magnéticas, el sistema de vacío, la pantalla fluorescente y pantalla fotográfica y el sistema de registro ó computadora (Figura 35). En un microscopio electrónico, el haz de electrones se produce por un filamento, normalmente de tungsteno o de hexaboruro de lantano (LaB_6), mediante un proceso conocido como emisión termoiónica o bien mediante emisión de campo. Los electrones emitidos se aceleran aplicando un potencial eléctrico que va desde los 20 kV hasta los 1000 kV y se focalizan mediante lentes electromagnéticas.

Típicamente un TEM contiene tres conjuntos de lentes electromagnéticas con muchas posibles variantes en su configuración. Estos conjuntos se denominan respectivamente lentes condensadoras, lentes objetivo y lentes de proyección. Las lentes del TEM permiten realizar la convergencia del haz y el control del ángulo del

mismo. Dicho control se ejerce modificando la cantidad de corriente eléctrica que fluye a través de las lentes.

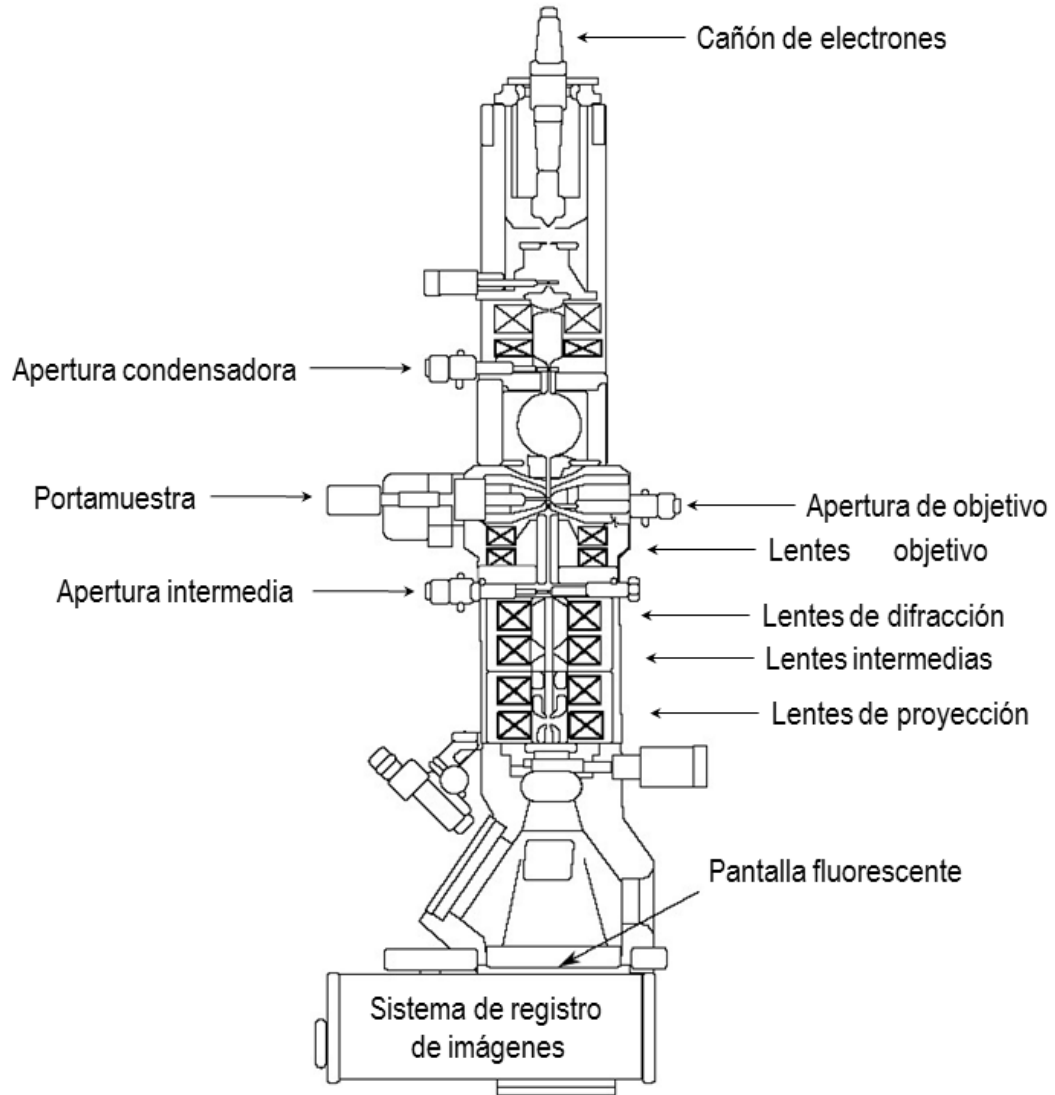


Figura 35. Esquema de la columna de un TEM mostrando sus principales componentes.

Las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz de electrones emitidos por el filamento. Este sistema de lentes se usa para controlar la incidencia de los electrones sobre la muestra con el fin de visualizar, enfocar y fotografiar. Las lentes objetivo focalizan el haz transmitido sobre la muestra y son las lentes más importantes, pues son las primeras lentes de amplificación y cualquier imperfección en estas lentes será amplificada por las lentes subsecuentes. Antes de estas lentes se inserta la varilla portamuestra. Finalmente, las lentes de proyección se encargan de expandir el haz reflejado hacia la pantalla de fósforo u otro dispositivo de visualización [76].

Conforme el haz de electrones interactúa con la muestra, se generan diferentes señales útiles en la formación de la imagen de TEM. Estas interacciones que contribuyen en la formación de la imagen son: absorción, difracción, dispersión elástica e inelástica y transmisión de electrones, esta última da lugar a una imagen de contrastes (Figura 36, b). Cuanto mayor sea el espesor de la muestra ó su número atómico, mayor será la dispersión electrónica. Cuando un área dispersa pocos electrones, aparece un área brillante en la imagen y se dice que es un área “transparente a los electrones”; por el contrario, cuando dispersa ó absorbe electrones, aparece un área oscura en la imagen y se dice que es un área “densa para los electrones”.

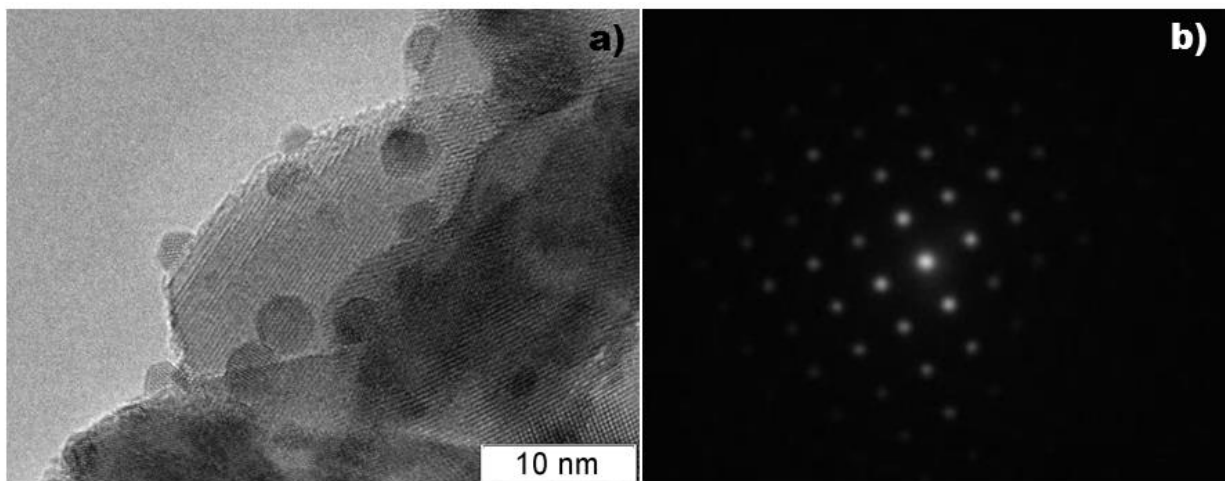


Figura 36. a) Imagen típica de NPs de oro soportadas sobre ceria después de un tratamiento de TPR, b) Difracción de electrones de un cristal de oro.

En muestras cristalinas y en orientaciones preferenciales, puede haber dispersión de los electrones en direcciones específicas definidas por la ley de Bragg (ecuación 3.12). Dependiendo de la orientación del cristal, los electrones dispersados pueden pasar a través de la apertura de las lentes objetivo y producir un punto brillante, ó más comúnmente, los electrones pueden ser absorbidos por la apertura, produciendo una imagen oscura. El contraste de difracción puede usarse para producir imágenes de campo oscuro y cuando las condiciones de la ley de Bragg se cumplen, se puede determinar la estructura cristalina. Además de la imagen usual de la muestra que se produce en el TEM, si la muestra es cristalina, también se forma un patrón de difracción en el punto focal del plano focal posterior de cada lente de imagen, al que comúnmente se le llama patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED por su sigla en inglés, *Selected Area Electron Diffraction*) tal como el que se muestra en la Figura 36, b). Este patrón de

difracción se forma por la dispersión elástica del haz de electrones por los átomos de la muestra.

La amplificación final de la imagen en un TEM es el producto de las amplificaciones de cada una de las lentes amplificadoras: las lentes objetivo, las lentes de difracción, las lentes intermedias y las lentes de proyección. La amplificación del TEM viene dada por la razón de las distancias entre la muestra y el plano imagen del objetivo.

El sistema de visualización en un TEM puede consistir en una pantalla de fósforo para observación directa y opcionalmente en un sistema de registro de imágenes tales como película ó una retina CCD combinada con una pantalla de fósforo. El TEM también puede estar equipado con un número de cámaras u otros dispositivos para registrar imágenes, ya sea en videotape o en imagen digital para su procesamiento posterior en una computadora.

3.3.7 Espectroscopía de estructura fina de rayos X extendidos (EXAFS)

El número de coordinación (N) o número de coordinación promedio de los “primeros-vecinos” es un parámetro característico importante de la geometría y tamaño de un agregado. Para agregados metálicos y catalizadores, su valor se puede medir directamente por la espectroscopía de estructura fina por absorción de rayos X (EXAFS por su sigla en inglés, *Extended X-ray Absorption Fine Structure*). En este trabajo, las muestras de algunos catalizadores (Au-Al SG, Au-Al₇₀Ce₃₀ SG y Au-Al₇₀(CeZr)₃₀ SG) se analizaron mediante la EXAFS, con la intención de conocer el arreglo de los átomos de oro, es decir, el número de coordinación de las especies de oro.

Para este análisis, se midieron los espectros de transmisión de estructura fina por absorción de rayos X (XAFS, por su sigla en inglés) (Au-L₃ edge) para las muestras estudiadas (EXAFS/XANES paso $\sim 1.5/0.3$ eV) y tratadas de manera estándar [77,78] en el SSRC de Novosibirsk (XANES, Estructura de borde cercano por la absorción de rayos X). La función de distribución radial (RDF) se calculó de los espectros de EXAFS en $k^3\chi(k)$, así como el módulo de la transformada de Fourier en los intervalos- k 3.5-12.5 Å⁻¹. El ajuste de curvas se llevó a cabo mediante el software EXCURV92 [79] para determinar las distancias (R) y números de coordinación (N) basados en los datos de XRD conocidos.

La EXAFS, se refiere a la variación oscilatoria de la absorción de rayos X en función de la energía del fotón, más allá de un umbral de absorción particular. La absorción, normalmente expresada en términos del coeficiente de absorción (μ), puede ser determinada a partir de una medición de la atenuación de rayos X una vez que hayan pasado por el material. Cuando la energía de fotones de rayos X (E) se sintoniza a la energía de amarre a algunos niveles internos de un átomo en el material, ocurre un incremento abrupto en el coeficiente de absorción, conocido como el umbral de absorción. Para átomos aislados, el coeficiente de absorción disminuye monotónicamente en función de la energía más allá del umbral. Para átomos, ya sea en una molécula o embebidos en una fase condensada, la variación del coeficiente de absorción a energías por arriba del umbral de absorción despliega una estructura fina compleja llamada EXAFS. Esta técnica es especialmente valiosa para análisis estructural de sistemas químicos o biológicos en los cuales los métodos de difracción convencional no son aplicables.

Es claro que EXAFS es altamente específica, porque uno puede enfocar en el ambiente inmediato alrededor de cada especie absorbente (por lo general, aproximadamente 6 Å, correspondiendo a 1-3 capas de coordinación). Otros materiales o impurezas presentes en la muestra, que no contengan al absorbente, o que no estén directamente enlazados con él, no interferirán. Además la técnica es altamente versátil, ya que puede ser aplicada con el mismo grado de exactitud (0.01 ~0.03 Å) a la materia sólida (cristalina o amorfa), líquida, solución o en estado gaseoso.

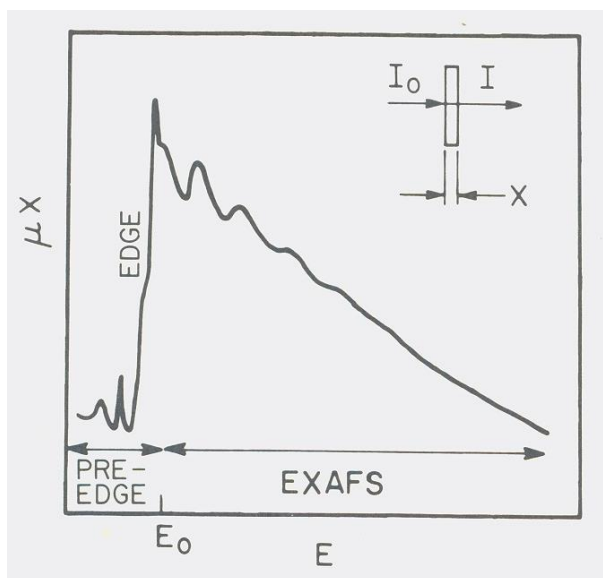


Figura 37. Representación esquemática del experimento de transición y el espectro de absorción de rayos X resultante μX vs E para un umbral de absorción de un absorbente en una molécula (por ejemplo, el límite K de hierro que corresponde a la expulsión de un electrón $1s$ mediante la absorción de un fotón de rayos X con $E \geq E_0$ donde E_0 es el umbral de energía). [80]

La espectroscopía EXAFS se refiere a la medición del coeficiente de absorción de rayos X, μ , en función de la energía del fotón E , por arriba del umbral de un límite de absorción. La Figura 37 muestra el límite de un absorbente. En un experimento de transmisión, μ o μx (x es el grosor de la muestra) es calculado por la ecuación 3.31,

$$\mu x = \ln I_0 / I \quad 3.31$$

donde I_0 e I son las intensidades de los haces incidente y transmitido, respectivamente.

Los espectros de EXAFS refieren a la región 40-1000 eV arriba del umbral de absorción. Cerca y por debajo del umbral, aparecen generalmente unos picos de absorción debidos a la excitación de los electrones internos a estados ligados (orbitales $1s$ a nd , $(n+1)s$, o $(n+1)p$ orbitales para el K , y $2s$ para el L_I , $2p$ para los L_{II} , L_{III} al mismo conjunto de orbitales vacantes, etc.). Esta región “pre-borde” contiene información valiosa de enlaces tal como la energía de orbitales virtuales, la configuración electrónica y el eje de simetría. La posición borde de absorción, contiene también información acerca de la carga en el absorbente. La región del medio es menos entendida. Surge de las dispersiones múltiples debido a interacciones de muchos cuerpos, distorsión de la función de onda del estado excitado por el campo Coulomb, estructura de bandas, etc.

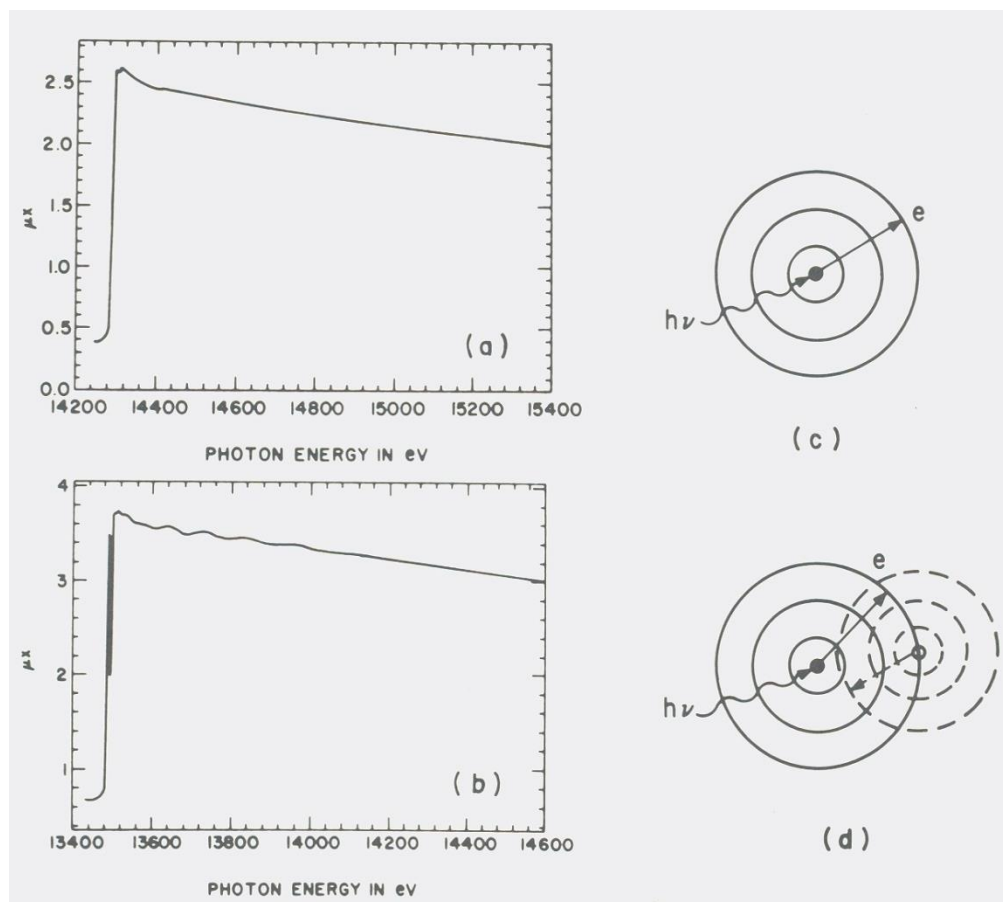


Figura 38. Racionalización cualitativa de la ausencia y presencia, respectivamente, de EXAFS en un gas monoatómico como kriptón (Kr) (a y c) y un gas diatómico como bromo (Br₂) (b y d). [80]

EXAFS es un efecto de interferencia de estado final que involucra la dispersión de un fotoelectrón saliente de átomos vecinos. La Figura 38 intenta transmitir, la vista actual de EXAFS. Para un gas monoatómico, tal como el Kr, (Figura 38, a y c) sin átomos vecinos, la expulsión de un fotoelectrón por la

absorción de un fotoelectrón de rayos X, viajará como una onda esférica con una longitud de onda $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, donde

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad 3.32$$

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad 3.33$$

Aquí la E es la energía del fotón incidente y E_0 es el umbral de energía de ese límite particular de absorción. La curva de μ vs E sigue el decaimiento suave usual λ^3 (Figura 38, a). En presencia de átomo vecinos (por ej. Br_2 , Figura 38, b y d), este fotoelectrón saliente puede ser retrodispersado de átomos vecinos produciendo una onda entrante la cual puede interferir constructiva o destructivamente con la onda saliente cerca del origen, resultando en el comportamiento oscilatorio de la velocidad de absorción (Figura 38, b). La amplitud y la frecuencia de esta modulación sinusoidal de μ vs E depende del tipo (y enlace) de los átomos vecinos y sus distancias lejos del absorbente, respectivamente.

Análisis de Datos

Para que EXAFS proporcione química y estructural exacta, se deben hacer tres suposiciones: 1) EXAFS es una simple suma de ondas debidas a varios tipos de átomos vecinos (esto implica que la dispersión múltiple es relativamente sin

importancia); 2) la función de amplitud es transferible para cada tipo de retrodispersor B ; y 3) la función fase es transferible para cada par de átomos $A-B$ (donde A es el absorbente y B es el retrodispersador). La transferibilidad implica que estas funciones son relativamente insensibles a enlaces químicos por energías 60-1000 eV arriba del límite de absorción, tal que una vez determinado para un sistema conocido, pueden ser aplicados para sistemas desconocidos los cuales contienen los mismos elementos correspondientes.

Se debe enfatizar que, de esas tres suposiciones, la fase transferibilidad ha demostrado ser la mejor aproximación lo cual significa que EXAFS es una técnica excelente para la determinación de distancias interatómicas.

Hay dos aproximaciones para el análisis de datos EXAFS: las técnicas Transformada de Fourier (FT) y el Ajuste de Curvas (CF). En cualquier método, los datos μ vs E (Figura 37) son convertidos a $\chi(k)$ vs k por medio de las ecuaciones 3.32 y 3.33 (Figura 39, a). $\chi(k)$ es multiplicada después por alguna potencia de k para compensar las amplitudes en decaimiento a valores altos de k para dar $k^n \chi(k)$ para los cuales el régimen de ponderación de $n=3$ es comúnmente usado (curva sólida Figura 39, b).

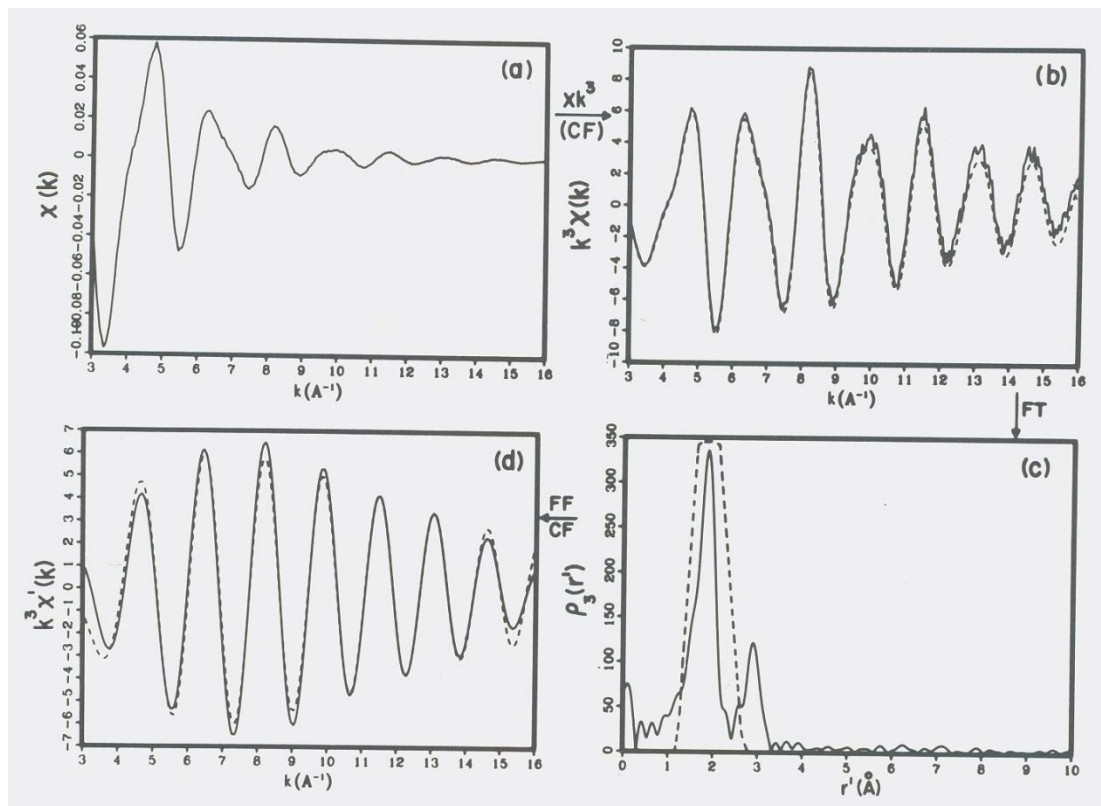


Figura 39. Datos de reducción y datos de análisis en espectroscopía EXAFS: a) espectro de EXAFS $\chi(k)$ vs k , después de la remoción del fondo; b) la curva sólida es el espectro ponderado de EXAFS $k^3\chi(k)$ (después de multiplicar $\chi(k)$ por k^3). La curva punteada representa un intento para ajustar los datos con un modelo de segundos vecinos, mediante la técnica de curva de ajuste (CF); c) transformada de Fourier (FT) del espectro de EXAFS ponderado en momentum en espacio (k), a la función de distribución radial $\rho_3(r')$ vs r' en espacio distancia. r' está relacionada a la distancia verdadera r mediante un “cambio de fase” $\alpha = r - r'$. La curva punteada es la función ventana usada para filtrar el pico mayor en el filtrado de Fourier (FF); d) espectro de EXAFS filtrado de Fourier $k^3\chi'(k)$ vs k (curva sólida) del pico mayor en (c) después de una retrotransformación al espacio k . La curva punteada intenta ajustar los datos filtrados con un modelo de primeros vecinos [80].

El método FT involucra la transformación Fourier de $k^n \chi(k)$ en espacio (k) momento sobre k finita en el intervalo k_{min} a k_{max} para dar una función de distribución radial $\rho_n(r')$ en espacio distancia (r') (Figura 39, c).

$$\rho_n(r') = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) e^{i2kr'} dk \quad 3.34$$

Cada pico en $\rho_n(r')$ es desplazado de la distancia verdadera r por $\alpha = r - r'$ donde la cantidad α aproximadamente $0.2 \sim 0.5 \text{ \AA}$ dependiendo de los elementos involucrados. α puede ser obtenida de compuestos modelos y transferida a sistemas desconocidos para predecir distancias. Para sistemas relacionados más cercanamente, el número aproximado de átomos vecinos puede ser calculado por

$$N = \frac{Ar^2}{A_s r_s^2} N_s \text{ donde } N_s, A_s, r_s \text{ y } A, N, r \text{ son el número de átomos, las áreas de los}$$

picos de la FT (o la altura de los picos si los dos factores Debye-Waller son similares) y las distancias interatómicas en compuestos estándar y desconocidos respectivamente. Este método trabaja muy bien para sistemas con picos bien separados. Su debilidad es que cuando las funciones de fase no son exactamente lineales el desplazamiento α dependerá de E_0 , la ponderación de los datos antes de la transformación de Fourier, el intervalos de los datos en espacio k y los factores Debye-Waller.

La técnica de ajuste de curvas (CF), por otro lado, intenta el mejor ajuste (por ejemplo, por refinamientos por mínimos cuadrados) de los espectros $k^n \chi(k)$

en espacio k con algunos modelos fenomenológicos basados en la ecuación 3.35 o 3.36 (Curvas punteadas Figura 39, b y d). Hay muchas variantes de este método.

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) e^{-\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \frac{\sin(2kr_j + \phi_j(k))}{kr_j^2} \quad 3.35$$

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) \sqrt{A_j^2 + S_j^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \frac{\sin(2kr_j + \phi_j(k) + \tan^{-1}(A_j / S_j))}{kr_j^2} \quad 3.36$$

Aquí $x = r - r_j$ es la desviación de la distancia r desde la distancia principal r_j . S_j y A_j son las funciones potenciales de k , r_j (desorden estático), y T (desorden térmico). Para una función de correlación de un par de gaussianas simétricas y/o vibración térmica armónica y suponiendo $x \ll r_j$, $A_j = 0$ y $S_j = e^{-2\sigma^2 k^2}$ donde σ está dado por las ecuaciones 3.37 y 3.38, respectivamente. Entonces, la ecuación 3.36 se reduce a la ecuación 3.35 [80].

$$g(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(r-r_0)^2/2\sigma^2} \quad 3.37$$

$$\sigma_{vib}^2 = \frac{h}{8\pi^2\mu\nu} \text{Coth} \frac{h\nu}{2kT} \quad 3.38$$

3.3.8 Espectrometría de Masas

El espectrómetro de masas permite determinar que moléculas están presentes a la salida del reactor. El espectrómetro de masas se basa en las diferencias de masa entre moléculas, cada molécula tiene una masa específica la cual es evaluada por el equipo. Los compuestos provenientes del reactor entran a una cámara donde se ionizan los gases, los cuales son analizados en la primera parte del espectrómetro. La fuente de ionización es un elemento importante para determinar qué tipos de muestras pueden ser analizadas por espectrometría de masas.

Las concentraciones de los reactivos, así como de los productos de la reacción, se monitorearon a la salida del reactor por medio de un espectrómetro de masas HPR-20 de la marca Hiden (duración: 50 ms). Las concentraciones de la fase gaseosa se calcularon usando la intensidad del perfil de argón como referencia junto con el factor de sensibilidad del equipo.

Los iones se envían en un compartimiento de aceleración y se pasan a través de una lámina metálica. Se induce un campo magnético a un lado del compartimiento que atrae o repele a cada uno de los iones con la misma fuerza (suponiendo que los iones tienen carga idéntica) aprovechando esta propiedad los iones son transportados por los campos magnéticos o eléctricos al analizador total. El detector mide exactamente la distancia que se ha desviado cada ion y de aquí se calcula el “cociente masa por unidad de carga”.

En el analizador total de masa los iones con cierta carga son desviados, así como su velocidad se ve afectada por la fuerza ejercida por los campos eléctricos y magnéticos, esta fuerza puede ser explicada mediante la fuerza de Lorentz (ecuación 3.39):

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad 3.39$$

Donde E es la fuerza del campo eléctrico, B es la inducción del campo magnético, q es la carga de la partícula, v es su velocidad y $\times$ simboliza el producto cruz o producto vectorial entre la velocidad y la inducción del campo magnético. La fuerza de Lorentz determina la relación de masa/carga, estáticamente o dinámicamente. Basándose en este cociente el analizador dirige los iones mediante la variación del campo magnético o eléctrico hacia el detector.

Para filtrar los iones de acuerdo a su relación masa/carga se utiliza el método denominado cuadrupolo; el cual consiste de 4 barras alargadas en formación cuadrada, conectadas eléctricamente entre sí en pares opuestos. A dichos pares (polos) se les aplica una tensión de radiofrecuencia variable que sintoniza con un determinado ion. Cuando existe sintonía entre el ion que está pasando por ellas y la frecuencia aplicada, dicho ion continúa su camino sin problema, desviándose todos los demás no sintonizados fuera del cuadrupolo y de esta manera no impactan en el detector. Los componentes del equipo se muestran en la siguiente Figura 40.

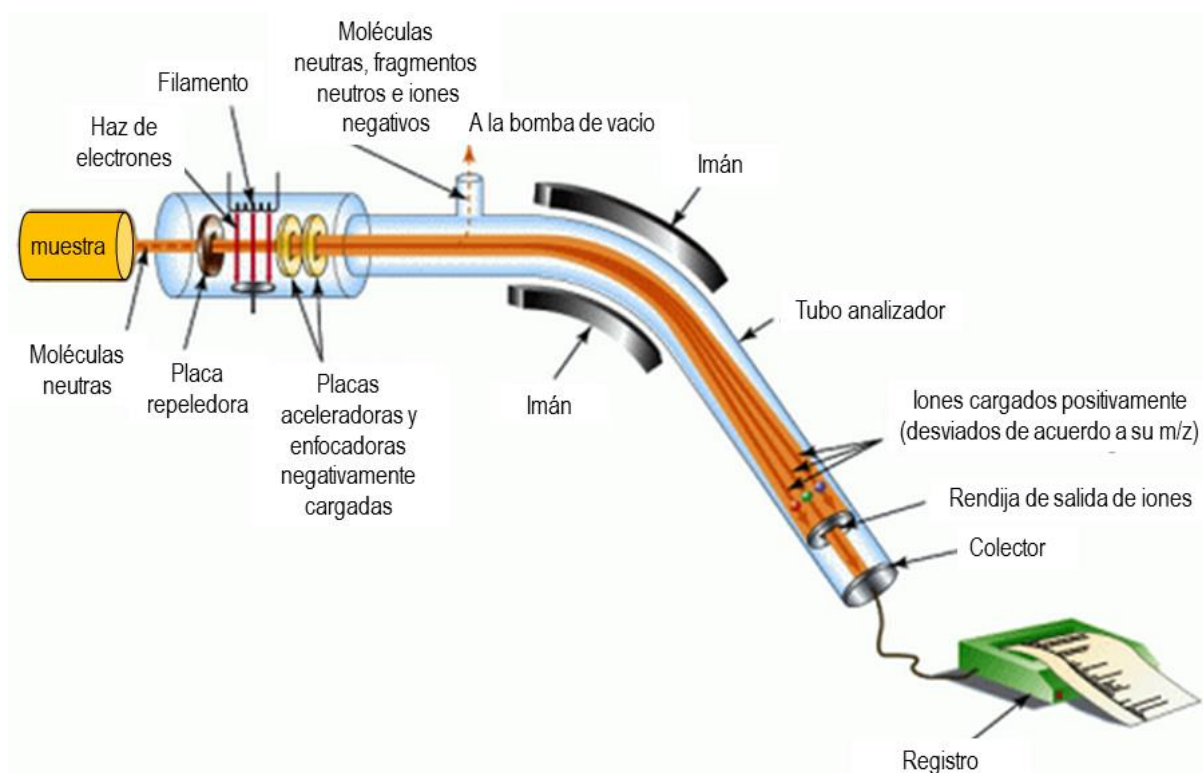


Figura 40. Esquema de un espectrómetro de masas.

El elemento final del espectrómetro total es el detector. El detector registra la carga inducida o la corriente producida cuando un ion pasa cerca o golpea una superficie. Típicamente se utiliza un cierto tipo de multiplicador de electrones (electromultiplicador), su funcionamiento se basa el efecto cascada producido al impactar un determinado ion (o iones) en el mismo. Aplicando una diferencia de potencial entre sus extremos, se consigue el aumentar el factor de amplificación, que vendrá determinado por el número de subetapas amplificadoras que componen el detector.

3.3.9 Desorción a Temperatura programada de NO (TPD de NO)

Una vez valorada la actividad catalítica de los catalizadores estudiados en este trabajo, fue importante tratar de analizar el proceso por el cual se llevan a cabo las diferentes reacciones en la superficie. Para esto, se analizaron los catalizadores mediante la técnica de desorción a temperatura programada (TPD por su sigla en inglés, *Temperature Programmed Desorption*). Ésta técnica de caracterización utiliza la programación de la temperatura para discriminar entre los procesos que ocurren en la superficie, como ya se mencionó antes.

Los datos obtenidos en este tipo de caracterización, consisten en la variación de la intensidad de cada fragmento de masa en función del tiempo. Debido a que se hace un registro de la temperatura, los datos también se obtienen en función de la temperatura. En el caso de un proceso de adsorción reversible simple, es necesario registrar sólo una señal que se atribuye al ion molecular del adsorbato de interés.

El experimento de desorción de NO a temperatura programada se llevó a cabo en un reactor con un flujo total de 50 mL min^{-1} con un incremento de temperatura de 25 a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y una rampa de calentamiento de $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Antes de las mediciones de TPD de NO, la muestra (150 mg) se saturó con una mezcla de 0.7 % vol de NO y helio como balance a temperatura ambiente, durante 15 min aproximadamente. Después, se limpió con helio para eliminar el NO adsorbido físicamente. El registro de las concentraciones de los componentes de la fase gaseosa, durante la adsorción de NO y TPD se hizo con un espectrómetro de masas mencionado en la sección 3.3.8. Los perfiles de desorción de NO que se presentan

en las secciones 4.1.6 y 4.3.4, se normalizaron con la superficie específica de la muestra correspondiente.

La TPD, puede referirse también como espectroscopía de desorción térmica (*TDS*, por sus siglas en inglés), y se usa para caracterizar catalizadores. TPD se encuentra entre el grupo de técnicas por las cuales se estudian las reacciones superficiales y la adsorción molecular en las superficies, utilizando la programación de la temperatura para discriminar entre los procesos que ocurren, los procesos con diferentes parámetros de activación. TPD ofrece oportunidades interesantes para interpretar la desorción en términos de las teorías cinéticas de reacción (como el formalismo del estado de transición), sin embargo, esta técnica se explicará desde el punto de vista de la caracterización práctica de un catalizador individual.

El experimento de caracterización mediante esta técnica es sencillo e involucra lo siguiente:

- a) La adsorción de una o más especies moleculares en la superficie del catalizador a baja temperatura (generalmente se realiza a 25 °C, aunque en algunas ocasiones se usa temperatura subambiente).
- b) El incremento de la temperatura en la muestra de una forma controlada (preferentemente con una rampa de temperatura), monitoreando al mismo tiempo la evolución de las especies de la superficie a la fase gaseosa.

El registro de las concentraciones, generalmente se hace por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolo (*QMS*, por su sigla en inglés). De esta manera, todo el proceso se lleva a cabo bajo el control de la computadora con un monitoreo cuasi-simultáneo un gran número de todos los posibles productos.

3.3.10 Actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica permitieron medir la eficiencia de los catalizadores en la de reducción de NO en condiciones *lean-burn*, con esto fue posible obtener el porcentaje de conversión de NO y de CO con respecto de la temperatura de la muestra. El equipo utilizado para la determinación de la actividad catalítica consistió en un micro-reactor de cuarzo en forma de U, un horno y controlador de temperatura con los cuales se puede mantener la temperatura del reactor deseada. Por otro lado, se encuentra una serie de tanques de suministros de gases, incluyéndose las válvulas y reguladores de los flujos máscicos (Aalborg). Por último se tiene acoplado a todo este sistema, un analizador de gases (CAI Gas analyzer). El diagrama del equipo se muestra en la Figura 41.

Se colocaron aproximadamente 115 mg de muestra, sobre una cama de fibra de cuarzo, en el micro-reactor de lecho fijo, posteriormente fue colocado dentro del horno. La prueba consistió en hacer pasar, a través del micro-reactor, un flujo de 73 ml/min de una mezcla de gases que incluyó 705 ppm of NO, 2720 ppm of CO, 187 ppm of C₃H₆, 18900 ppm of O₂ and N₂, utilizando nitrógeno como gas de balance. En la primera etapa, la actividad catalítica se determinó a temperatura ambiente durante un periodo de 40 minutos. Enseguida se incrementó la temperatura del catalizador desde 25 – 500 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹.

La actividad catalítica se presentó en unidades de TOF, así como conversión de CO y NO. Las unidades TOF (*TOF, turn over frequency*, por su sigla en inglés) expresan la frecuencia con que se convierte un mol de CO con respecto de un mol de Au (dicho oro es el que se encuentra sobre la superficie de las partículas de oro)

en cada segundo. Las ecuaciones siguientes (3.40, 3.41 y 3.42) muestran cómo se obtuvieron los valores de actividad catalítica.

$$TOF, s^{-1} = \frac{mol \text{ de } CO \text{ consumido}}{mol \text{ de } Au \text{ en la superficie de las partículas de oro} \cdot s} \quad 3.40$$

$$Conversión \text{ de } CO, \% = \frac{CO_{\text{en la alimentación}} - CO_{\text{en la salida del reactor}}}{CO_{\text{en la alimentación}}} \times 100 \quad 3.41$$

$$Conversión \text{ de } NO, \% = \frac{NO_{\text{en la alimentación}} - NO_{\text{en la salida del reactor}}}{NO_{\text{en la alimentación}}} \times 100 \quad 3.42$$

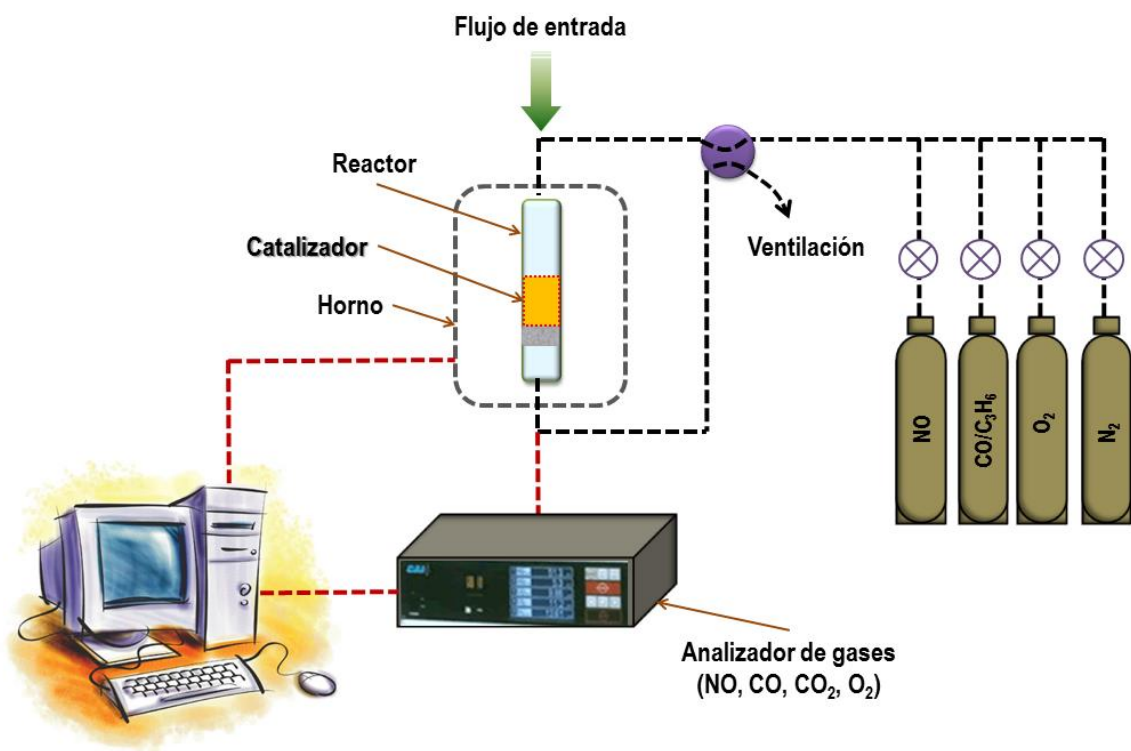


Figura 41. Esquema del sistema de reacción, y oxidación a temperatura programada.

CAPÍTULO 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores, comenzando con la caracterización de los soportes correspondientes.

4.1. Caracterización de los soportes

Con la finalidad de comparar catalizadores con soportes de diferente naturaleza química, se usaron soportes de óxidos individuales (MgO , Al_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 y CeO_2), adquiridos comercialmente y soportes de óxidos mixtos que contienen Ce-Zr-Al-O, preparados en el laboratorio por la técnica Sol-Gel, ya que este método permite una íntima interacción entre los componentes del sistema (Al-Ce-Zr) y se promueva el desarrollo de estructuras amorfas con propiedades importantes [81] para las reacciones en estudio.

4.1.1 Superficie Específica por el método BET (S_{BET})

A continuación, en la Tabla 10 se muestran los valores de la superficie específica de ambos grupos de soportes, tanto de los óxidos comerciales como de los óxidos sintetizados en este trabajo.

Tabla 10. Superficie específica de los soportes de óxidos comerciales y de óxidos sintetizados en el laboratorio mediante la técnica sol-gel.

Soportes de óxidos comerciales	S_{BET} , $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Poros	
		Volumen, m^3/g	Tamaño, nm
CeO_2	14	0.04	6.0
ZrO_2	110	0.21	6.6
La_2O_3	2	0.003	5.7
MgO	105	0.11	4.1
Al_2O_3	136	0.21	5.4

Soportes de óxidos SG	S_{BET} , $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Poros	
		Volumen, cm^3/g	Tamaño, nm
$\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ SG	315	1.31	14.4
$\text{Al}_{70}\text{Ce}_{30}$ SG	274	0.71	8.2
$\text{Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}$ SG	284	0.82	8.5
$\text{Al}_{70}(\text{CeZr})_{30}$ SG	260	0.46	5.5
Al_2O_3 SG	281	0.70	9.6

Como se observa, los óxidos comerciales se caracterizan por una superficie específica menor ($2\text{-}136 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) que los óxidos preparados en el laboratorio ($260\text{-}315 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). En el grupo de los óxidos comerciales, la alúmina es el soporte con mayor superficie específica. En el grupo de los óxidos sintetizados, las superficies específicas altas se deben básicamente a las características del soporte obtenidas por las variaciones en su composición y por el método de preparación. Por ejemplo, la alúmina sintetizada por el método sol-gel se caracteriza con una superficie específica

dos veces mayor que la alúmina adquirida comercialmente. Por otro lado, la adición de los óxidos de cerio y/o cerio y zirconio en la alúmina incrementa la superficie específica de los soportes. Esto podría deberse a modificaciones estructurales durante la preparación de los soportes por la técnica sol-gel [81]. La superficie específica varía también con la cantidad de ceria y/o ceria zirconia que se introduce en la alúmina. Para cada caso (AlCe y AlCeZr) se observa un valor máximo de superficie específica, el cual disminuye al incrementarse la inclusión de Ce o CeZr de 10 a 30 % en la alúmina, como se ha observado para el sistema AlZr en [82]. Al parecer es menor la superficie cuando la cantidad de Ce o CeZr aumenta. Esto puede ser debido a que con el incremento de la cantidad de óxido de cerio, se beneficie la formación de sus cristales y esto impida la creación de defectos estructurales [83], como se discutirá más adelante. En este grupo, Al₉₀Ce₁₀ es el soporte con mayor superficie específica.

Por otro lado, la caracterización del volumen y tamaño de poros muestra que los óxidos sintetizados por el método sol-gel, presenta mejores cualidades debido a las ventajas del mismo. Acerca del volumen de poro, los óxidos individuales adquiridos comercialmente presentaron valores en el intervalo de 0.003-0.21 cm³/g; lo que representa un volumen mucho menor que los óxidos sintetizados en el laboratorio, ya que éstos últimos exhibieron volúmenes de poro en el intervalo de 0.46-1.31 cm³/g. El soporte que presentó el mayor volumen de poro es el Al₉₀Ce₁₀ SG (1.31 cm³/g), valor que se encuentra 6 veces por arriba del volumen más grande de los soportes comerciales, que es el ZrO₂ y el Al₂O₃ (0.21 cm³/g). Además, aunque los soportes de óxidos comerciales conservan valores de tamaño de poros muy cercanos (4.0-6.6 nm), los óxidos SG se distinguen por tamaño de poros mayores (5.5-14.4 nm).

Cabe mencionar que no sólo la superficie específica es importante en un soporte, los valores relativamente altos de volumen y tamaño de poro proporcionan a su vez, propiedades valiosas al catalizador al momento de llevarse a cabo la reacción en la superficie. Mediante éste análisis se puede observar que el soporte $\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ SG es el que presentó las propiedades de superficie más sobresalientes. Éstas características fueron esenciales, como se argumentará más adelante.

4.1.2 Fases cristalinas y estimación del tamaño de cristal mediante XRD

Los difractogramas obtenidos de los soportes de ambos grupos se compararon con las fichas técnicas de la base de datos JCPDS-ICCD (84); para la identificación tanto de sus fases cristalinas como de los planos. En la Figura 42 se muestran los patrones de difracción indexados que pertenecen a los óxidos comerciales.

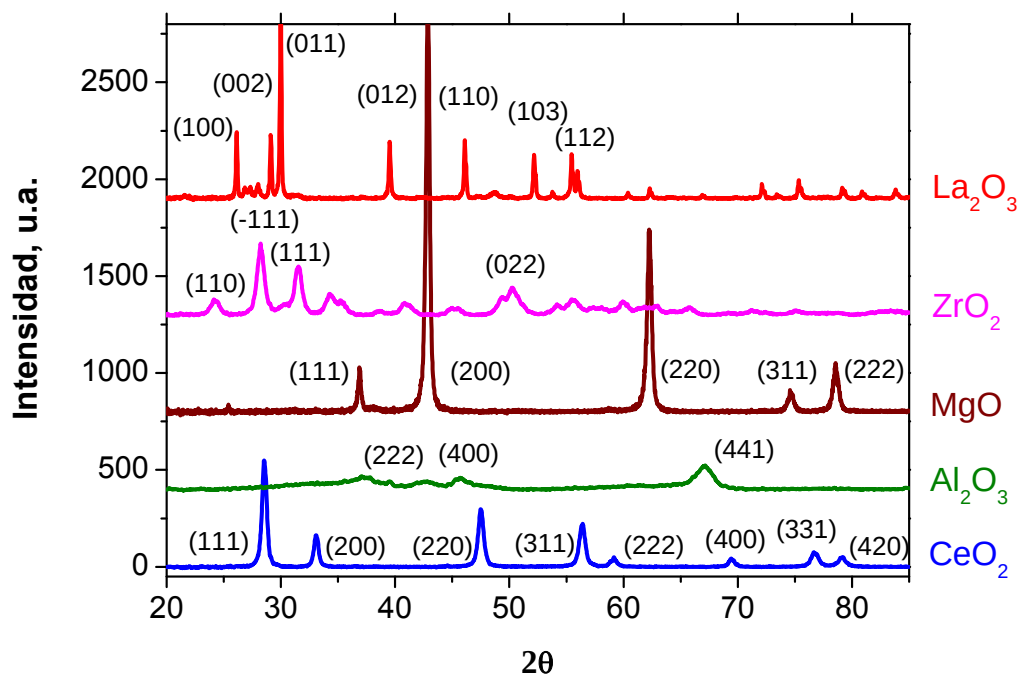


Figura 42. Patrones de difracción de rayos X de los soportes comerciales.

De manera general, los óxidos comerciales presentan picos agudos centrados en las posiciones características de cada óxido. El patrón de difracción del óxido de cerio muestra picos pronunciados y angostos en 2θ en los 28.6° , 33.1° , 47.5° , 56.4° , 59.2° , 69.5° , 76.8° , y 79.1° , siendo el primero la señal más intensa. Estas señales pueden ser indexadas como los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420) de la estructura de ceria tipo fluorita cúbica, según la ficha técnica número 340394. El patrón de difracción del óxido de aluminio se caracteriza por la presencia de picos en 2θ más anchos que el óxido de cerio,

ubicados en las posiciones 39.7° y 45.8° y 67.3° , siendo éste último el más intenso de los tres. Estas posiciones corresponden a los planos cristalográficos (222), (400) y (441), por comparación con la ficha técnica número 040880, la cual indica que se refiere a la estructura tipo χ -alúmina cúbica. El difractograma obtenido del óxido de magnesio se comparó con la ficha técnica número 450946 mostrando la formación del sistema cúbico de este óxido, y se encontró que los picos ubicados en 36.9° , 42.9° , 62.3° , 74.6° y 78.6° corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222). El patrón de difracción de la muestra de óxido de zirconio presenta las señales en 2θ de 24.04° , 28.1° , 31.4° y 50.1° , que en base a la ficha técnica número 371484 se señala que este óxido tiene el sistema cristalino monoclinico. Finalmente, con la ficha técnica número 741144 se identificó el sistema hexagonal del óxido de lantano, ya que sus picos en 2θ ubicados en 26.1° , 29.1° , 30.0° , 39.5° , 46.1° y 52.2° corresponden a los planos cristalográficos (100), (002), (011), (012), (110) y (103). Todos los soportes comerciales presentaron sólo un sistema cristalino, lo que revela la alta pureza de los óxidos adquiridos comercialmente.

Los tamaños estimados de cristal de los óxidos comerciales se presentan en la Tabla 11. Estos valores se obtuvieron mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 3.11), descrita en la sección 3.3.2, tomando en cuenta el ancho del pico de difracción principal de cada óxido en el patrón de difracción correspondiente.

Tabla 11. Estimación del tamaño de cristal de los óxidos comerciales.

Soporte	Tamaño de cristal, nm	Plano principal
CeO ₂	43	(111)
ZrO ₂	14	(-111)
Al ₂ O ₃	7	(441)
La ₂ O ₃	68	(011)
MgO	27	(200)

Estos soportes presentan cristales relativamente grandes. Las estimaciones del tamaño de cristal se encuentran en el intervalo de 7 – 43 nm. De este grupo de soportes, la alúmina es el óxido que manifiesta el menor tamaño de cristal.

A diferencia con la alúmina comercial, el patrón de rayos X del óxido de aluminio preparado por sol-gel, se caracteriza por la presencia de dos fases cristalinas. Con el propósito de identificar el tipo de fase cristalina que presenta el óxido de aluminio preparado en el laboratorio, se comparó su patrón de difracción con difractogramas de la base de datos JCPDS-ICCD [84]. Este análisis reveló la presencia de dos tipos del óxido: γ -alúmina cúbica y χ -alúmina cúbica. Esto se concluyó al compararse con las fichas técnicas 290063 y 040880 (Figura 43).

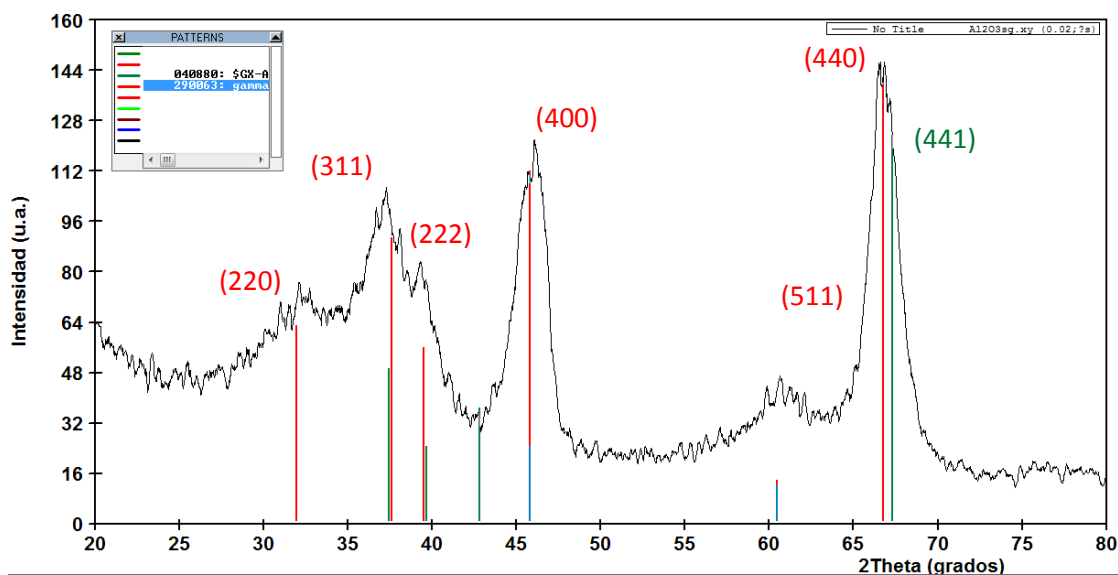


Figura 43. Comparación del patrón de difracción de la alúmina preparada por sol-gel (Al_2O_3 SG) con las alúminas de referencia y sus planos cristalográficos. Líneas rojas, γ -alúmina; líneas verdes, χ -alúmina; líneas azules, γ -alúmina y χ -alúmina.

Como puede observarse en la Figura 43, aunque la alúmina SG presenta dos fases cristalinas, la fase γ -alúmina es la fase principal en dicho soporte. Esto se puede concluir por el hecho de que las señales en 2θ de la fase χ -alúmina son menores con respecto de las de la fase γ -alúmina. La fase χ -alúmina presenta sólo un plano cristalino relevante, el (441) ubicado en los 67.3° . Los planos cristalográficos (220), (311), (222), (400), (511) y (440) pertenecientes a la fase principal (γ -alúmina) fueron indexados de acuerdo con las señales en 2θ ubicadas en 31.9° , 37.6° , 39.5° , 45.8° , 60.5° y 66.8° .

A diferencia de los óxidos comerciales, los óxidos mixtos preparados por medio de la técnica sol-gel presentan picos más anchos, lo que indica una disminución en el tamaño de cristal. La Figura 44 muestra los patrones de difracción

de los óxidos sintetizados en el laboratorio, así como el difractograma del óxido de cerio comercial, para una mejor comparación de los planos cristalinos presentes en cada soporte.

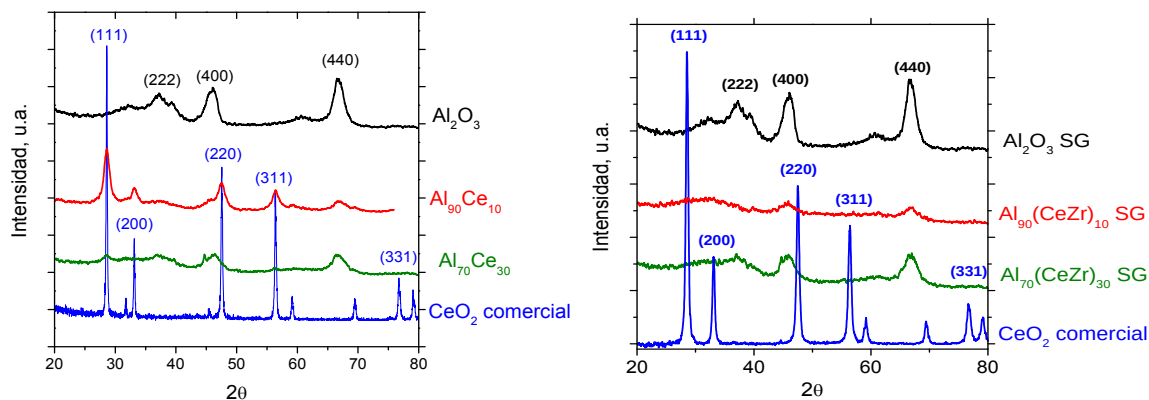


Figura 44. Patrones de difracción de rayos X de los soportes de óxidos mixtos SG. Soportes Al-Ce, izquierda; soportes Al-CeZr, derecha.

Los planos cristalinos (440) y (441) de la alúmina (que corresponden a la fase cristalina γ -alúmina y χ -alúmina, respectivamente) están presentes tanto en los óxidos Al-Ce SG como en los de Al-CeZr SG. Debido a que el pico es muy ancho, es muy probable que sea una contribución de ambos planos cristalinos. El plano cristalino (400) de la alúmina, se presenta en los óxidos Al-CeZr SG y en el $\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ SG. El plano cristalino (222) de la alúmina presenta en todos los soportes, sin embargo, en el óxido $\text{Al}_{70}\text{Ce}_{30}$ SG su intensidad es muy pequeña.

Por otro lado, los planos principales del óxido de cerio, como lo son, (111), (200), (220) y (311) se identificaron en el soporte $\text{Al}_{70}\text{Ce}_{30}$ SG. Los planos (111) y (311) se identificaron además en el soporte $\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ SG con muy baja intensidad.

De manera general es posible notar que los óxidos secundarios afectan a la estructura de la alúmina, así como a su tamaño de cristal, como se discute enseguida.

En la Tabla 12 se muestran los valores estimados del tamaño de cristal de los soportes preparados en el laboratorio. Esta estimación se obtuvo mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 3.11), tomando en cuenta el ancho del pico de difracción principal de los óxidos de aluminio sol-gel o cerio comercial en el patrón de difracción correspondiente.

Tabla 12. Tamaño de cristal de los óxidos preparados en el laboratorio incluyendo al óxido de cerio comercial.

Soporte	Tamaño de cristal, nm	
	Plano principal	
	Al	Ce
	(440)	(111)
CeO ₂ comercial	-	43
Al ₉₀ Ce ₁₀ SG	5.5	3.2
Al ₇₀ Ce ₃₀ SG	5.1	9.1
Al ₉₀ (CeZr) ₁₀ SG	2.4	No detectable
Al ₇₀ (CeZr) ₃₀ SG	4.9	No detectable.
Al ₂ O ₃ SG	6	-

Por medio de estas estimaciones se puede observar que los óxidos preparados en el laboratorio tienen menor tamaño de cristal, comparados con los óxidos individuales adquiridos comercialmente.

La alúmina preparada en el laboratorio presenta una ligera disminución en el tamaño de sus cristales, en comparación con la alúmina comercial. La adición de los óxidos de cerio y/o cerio-zirconio en el óxido de aluminio, provoca la disminución del tamaño de cristal de dicho óxido. Este efecto es más profundo en el caso del soporte $\text{Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}$ SG.

Por otro lado, el óxido de cerio diluido en óxido de aluminio resulta en la disminución drástica del tamaño de los cristales del óxido de cerio. En presencia del óxido de zirconio este efecto es más profundo, posiblemente debido a la modificación de la estructura del óxido de cerio por la formación de las soluciones sólidas Ce-Zr.

Los cristales de ceria obtenidos en este trabajo de Tesis son más pequeños que aquellos reportados en [85] para ceria soportada en alúmina preparada por impregnación o para ceria activada mecanoquímicamente con alúmina en [86]. Por otro lado, los valores de los cristales de ceria de los soportes preparados en el laboratorio, son comparables con el tamaño (4-8 nm) de los cristales de los óxidos mixtos ceria-alúmina preparados por coprecipitación [87] y por sol-gel [88,89].

4.1.3 Estado electrónico por medio de la espectroscopía UV-Vis *ex situ*

En la Figura 45 se muestran los espectros resultantes de esta técnica de caracterización para los soportes comerciales. Las gráficas muestran la absorbancia con respecto de la longitud de onda para los soportes en estudio.

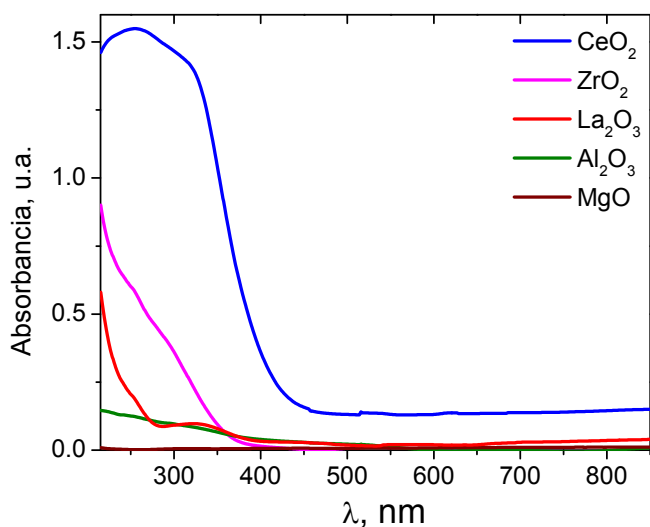


Figura 45. Espectros de UV-Vis de los soportes de óxidos comerciales.

Es claro ver que los óxidos comerciales (Figura 45) presentan absorción de luz, dependiendo de la naturaleza del material, es decir, si el material es semiconductor o aislante de acuerdo a la energía que absorbe ($\sim 3 \text{ eV} > \text{Energía de banda prohibida de los semiconductores} > 0 \text{ eV}$) [90,91]. La energía de banda prohibida (E_g , por su notación en inglés “energy gap”) se refiere a la energía necesaria para que se lleven a cabo transferencias de electrones entre la banda de

valencia y la banda de conducción de los materiales. En el caso de los materiales semiconductores, como los óxidos de cerio y zirconio, la señal se debe a las transiciones de electrones en las longitudes de onda de aproximadamente 250-350 nm para el óxido de cerio y 200-350 nm para el óxido de zirconio, como se ha observado previamente en [92]. En el caso de ceria (tipo fluorita), las transferencias de carga se realizan de la manera siguiente: entre el O^{2-} y el Ce^{3+} se lleva a cabo alrededor de los 250 nm; entre el O^{2-} y el Ce^{4+} aproximadamente en los 297 nm; entre 320 y 340 nm transiciones entre bandas del CeO_2 y las transiciones de carga entre las especies Ce^{3+} y Ce^{4+} entre los 208-218 nm. Para la zirconia (monoclínica), se llevan a cabo transiciones entre bandas en el intervalo de 200-240 nm y transiciones de carga entre las especies superficiales de O^{2-} a Zr^{4+} en el intervalo de 320-350 nm. La señal de absorción de luz del óxido de cerio en esta Tesis, se caracteriza con una señal muy ancha no estructurada, que puede involucrar todos picos mencionados arriba, siendo la transferencia de carga entre las bandas de valencia y conducción la más intensa. Por otro lado, los materiales aislantes como los óxidos de aluminio, lantano y magnesio, presentan las señales menos intensas en este intervalo de ondas, como se observa en la Figura 45. La aparición de las señales en los espectros de UV-Vis de los materiales aislantes puede explicarse por la presencia de algunas impurezas y/o debido a la presencia de defectos estructurales en el óxido.

La energía de banda prohibida de un material puede estimarse a partir la energía absorbida para la transición de un electrón entre bandas. Para conocer los valores de la energía de banda prohibida de cada soporte, se siguió el procedimiento descrito en [75], transformando las unidades de absorbancia a unidades de Kubelka-Munk (K.M.) y transformando la longitud de onda en unidades de energía (eV).

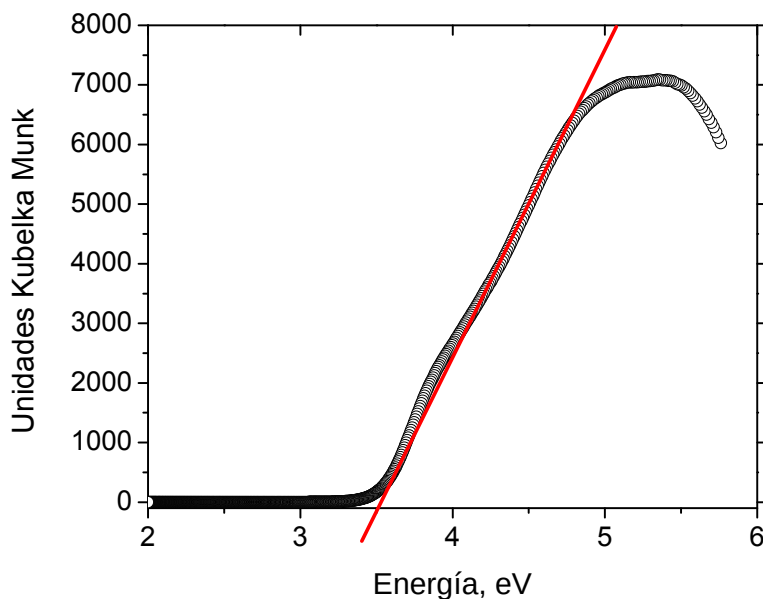


Figura 46. Espectro de UV-Vis en unidades K.M. para el óxido de cerio con respecto de la energía (eV).

La Figura 46 muestra un ejemplo típico de cómo se calculó gráficamente el valor de la energía de banda prohibida. La señal que se presenta en dicha figura es el espectro de UV-Vis del óxido de cerio comercial transformado a unidades K.M. y energía (eV). El valor de esta energía es el punto en que se cruza la aproximación lineal de la curva con el eje de la Energía.

Para el caso del óxido de cerio comercial la estimación de la energía de banda prohibida es 3.50 eV. Los valores estimados de la energía de banda prohibida de los óxidos comerciales de cerio y zirconio son 3.50 y 4.64 eV respectivamente. Estas energías se encuentran por arriba de los valores considerados como los pertenecientes a los materiales semiconductores. Sin embargo, se ha

señalado que la distinción entre un semiconductor y un aislante no es precisa [91] y que algunos materiales semiconductores pueden presentar una energía de banda prohibida mayor a 3 eV como resultado de su elevada ionicidad [90]. A pesar de que la ceria y la zirconia presentan la misma estequiometría metal-oxígeno, se considera que el óxido de cerio tiene un carácter más iónico a diferencia del óxido de zirconio [92]. Asimismo, el incremento en la energía de cohesión del cristal debido a la interacción electrostática entre los iones, favorece la estructura tipo “sal” (rock-salt, por su denominación en inglés) que presenta el número de coordinación de 6 [91]. De hecho se ha reportado experimentalmente que, el número de coordinación del ion superficial Ce^{4+} puede variar entre 4 y 8, siendo éste último el número de coordinación del ion Ce^{4+} del bulto [92]. Esto es importante y se discutirá más adelante.

Como ya se mencionó antes, la energía de banda prohibida del óxido de cerio comercial estimado fue de 3.5 eV. Se sabe que la energía de banda prohibida para el óxido de cerio depende de la preparación de la muestra y el tamaño de sus cristales. Las partículas ultrafinas de ceria de aproximadamente 5 nm se caracterizan por una energía de banda prohibida igual a 3.0 eV [93]. Por otro lado, las nanopartículas de ceria que se encuentran en el intervalo entre 2.6 y 4.1 nm sintetizadas por el método de microemulsión, revelan diferentes valores de energía de banda prohibida (3.44 y 3.48 eV, respectivamente) [94]. La energía de banda prohibida para los nanocristales de ceria con tamaños entre 2.6 y 6.9 nm se estima alrededor de 3.4 eV en [95,96].

El óxido de zirconio se caracteriza con una energía de banda prohibida de aproximadamente 5 eV, como se ha reportado en [97,98,99]. Sin embargo, en este trabajo se obtuvo un valor más pequeño (4.64 eV) debido posiblemente al tipo de estructura cristalina que presenta.

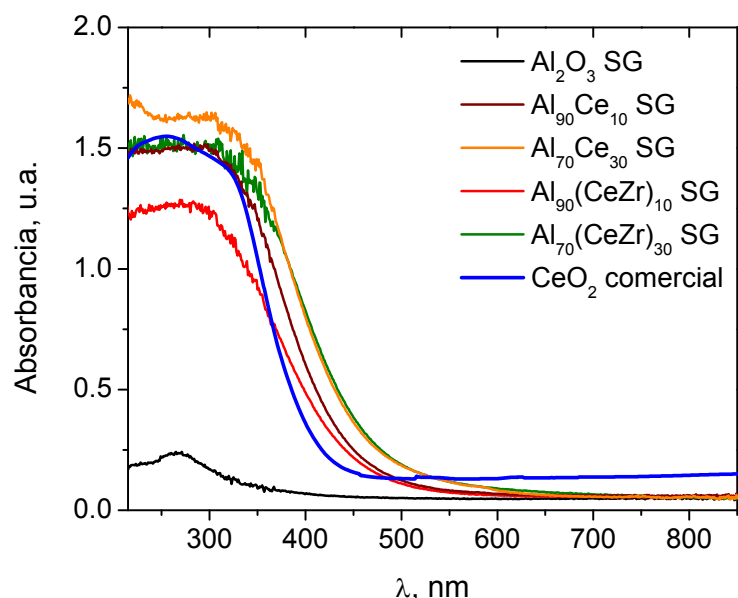


Figura 47. Espectros de UV-Vis de los soportes de óxidos preparados en el laboratorio.

En la Figura 47 se muestra la absorción de luz de los óxidos preparados en el laboratorio, así como la absorción del óxido de cerio comercial para su comparación. De manera general, todos los óxidos presentan absorción de luz en el intervalo de 200 a 400 nm aproximadamente, dentro del intervalo de longitud de onda estudiado. Es evidente que el espectro de la alúmina SG es diferente al de la alúmina comercial presentado en la Figura 45.

La Al_2O_3 SG presenta absorción de luz entre los 250 y 300 nm, con una señal un poco más intensa que la del espectro obtenido de la alúmina comercial. Este efecto se debe a que mediante el método de preparación sol-gel, se ha sintetizado una alúmina con más defectos estructurales, lo que resulta en el incremento de la intensidad de la señal [100]. Los espectros de UV-Vis en reflectancia difusa de los soportes de óxidos mixtos Al-Ce y Al-CeZr son similares al

espectro de UV-Vis del óxido de cerio comercial, mostrando absorción de energía iniciando alrededor de los 500 nm [92]. Los cambios en la pendiente de los espectros de los soportes de óxidos mixtos con respecto del óxido de cerio comercial, puede deberse al cambio en la estructura de ceria. Esto indica que hay cambios en el estado electrónico del óxido de cerio comercial debido a su dilución con los óxidos de aluminio y zirconio. Además, este efecto se hace más profundo en presencia del óxido de zirconio. Se puede proponer que la dilución de la ceria con alúmina, afecta al tamaño de cristal del óxido de cerio y que, la adición de zirconia en la red cristalina de ceria [104,101,102,103] modifica su estructura cristalina. Ambos procesos podrían afectar la energía de banda prohibida del óxido de cerio.

A continuación en la Tabla 13, están registradas las estimaciones de la energía de banda prohibida para los soportes preparados en el laboratorio que incluyen ceria.

Tabla 13. Energía de banda prohibida de los soportes sintetizados en el laboratorio comparados con la energía de banda prohibida del óxido comercial de cerio.

Soporte	Energía de banda prohibida, eV
CeO ₂ comercial	3.50
Al ₉₀ Ce ₁₀ SG	3.36
Al ₇₀ Ce ₃₀ SG	3.35
Al ₉₀ (CeZr) ₁₀ SG	3.28
Al ₇₀ (CeZr) ₃₀ SG	3.14

Como se ha reportado [89], los soportes de ceria-alúmina preparados por sol-gel a partir de precursores inorgánicos con partículas de ceria de 3.2 y 2.1 nm tienen valores de energía de banda prohibida de 2.92 y 3.0 eV, respectivamente. Sin embargo, las muestras de $\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ SG y $\text{Al}_{70}\text{Ce}_{30}$ SG preparadas en este trabajo, presentan valores estimados de energía de banda prohibida de 3.36 y 3.35 eV, respectivamente. Esta disminución en el valor de la energía de banda prohibida se debe a la dilución del óxido de cerio con el óxido de aluminio. También se distingue que con la adición del óxido de zirconio, se disminuye más éste valor, presentando energías de banda prohibida de 3.28 y 3.14 eV para los soportes $\text{Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}$ SG y $\text{Al}_{70}(\text{CeZr})_{30}$ SG, respectivamente. Este efecto podría deberse al cambio estructural en el material, es decir, el cambio en la estructura por la formación de la solución sólida CeZr [104]. Además, el hecho de que la concentración local de los óxidos de cerio y de zirconio sea mayor, afecta la interacción mutua entre ellos. El valor más pequeño de la energía de banda prohibida, 3.14 eV, corresponde a esta afirmación.

Por otro lado, la absorción de luz en el intervalo de UV-Vis es sensible al tamaño de partícula de materiales semiconductores, tales como los óxidos de cerio y zirconio. Se ha publicado [92] que para partículas de ceria con tamaños menores a 10 nm, la energía de banda prohibida se incrementa cuando el tamaño de cristal disminuye y la absorción de la transición entre bandas presenta un cambio hacia menores longitudes de onda. Sin embargo, en este estudio sólo se encontraron cristales de ceria en los óxidos mixtos de Al-Ce-Zr más pequeños que 2 nm, debido a que no se pueden detectar tamaños de cristal muy pequeños en XRD [74]. Además estos soportes ($\text{Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}$ SG y $\text{Al}_{70}(\text{CeZr})_{30}$ SG) presentaron los valores para la energía de la banda prohibida más pequeños de todos los soportes sintetizados en el laboratorio. También, la señal ubicada entre los 250 y 350 nm

que fue atribuida a las transiciones de transferencia de carga de Ce-O, involucra un número de iones superficiales Ce^{4+} con números de coordinación diferentes. El número de coordinación del ion superficial Ce^{4+} puede variar entre 4 y 8, siendo éste último el número de coordinación del ion Ce^{4+} del bulto [92].

Además, se ha estudiado que la inserción de óxido de zirconio en el óxido de cerio favorece las propiedades reductoras de la solución sólida de ceria [104,105]. Este efecto consiste en la disminución de la energía de la banda que provoca que el ciclo redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ pueda llevarse a cabo de manera más fácil debido al acercamiento entre las bandas de valencia y conducción. Por lo tanto, es de esperarse que los soportes preparados en el laboratorio que presentan una banda de menor energía, sean los materiales con mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno, como se verá en la siguiente sección.

4.1.4 Capacidad de almacenamiento de oxígeno mediante la interacción del soporte con hidrógeno

La capacidad de un material para almacenar oxígeno depende de sus propiedades químicas y estructurales. Esta sección está enfocada en el estudio de los soportes que contienen ceria. Si la estructura del óxido de cerio cambia, entonces su capacidad de almacenamiento de oxígeno se ve afectada por ello. Por ejemplo, los cambios en el tamaño de cristal así como la formación de defectos estructurales debido a la presencia de otros elementos, influyen en la OSC. Además, para los catalizadores que contienen ceria, una elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno favorece la buena eficiencia del ciclo reducción-oxidación $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [106].

Este ciclo de redox es primordial en las reacciones de oxidación de CO y reducción de NO [107,108,109].

El contenido de oxígeno disponible se puede determinar por la reacción de la muestra ante pulsos de un agente reductor (hidrógeno) a una temperatura adecuada, como se ha determinado en la sección 3.3.4. En la Figura 48 se presentan las estimaciones de dicha caracterización para los soportes que contienen ceria.

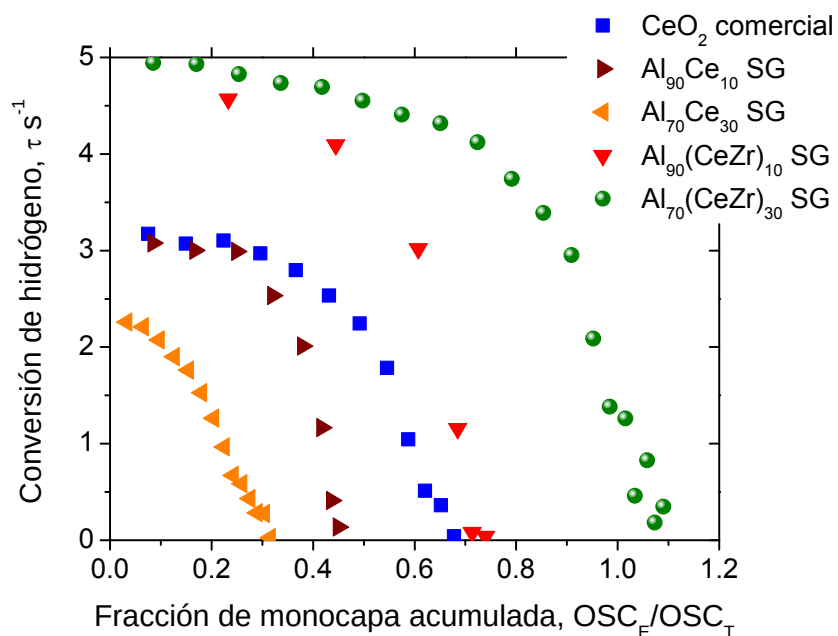


Figura 48. Consumo de H₂ en función de las fracciones de monocapa de oxígeno en la superficie de cada soporte.

Como se puede observar en la Figura 48, los soportes se caracterizan con diferente capacidad de almacenamiento de oxígeno dependiendo de su naturaleza química. De manera general, el nivel de conversión de hidrógeno es alto en el

primer pulso y disminuye con el aumento en el número de pulsos. El valor del oxígeno disponible en la superficie se representa por la fracción de monocapa acumulada, dada en OSC_E/OSC_T . Las estructuras del óxido de cerio que contienen defectos, formados por la dilución del óxido de cerio con óxido de aluminio, así como por la adición de óxido de zirconio, se caracterizan con valores altos de capacidad de almacenamiento de oxígeno.

En la Tabla 14, se presentan los valores obtenidos de la capacidad de almacenamiento de oxígeno de cada soporte. En esta tabla se observa que cuando el óxido de cerio se diluye con óxido de aluminio ($Al_{90}Ce_{10}$ SG y $Al_{70}Ce_{30}$ SG), los soportes presentan menor disponibilidad de oxígeno con respecto del óxido de cerio comercial. Por otro lado, cuando el óxido de cerio se mezcla además con óxido de zirconio ($Al_{90}(CeZr)_{10}$ SG y $Al_{70}(CeZr)_{30}$ SG), los soportes se caracterizan por tener mayor capacidad de oxígeno superficial comparados con la ceria comercial.

Tabla 14. Resultado de la OSC en la superficie de las muestras.

Soporte	Fracción de monocapa, u.a.
CeO_2 comercial	0.68
$Al_{90}Ce_{10}$ SG	0.45
$Al_{70}Ce_{30}$ SG	0.32
$Al_{90}(CeZr)_{10}$ SG	0.74
$Al_{70}(CeZr)_{30}$ SG	1.07

Es importante destacar que la OSC depende no sólo del tamaño de cristal del óxido de cerio sino también de la modificación de su estructura. En el caso de los soportes de los óxidos de aluminio y cerio, el soporte $\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ SG se caracteriza con mayor disponibilidad de oxígeno superficial (0.45) y menor tamaño de cristal de ceria (3.2 nm), comparado con $\text{Al}_{70}\text{Ce}_{30}$ SG que tiene un tamaño de cristal de ceria mayor (9.1 nm) y menor capacidad de oxígeno superficial (0.32). Esto se debe a la disminución del tamaño de cristal del óxido de cerio por el óxido de aluminio. Con respecto de los soportes que además incluyen al óxido de zirconio ($\text{Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}$ SG y $\text{Al}_{70}(\text{CeZr})_{30}$ SG), la disponibilidad de oxígeno es incluso mayor (0.74 y 1.07, respectivamente) y el tamaño de cristal de ceria en estos soportes es más pequeño ya que no se detectó mediante la difracción rayos X, usando la ecuación de Scherrer para su cálculo. Además, la estructura de este tipo de soportes (Al-CeZr) cambia con respecto a la de los soportes que contienen sólo alúmina y ceria, debido a la inserción del óxido de zirconio en la red cristalina de ceria, favoreciendo así la formación de defectos estructurales importantes para la OSC [110].

Por otro lado, la OSC está relacionada con el estado electrónico del material. De manera general se observa que, la disponibilidad de oxígeno en la superficie es mayor cuando la energía de banda prohibida disminuye.

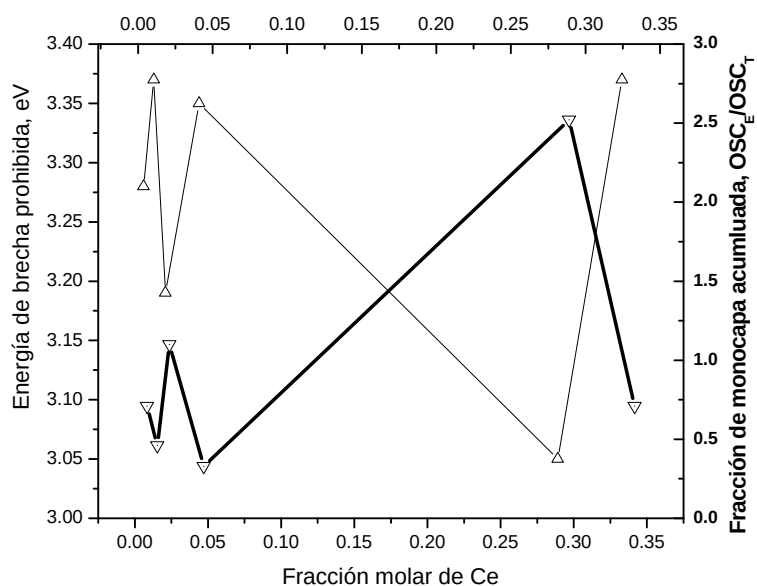


Figura 49. Comparación de la energía de banda prohibida con la capacidad de almacenamiento de oxígeno, respecto del contenido de cerio.

La Figura 49 ilustra la relación entre la energía de banda y la OSC con respecto de la fracción molar de cerio en los soportes. Se observa que la dependencia entre estas dos propiedades es inversamente proporcional. Además, ya que la disminución de la energía de banda prohibida está relacionada directamente con la presencia de defectos estructurales, se puede concluir que su presencia afecta a la capacidad de los soportes para almacenar oxígeno.

4.1.5 Actividad catalítica en la reducción de NO y oxidación de CO

La actividad catalítica es la caracterización central en el estudio de los catalizadores. A través de esta caracterización se conoce cuál es la eficiencia de los materiales propuestos como nuevos sistemas catalíticos, en cierta reacción de prueba. En esta sección se presenta únicamente la evaluación de la actividad catalítica de las muestras de los soportes, previas al depósito de oro.

La capacidad que tienen los soportes en la reacción de la reducción de NO, resalta la actividad de los catalizadores y las diferencias entre la eficiencia de ambos. A continuación se presentan el comportamiento catalítico de ambos grupos de soportes probados en la mezcla de reacción que incluye NO, CO, C₃H₆ y oxígeno en exceso (las condiciones de la prueba se encuentran descritas en la sección 4.3.10). La Figura 50 y la Figura 51 muestran las conversiones de CO y NO de los óxidos individuales y mixtos, respectivamente, con respecto de la temperatura.

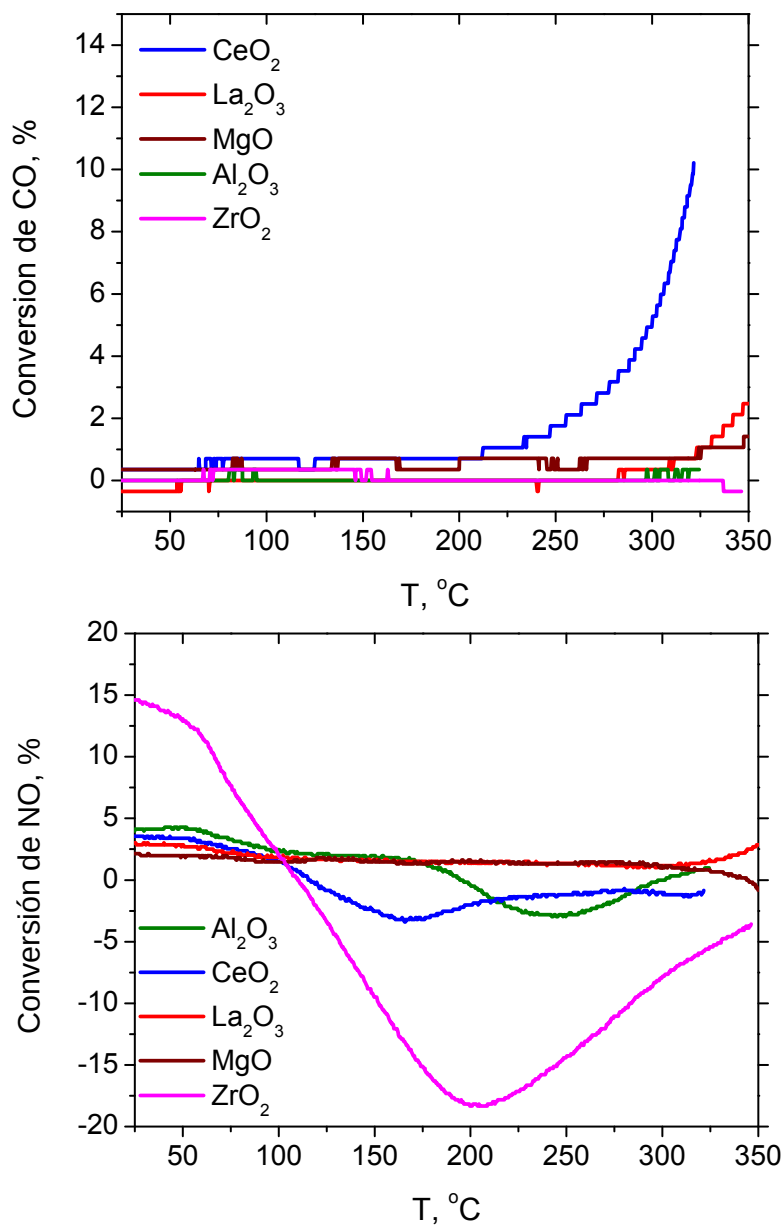


Figura 50. Conversión de CO (arriba) y de NO (abajo) sobre los soportes de óxidos comerciales.

Los soportes de óxidos individuales prácticamente no presentan actividad catalítica en la oxidación de CO y en la reducción de NO. En la oxidación de CO, solamente el óxido de cerio manifestó actividad catalítica, presentando un 10 % de conversión de CO a 300 °C. En la reducción de NO, el óxido de zirconio presenta una conversión de NO del 15 % en el inicio de la reacción a temperatura ambiente. Como se observa en la Figura 50, tres de los soportes mostraron conversión negativa con el siguiente orden: el óxido de zirconio en mayor porcentaje, seguido del óxido de cerio y el óxido de aluminio. Este efecto se debe al incremento de la cantidad de NO en la fase gaseosa causado por su desorción con el aumento de la temperatura durante la prueba. Debido a esto, es posible proponer que la actividad en la reducción de NO del óxido de zirconio antes mencionada (15 % a baja temperatura) sea el consumo de NO de la fase gaseosa causada por la adsorción de NO.

Los componentes de la mezcla de reacción afectan la interacción del NO con los soportes. Por ejemplo, la conversión de CO sobre el óxido de cerio comienza una vez que se ha desorbido cierta cantidad de NO, como puede observarse en ambas gráficas (Figura 50).

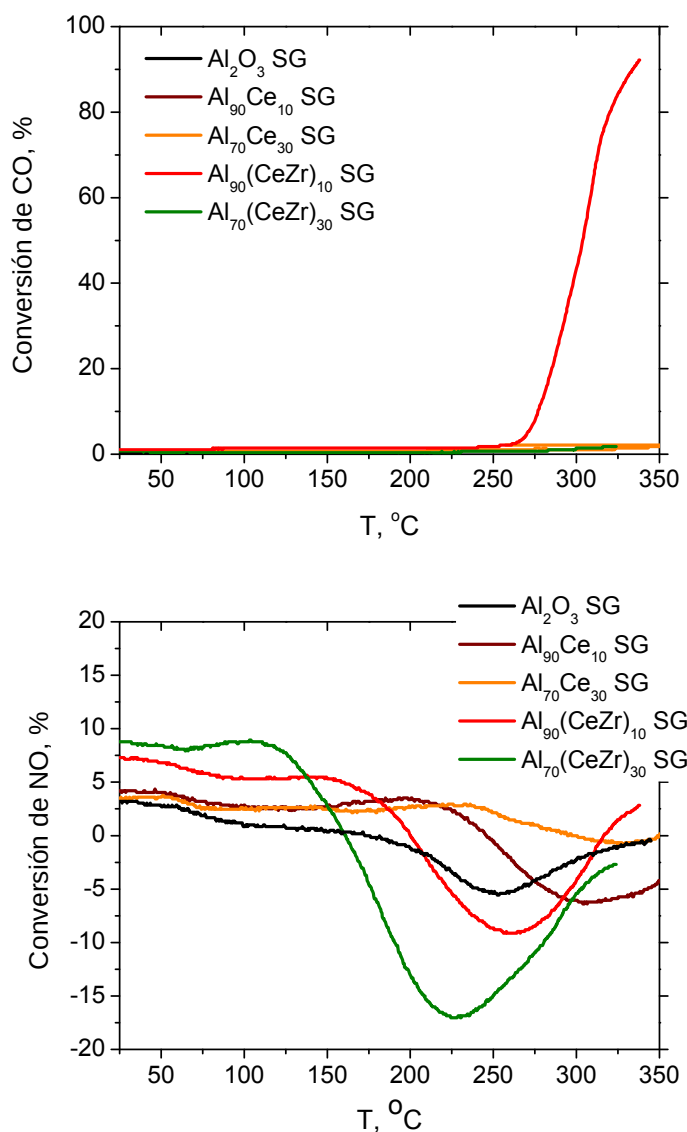


Figura 51. Conversión de CO (arriba) y de NO (abajo) sobre los soportes de óxidos preparados en el laboratorio.

De manera general, los soportes de óxidos preparados en el laboratorio presentan una tendencia similar con la mostrada de los soportes de óxidos comerciales en la oxidación de CO y en la reducción de NO.

Únicamente el soporte $\text{Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}$ reveló una conversión de CO de hasta el 90 % a aproximadamente una temperatura de 330 °C. Esto puede estar relacionado con el oxígeno disponible en la superficie que presentó este soporte, el cual se encuentra muy cercano al valor que presentó el óxido de cerio comercial. Ambos ($\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ SG y CeO_2 comercial) comienzan la conversión de CO a una temperatura de aproximadamente 250 °C.

Por otro lado, al igual que los soportes comerciales, los soportes preparados en el laboratorio se caracterizan por la desorción de NO, ocasionada con el aumento de la temperatura. En este caso, su dinámica de desorción depende de la naturaleza química del soporte. Esto es, los perfiles de desorción de NO son diferentes debido a la presencia del óxido de cerio en diferentes cantidades. Estos perfiles difieren en la temperatura de inicio de la desorción y en la cantidad de NO desorbido. La desorción de NO para estos soportes comienza poco antes de los 150 °C con excepción del soporte $\text{Al}_{70}\text{Ce}_{30}$ SG que es el único que no presenta esta característica. El soporte $\text{Al}_{70}(\text{CeZr})_{30}$ SG es el que desorbe mayor cantidad de NO durante la reacción, esto indica que los componentes de la mezcla de reacción lo afectan en menor medida, en comparación con el resto de los soportes preparados en el laboratorio.

4.1.6 Interacción del NO con los soportes mediante la desorción de NO a temperatura programada (TPD de NO)

La desorción a temperatura programada es una de las técnicas de caracterización enfocada en los fenómenos que se llevan a cabo en la superficie de

los catalizadores. Este análisis puede ser útil para dilucidar la afinidad de NO con respecto de cada material y esclarecer la influencia de los componentes de la mezcla en la reacción.

Esta prueba se hizo de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.3.9, anteriormente presentada. Después de adsorber el NO sobre los soportes hasta su nivel de saturación a temperatura ambiente, se incrementó la temperatura hasta 350 °C. La Figura 52 muestra los perfiles de las concentraciones de NO desorbido a la fase gaseosa, normalizados con respecto de la superficie específica y la masa de cada soporte en dicha caracterización, de los soportes de óxidos comerciales.

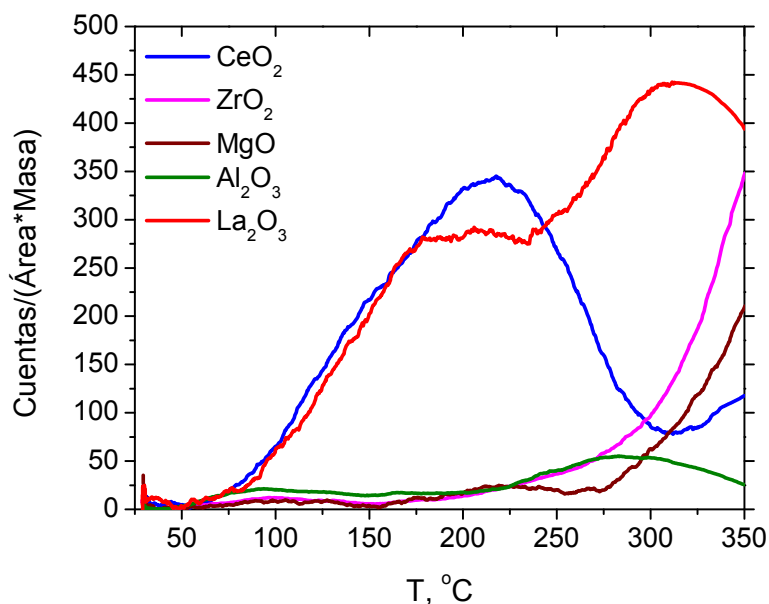


Figura 52. Desorción de NO a temperatura programada sobre los soportes comerciales.

Estos resultados muestran que los soportes comerciales tienen diferente capacidad para desorber NO. Los soportes se clasifican en dos grupos, dependiendo de la cantidad de NO desorbido en el intervalo de temperatura en que se llevó a cabo el análisis. En el primer grupo, se encuentran el óxido de cerio y el óxido de lantano, con mayor capacidad de desorción. En el segundo grupo, los óxidos de zirconio, magnesio y aluminio desorben menor cantidad de NO. Ceria y lantana se caracterizan por la desorción a bajas temperaturas, esto es, desorben NO desde los 55 °C. Ceria presenta el pico máximo de desorción en los 200 °C. El óxido de lantano presenta dos picos, el primero en los 175 °C y el segundo más grande centrado en los 300 °C. Zirconia, magnesia y alúmina presentan desorción a partir de los 220 °C. El óxido de lantano es el soporte con mayor capacidad de desorción de NO.

El óxido de cerio y el óxido de lantano son los soportes que desorbieron mayor cantidad de NO. Sin embargo, ceria no se ve afectada en gran medida por los componentes de reacción, ya que comparando la Figura 52 con la Figura 50 se observa que la desorción de NO comienza a aproximadamente 100 °C. Por el contrario, en las mismas figuras se observa que los componentes de la mezcla de reacción sí influyen en el óxido de lantano, ya que este soporte no presenta desorción de NO durante la reacción. Con respecto de zirconia y alúmina, en la Figura 50 se observa que sí presentan desorción de este componente (NO) pero a temperaturas más bajas que en el análisis de TPD de NO. Esto puede deberse al desplazamiento de NO por otros componentes de la mezcla de reacción. Al igual que lantana, magnesia se ve afectada en gran medida por los componentes de la reacción, ya que presenta desorción de NO sólo en TPD de NO y no durante la reacción con todos los componentes.

Por lo anterior se puede decir que de manera general, los componentes de la mezcla de reacción afectan a la interacción del NO con la superficie del soporte.

Una vez caracterizadas las propiedades de los soportes, se estudiarán las características de los catalizadores y su eficiencia durante la reacción en estudio.

4.2 Caracterización de los catalizadores

4.2.1 Análisis del estado electrónico del oro en los catalizadores

4.2.1.1 Estado electrónico del oro en los catalizadores recién preparados mediante la espectroscopía de UV-Vis ex situ

Como ya se mencionó antes, la espectroscopía en el intervalo UV-Vis proporciona información acerca del estado electrónico de los materiales, en este caso acerca del estado electrónico del oro en los catalizadores. El oro se caracteriza por algunas señales específicas descritas en la sección 3.3.3, dependiendo de su estado electrónico (catiónico y metálico). Por medio de esta técnica, se estudiará la formación de las diferentes especies de oro en cada catalizador.

En esta sección, se analizan los catalizadores recién preparados (sin tratamiento a temperatura elevada). La Figura 53 muestra los espectros resultantes del análisis para ambos sistemas de catalizadores, basados en óxidos comerciales y en óxidos preparados en el laboratorio.

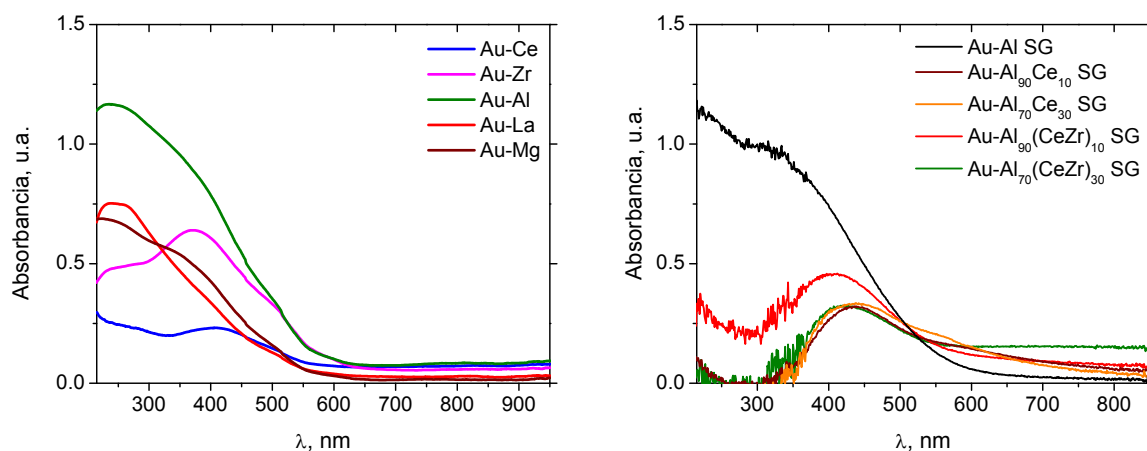


Figura 53. Espectros de UV-Vis de los catalizadores recién preparados, soportados en óxidos comerciales (izquierda) y en óxidos preparados por sol-gel (derecha). Los espectros se obtuvieron por la resta del espectro del catalizador con el espectro del soporte correspondiente.

Los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales presentan mayores diferencias en sus propiedades electrónicas, debido a que mantienen diferente naturaleza química. Por el contrario, los catalizadores soportados sobre óxidos preparados en el laboratorio, conservan entre ellos propiedades electrónicas muy similares.

Ambos sistemas de catalizadores recién preparados se caracterizan por la presencia de dos señales, una cerca de los 200 nm y otra señal en el intervalo de 350-450 nm. Estas dos señales indican que hay dos tipos de especies de oro en los catalizadores. Una de ellas podría referirse a la interacción que tienen los compuestos de oro con el soporte correspondiente (~ 200 nm) y la otra podría deberse a la señal característica del hidróxido de oro (350-450 nm). Ambas especies de oro fueron creadas durante el depósito de oro sobre los soportes, mediante el método de depósito-precipitación, que se describe en la sección 3.2.1.

Con la finalidad de establecer la naturaleza de la señal en el intervalo de 350-450 nm, se preparó hidróxido de oro por medio de la hidrólisis y precipitación del HAuCl_4 (precursor de oro) con una base como NH_4OH (hidróxido de amonio). Esta base se seleccionó debido a que favorece la estabilización del hidróxido de oro de acuerdo a [96]. En la Figura 54, se presentan los espectros de UV-Vis del hidróxido de oro preparado. Es un hecho que la señal del hidróxido de oro recién preparado se encuentra alrededor de los 350 nm. Esta señal es parecida con las señales encontradas en el intervalo 350-450 nm, en los catalizadores recién preparados. Empero, los catalizadores presentan esta señal en diferentes posiciones dependiendo de la naturaleza del soporte. Durante el depósito de oro sobre los soportes (método Depósito-Precipitación), el hidróxido de oro formado como partículas por la hidrólisis del HAuCl_4 causada por la descomposición de la urea, se depositó bajo las mismas condiciones en cada soporte. Debido a ello, las partículas de hidróxido de oro deberían ser iguales. No obstante, la señal que corresponde a estas especies es diferente y se podría proponer que esta diferencia sea causada por la interacción del hidróxido de oro con algún componente, tal como el agua, sobre la superficie de cada catalizador. De esta manera, sería posible esperar que haya una coordinación diferente entre el hidróxido de oro y el agua y que esto cause la diferencia en la longitud de onda para esta señal.

Para aclarar lo anterior, el hidróxido de oro recién preparado se secó con la idea de cambiar la coordinación del hidróxido de oro con el agua y se analizó por esta misma técnica. En la Figura 54 se presentan los espectros de UV-Vis que arrojó este análisis. Estos espectros describen el proceso por el cual el hidróxido de oro se está secando y por consiguiente desorbe agua. El secado se llevó a cabo a diferentes periodos de tiempo para seguir el cambio en la longitud de onda de la señal. Es claro notar que la muestra seca presenta una señal distinta respecto a la muestra

recién preparada y que ambas señales se encuentran dentro del intervalo de longitud de onda que se estaba comparando. Así, esta señal ubicada entre 350 - 450 nm es la señal que presenta el hidróxido de oro con diferente cantidad de agua.

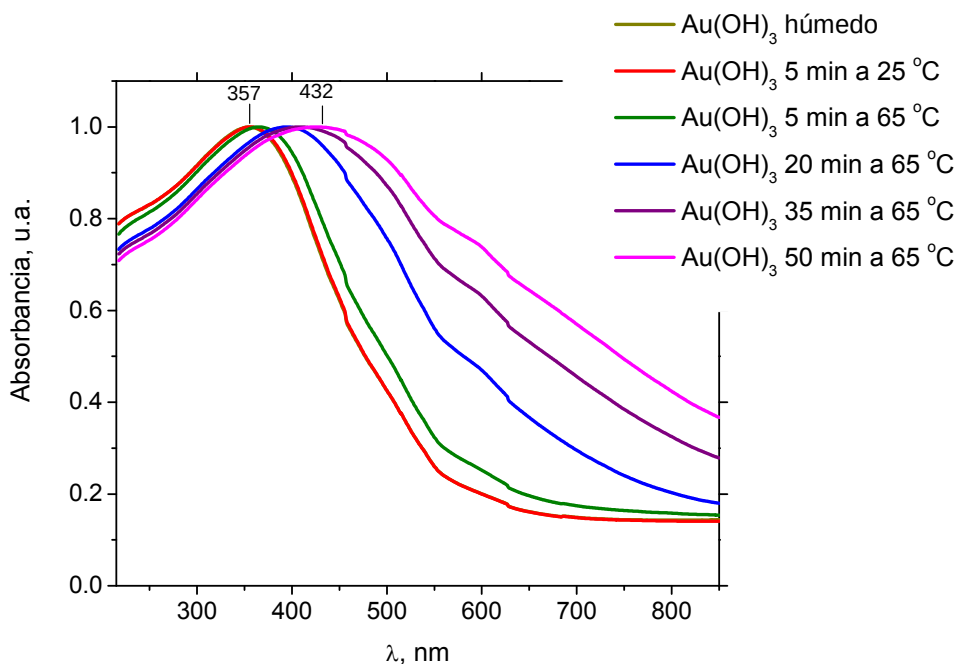


Figura 54. Espectros de UV-Vis del hidróxido de oro recién preparado mediante la hidrólisis de HAuCl_4 con NH_4OH y calcinado a diferentes periodos.

En la Figura 55 se presentan los espectros del hidróxido de oro obtenido mediante la precipitación con dos tipos de bases. Estas curvas presentan señales diferentes del hidróxido de oro. Estas diferencias se deben al tipo de base con que se hizo reaccionar el precursor de oro (HAuCl_4). La muestra preparada por la hidrólisis del HAuCl_4 con NH_4OH muestra una señal característica alrededor de los 360 nm la cual se puede asignar a la transferencia de carga de entre el oro y el oxígeno, como se ha descrito antes en [111,112]. El espectro de la muestra preparada

con NaHCO_3 además de la señal de la transferencia de carga entre el oro y el oxígeno, presenta absorción alrededor de los 600 nm. Esta señal (~ 600 nm) puede ser asignada al pico del plasmón de superficie de las partículas metálicas de oro [113,114]. El corrimiento al rojo del pico del plasmón de 520 a 600 nm parece ser causado por las nanopartículas de oro localizadas dentro de los cristales de $\text{Au}(\text{OH})_3$ las cuales tienen una función dieléctrica diferente que las que están en contacto con aire [115]. Es fácil destacar entonces que, cuando el precursor de oro es hidrolizado con NaHCO_3 es posible reducir parcialmente las especies de oro, a diferencia de la hidrólisis con NH_4OH .

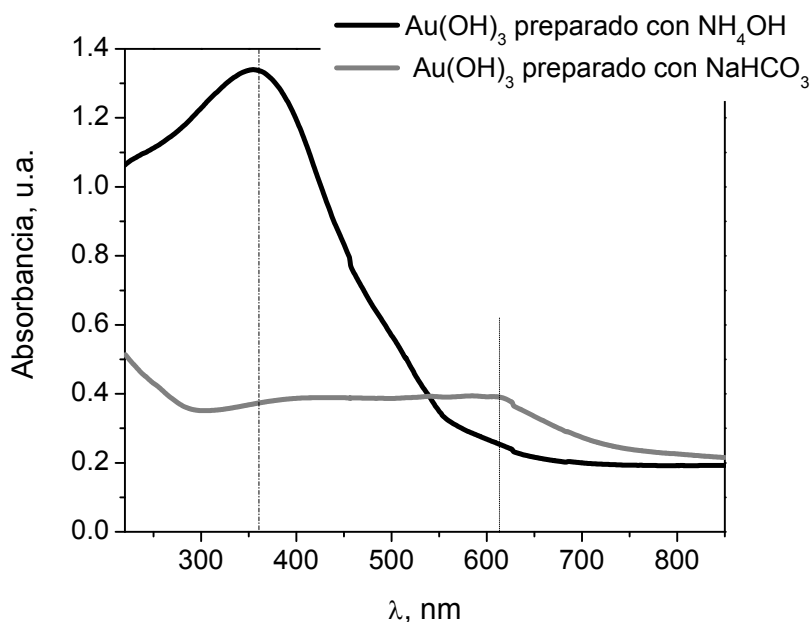


Figura 55. Espectros de UV-Vis del hidróxido de oro preparado por la precipitación con NH_4OH (curva negra) y NaHCO_3 (curva gris).

Debido a que las especies de hidróxido de oro pueden ser afectadas de manera diferente, es importante estudiar adecuadamente su evolución a partículas

metálicas, sobre el soporte correspondiente. En la siguiente sección se presenta el análisis de la formación de las partículas metálicas de oro, mediante una técnica avanzada como lo es la combinación de la espectroscopía de UV-Vis *in situ* y espectrometría de Masas.

4.2.1.2 Estudio de la formación de las partículas de oro durante el tratamiento térmico con oxígeno mediante la técnica UV-Vis *in situ*-Masas

El tratamiento térmico de los catalizadores recién preparados se llevó a cabo en un reactor de tubular con un flujo volumétrico continuo de 80 mL/min de oxígeno (20 %) diluido con helio, con un incremento de temperatura hasta 350 °C y una rampa de 20 °C/min.

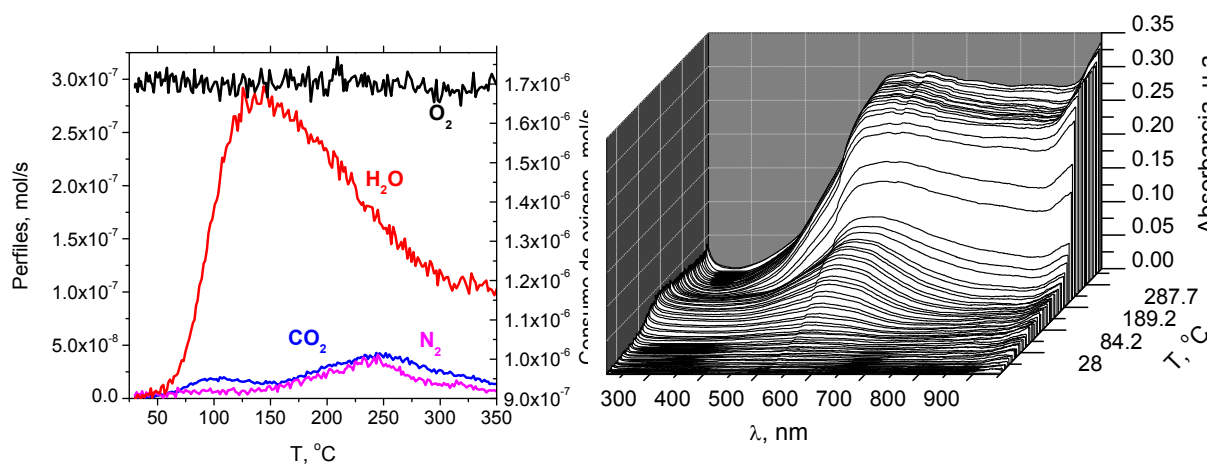


Figura 56. Análisis de la formación de las partículas de oro mediante espectrometría de masas y UV-Vis *in situ* del catalizador Au-Al. Perfiles de los productos desorbidos a la fase gaseosa (izquierda), espectros de UV-Vis *in situ* del catalizador (derecha) durante el tratamiento de TPO.

En la Figura 56, se muestra un ejemplo típico de la formación de las partículas metálicas de oro del catalizador de oro soportado en alúmina comercial, mediante la técnica UV-Vis *in situ* - Masas. La imagen del lado izquierdo muestra los perfiles de los productos desorbidos a la fase gaseosa y la imagen del lado derecho presenta los espectros de UV-Vis *in situ* del catalizador, ambos durante la oxidación a temperatura programada.

Es posible observar que para este catalizador no se registró ningún consumo de oxígeno durante el tratamiento en el intervalo de temperatura estudiado (25 – 350 °C). En cambio, se advierte la desorción de agua y CO₂ desde los 50 °C. El perfil de agua exhibe un máximo alrededor de 150 °C, mientras que el CO₂ muestra dos máximos a aproximadamente 100 y 250 °C. El segundo máximo de la desorción de CO₂ coincide con la formación del pico de N₂. Los picos similares de agua y dióxido de carbono a baja temperatura (120 °C) se observaron únicamente para el catalizador soportado sobre alúmina comercial (no se muestran esos datos aquí). Es importante mencionar que, los soportes correspondientes presentaron una tendencia similar, desorbiendo agua de forma similar. No obstante, el perfil de CO₂ se presentó a una temperatura mayor y en menor cantidad que en los catalizadores. Debido a ello, una parte de la desorción del CO₂ y agua en los catalizadores se causó por la remoción de estos componentes de la superficie de la muestra que previamente había sido expuesta al ambiente. Además, la desorción simultánea de agua, CO₂ y nitrógeno dentro del intervalo de temperatura de 50 – 300 °C podría corresponder a la descomposición de la urea o a su reacción con el hidróxido de oro. De hecho, podría esperarse la presencia del hidróxido de oro, urea e hidróxido de amonio sobre la superficie del catalizador, debido al depósito de oro a través de la hidrólisis del H₂AuCl₄ por medio de la urea y el lavado subsecuente de la muestra con hidróxido de amonio. Más adelante (en la sección 4.2.2.2), se presentará un

análisis de la estructura del depósito de oro mediante EXAFS. Se estableció que la estructura del oro depositado sobre el soporte durante 4 h es similar al hidróxido de oro [116,117], a diferencia con [118] para un depósito de oro formado durante 16 h. Sin embargo, la presencia de nitrógeno así como de los productos de la descomposición térmica del depósito de oro, permite concluir que una porción de la urea y/o de los productos de su descomposición parcial, están intercalados también en el depósito de oro. Esto debido a que la urea puede estar presente en la superficie de la muestra debido a su intercalación dentro de las partículas del hidróxido de oro como se describe para las partículas de níquel en [119]. El CO_2 y particularmente el N_2 , podrían formarse debido a la interacción del $\text{Au}(\text{OH})_3$, que es un oxidante fuerte, con la urea y el NH_4OH a temperaturas elevadas. Es importante notar nuevamente, que la descomposición del precursor de oro procede sin ningún consumo de oxígeno. Lo último confirma que el nitrógeno molecular se formó a causa de la oxidación del amoníaco y de la urea mediante el hidróxido de oro.

Por otro lado, el incremento de la temperatura provoca la aparición de una nueva señal en los espectros de UV-Vis *in situ* con posición en la longitud de onda en el intervalo 540 – 610 nm, aproximadamente. Es importante notar, que los soportes correspondientes no presentaron señal alguna en los espectros de UV-Vis *in situ* en el intervalo antes mencionado. De acuerdo a la literatura, ésta nueva señal se refiere al plasmón de las partículas metálicas de oro [113,114]. Durante el tratamiento, esta señal presenta cambios en la intensidad y en su posición por la formación de las NPs metálicas de oro.

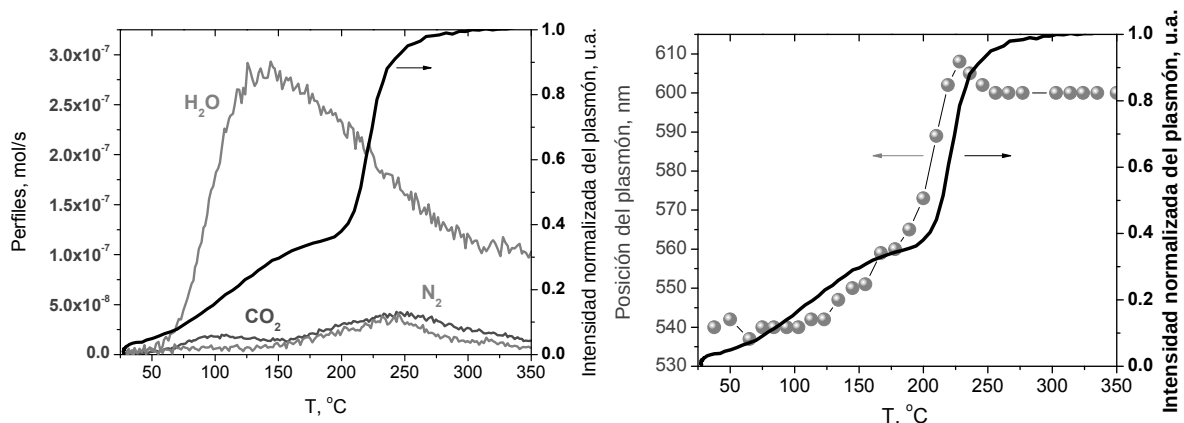


Figura 57. Comparación de los perfiles de los productos desorbidos a la fase gaseosa con la intensidad del pico del plasmón normalizado a su valor mayor (izquierda); dinámica de cambio de la intensidad y la posición del pico del plasmón (derecha), para el catalizador Au-Al durante el tratamiento térmico con oxígeno.

La dinámica de cambio de la intensidad del pico del plasmón presenta tres etapas, una lenta (25 – 200 °C), otra rápida (200 – 230 °C) y la tercera lenta (230 – 350 °C). La primera etapa coincide con el pico de desorción del agua y el primer pico de desorción de CO₂, mientras que la segunda coincide con el segundo pico de desorción de CO₂ y la formación de nitrógeno molecular. La tercera etapa se caracteriza por la disminución en la desorción de los productos (Figura 57).

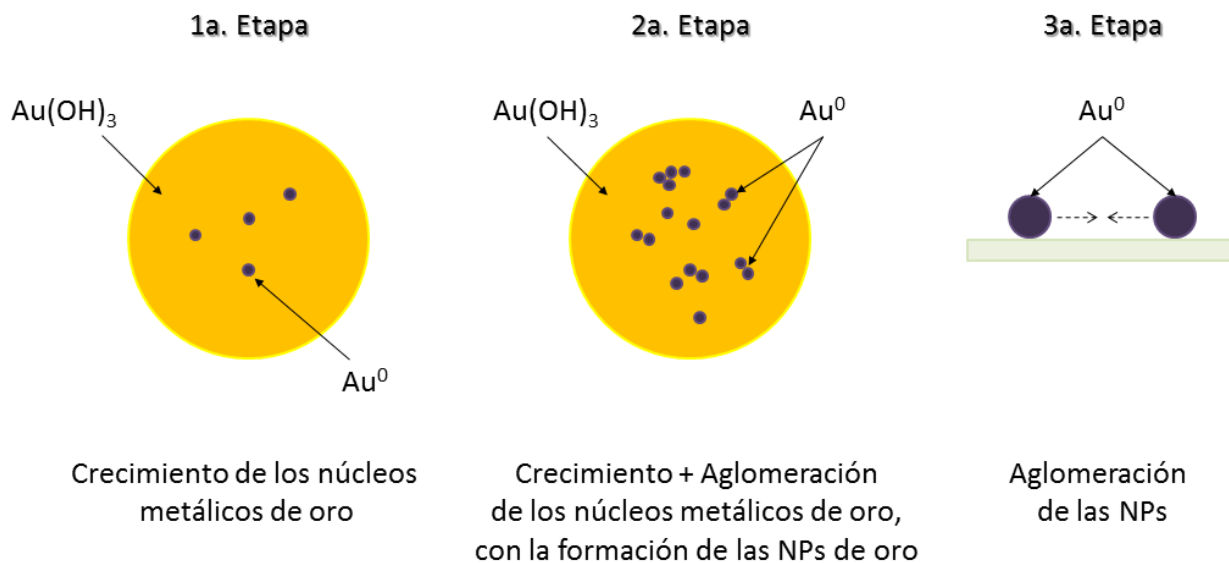


Figura 58. Esquema de la formación de las NPs metálicas de oro durante el tratamiento de TPO.

Las etapas descritas anteriormente permiten concluir que hay tres periodos en la formación de las NPs de oro: lenta, rápida y lenta. *i)* La primera etapa está relacionada con el crecimiento de los núcleos metálicos de oro dentro de las especies de hidróxido de oro, causada por la descomposición lenta del precursor de oro debido a los cambios estructurales del depósito de oro causada por la desorción de agua, la cual puede fungir como un agente estabilizante; *ii)* en la segunda etapa éste crecimiento está acompañado con la aglomeración y formación de las NPs de oro dentro de las especies de hidróxido de oro; *iii)* en la tercera etapa se tiene la aglomeración de las NPs de oro formadas sobre la superficie del soporte. El intervalo de temperatura de la descomposición rápida del depósito de oro (200 – 230 °C) es comparable con los datos de la descomposición térmica del hidróxido de oro y del óxido de oro, publicado en [120].

Asimismo, durante la formación de las partículas metálicas de oro se observa que hay cambios en la posición del pico del plasmón. En la Figura 57 (derecha) se hace la comparación de la intensidad del pico del plasmón con la posición del plasmón, ambas con respecto a la temperatura. Como ya se ha analizado teóricamente en [115], los cambios de la posición del plasmón hacia mayores longitudes de onda, están relacionados con la aglomeración de las partículas metálicas de oro que se encuentran cubiertas por un material como un óxido (con una función dieléctrica igual a 3). Por otro lado, cuando los cambios en la posición del plasmón suceden hacia menores longitudes de onda, se dice que están vinculados al incremento del tamaño de las partículas metálicas cuando se encuentran descubiertas (con una función dieléctrica igual a 1). Entonces, la tendencia del desplazamiento de la posición del plasmón a mayores longitudes de onda en la primera y segunda etapa antes mencionadas (Figura 58), podría deberse a la creación y su consecuente aglomeración de las NPs de oro formadas dentro de las especies del hidróxido de oro. En la tercera etapa, el desplazamiento de la posición del plasmón ocurre a menores longitudes de onda, indicando la aglomeración de las partículas metálicas de oro descubiertas.

De la misma forma, estas observaciones pueden ser confirmadas por el espectro de UV-Vis del depósito obtenido después de la hidrólisis del HAuCl_4 con la base NaHCO_3 (Figura 55). Este espectro muestra una absorción a 360 nm y otra a 610 nm por la presencia del hidróxido de oro y de partículas de oro metálicas, respectivamente. La señal en los 610 nm se debe al contacto de las partículas metálicas de oro con el hidróxido de oro.

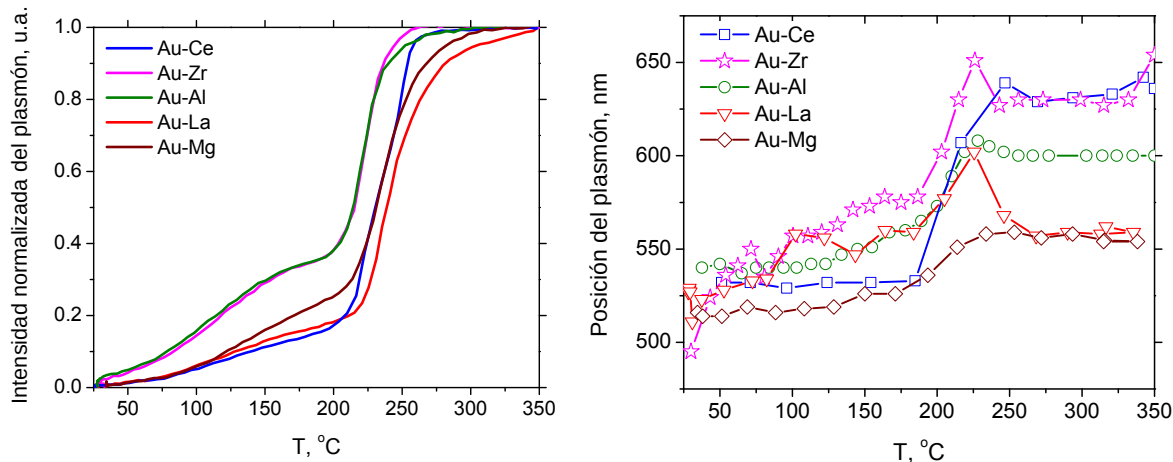


Figura 59. Dinámica de la formación de las partículas de oro en los catalizadores sobre óxidos comerciales con respecto de la temperatura: Intensidad normalizada del plasmón, izquierda; cambio de la posición del plasmón, derecha.

En la Figura 59, se presentan las curvas del cambio de la intensidad del plasmón para los catalizadores comerciales. Estas curvas corresponden a la intensidad del punto máximo del plasmón con respecto de la temperatura durante la oxidación a temperatura programada. Todos los catalizadores mostraron las tendencias encontradas en la muestra del catalizador Au-Al comercial (formación de las NPs de oro en tres etapas: lenta, rápida y lenta). Es fácil ver que las curvas pueden separarse en dos grupos. El primer grupo está formado por las muestras (Au-Al y Au-Zr) caracterizadas con una superficie específica relativamente alta (136 y 110 m²g⁻¹, respectivamente); mientras que el segundo grupo incluye a las muestras de Au-La y Au-Mg con una superficie específica relativamente baja (2 y 105 m² g⁻¹, respectivamente). La formación de las NPs de oro en las muestras del primer grupo procede a más baja temperatura que las muestras del segundo grupo. Las especies del hidróxido de oro soportadas sobre los materiales con superficie específica alta, parecen estar más separadas entre ellas que aquellas soportadas en materiales con

una superficie específica menor. Tomando en cuenta la diferencia en la estabilidad térmica de las especies del precursor de oro soportadas en materiales con superficie específica baja y alta, se puede proponer que la aglomeración de las especies del hidróxido de oro resulta en su estabilización (Figura 60). Ésta propuesta es razonable para los materiales óxidos relativamente inertes, tales como lo son el Al_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 y MgO .

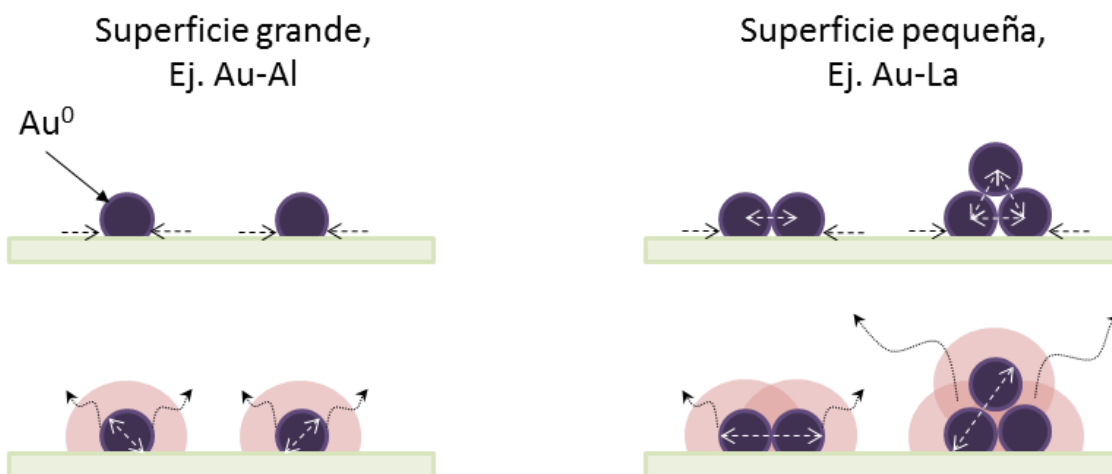


Figura 60. Esquema del crecimiento de las NPs de oro según el soporte. Los catalizadores sobre soportes con gran superficie específica tienen una velocidad de crecimiento de las NPs menor que los catalizadores sobre soportes con superficie específica pequeña.

En el caso del óxido de cerio, la formación de las partículas metálicas de oro tiene está influenciada por dos factores importantes: 1) tiene una superficie específica relativamente pequeña ($14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y 2) es un óxido reducible. Debido al primer factor, la formación de las NPs de oro en este catalizador (Au-Ce) a baja temperatura ($50 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$) es similar con la formación de las NPs de oro para las

muestras con baja superficie específica. A causa de su reducibilidad (segundo factor) la segunda etapa de la formación de las NPs de oro en este catalizador, está relacionada con la interacción específica de las especies metálicas de oro recién formadas con la superficie de ceria encontrada en [40] mediante la técnica HRTEM. Es por ello que, este proceso se lleva a cabo más rápido en Au-Ce que las otras muestras.

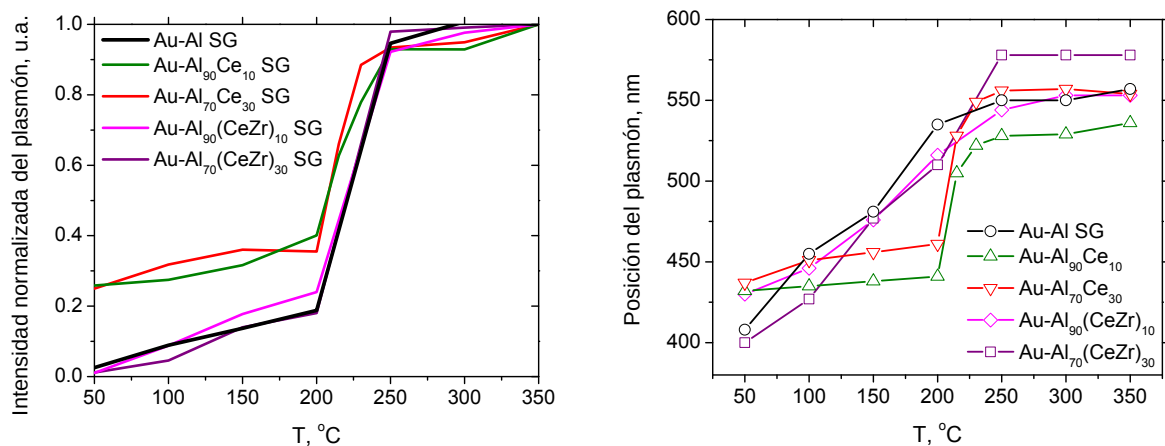


Figura 61. Dinámica de la formación de las partículas de oro con respecto de la temperatura en los catalizadores de oro soportados sobre óxidos mixtos: Intensidad normalizada del plasmón, izquierda; cambio de la posición del plasmón, derecha.

Las tendencias encontradas en los catalizadores soportados en óxidos mixtos en la formación de las NPs de oro, son similares a las observadas en los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales. En la Figura 61 se presenta la dinámica de formación de las NPs de oro en los catalizadores soportados sobre los óxidos preparados en el laboratorio.

Debido a que en la última etapa de la formación de las NPs de oro no se presentan cambios en la posición del plasmón, se puede decir que los soportes de óxidos mixtos pueden estabilizar de mejor manera a las especies formadas.

4.2.1.3 Estado electrónico del oro en los catalizadores por la espectroscopía de XPS

En la Figura 62 y Figura 63, se muestran los espectros de XPS de los catalizadores de oro soportados sobre óxidos comerciales y preparados en el laboratorio, respectivamente. En ésta última también se muestra el espectro de Au-Ce para su comparación. Ambas figuras muestran espectros de los catalizadores previos al tratamiento térmico. Estas curvas son los espectros 4f del oro. Los espectros 4f del oro se caracterizan por la presencia de dos componentes spin-órbita, Au 4f_{7/2} y Au 4f_{5/2}, separados por 3.76 eV. En estas figuras (Figura 62 y Figura 63) se observa la presencia de las diferentes especies de oro en los catalizadores. Las señales de 4f_{7/2} ubicadas en la energía de amarre 83.8, 84.5 y 86.6 eV pueden ser atribuidas a las especies de oro Au⁰, Au⁺ y Au³⁺ de acuerdo a [121,122,123]. Como puede observarse, los catalizadores recién preparados se caracterizan por la presencia de las especies catiónicas del oro (Au⁺ y Au³⁺). En estos catalizadores no se encontraron especies metálicas de oro (Au⁰), lo que concuerda con los resultados de UV-Vis (presentados previamente) y EXAFS (como se verá más adelante). La presencia de los cationes Au⁺ en los catalizadores recién preparados podría explicarse por la distorsión/descomposición parcial del hidróxido de oro en la cámara de alto vacío del XPS, esto también se observó en [124]. El contenido relativo de las especies de oro Au¹⁺ fue mayor que el de las especies Au³⁺, sobre los

catalizadores soportados sobre óxidos mixtos, esto en base a los valores de FWHM

que presentaron ambos sistemas de catalizadores. Con respecto de los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales, dicho contenido relativo de ambas especies permaneció aproximadamente constante. Estos datos manifestaron una distorsión más fuerte del hidróxido de oro sobre alúmina que sobre los óxidos mixtos.

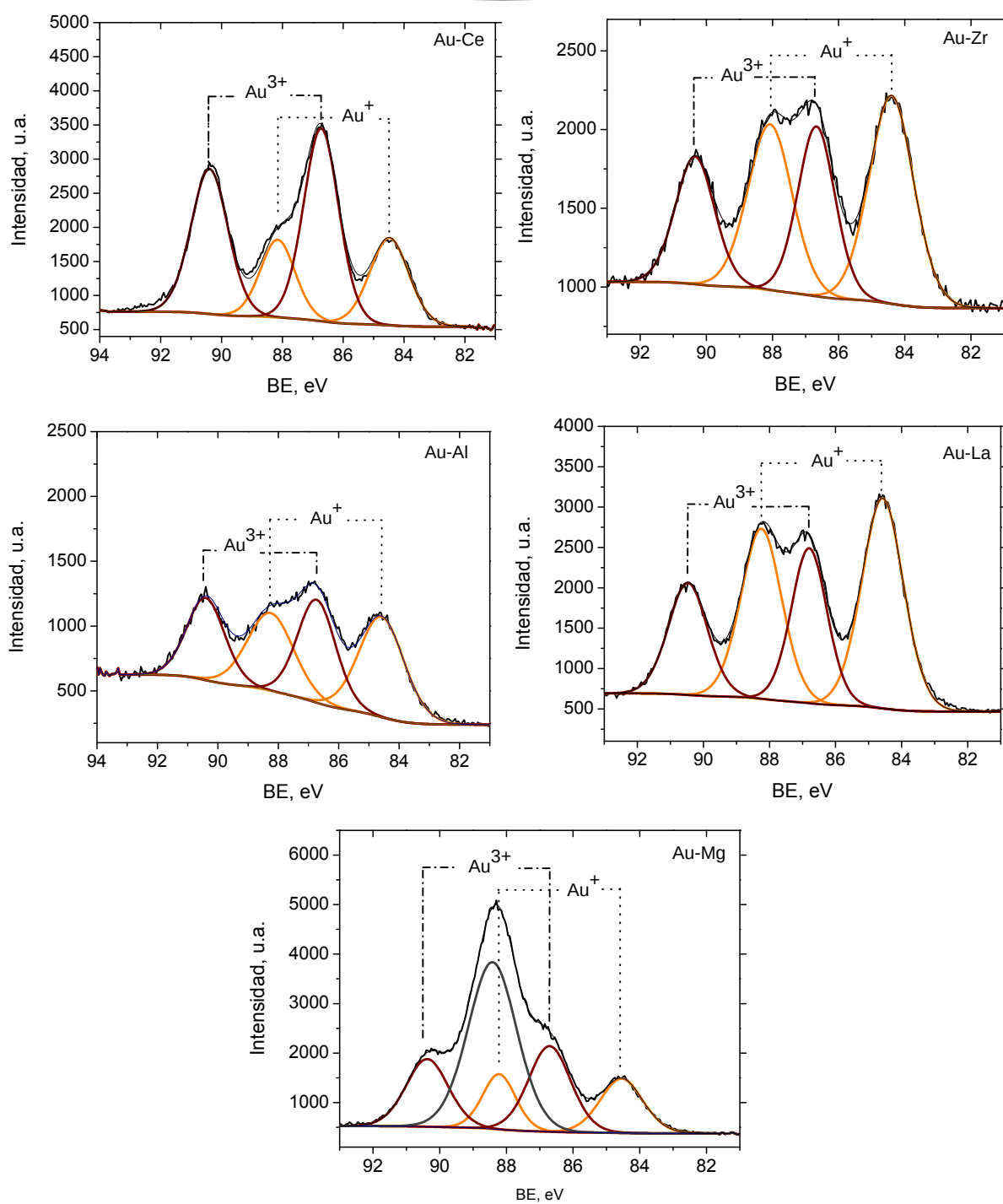


Figura 62. Espectros de XPS del oro 4f de los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales, recién preparados.

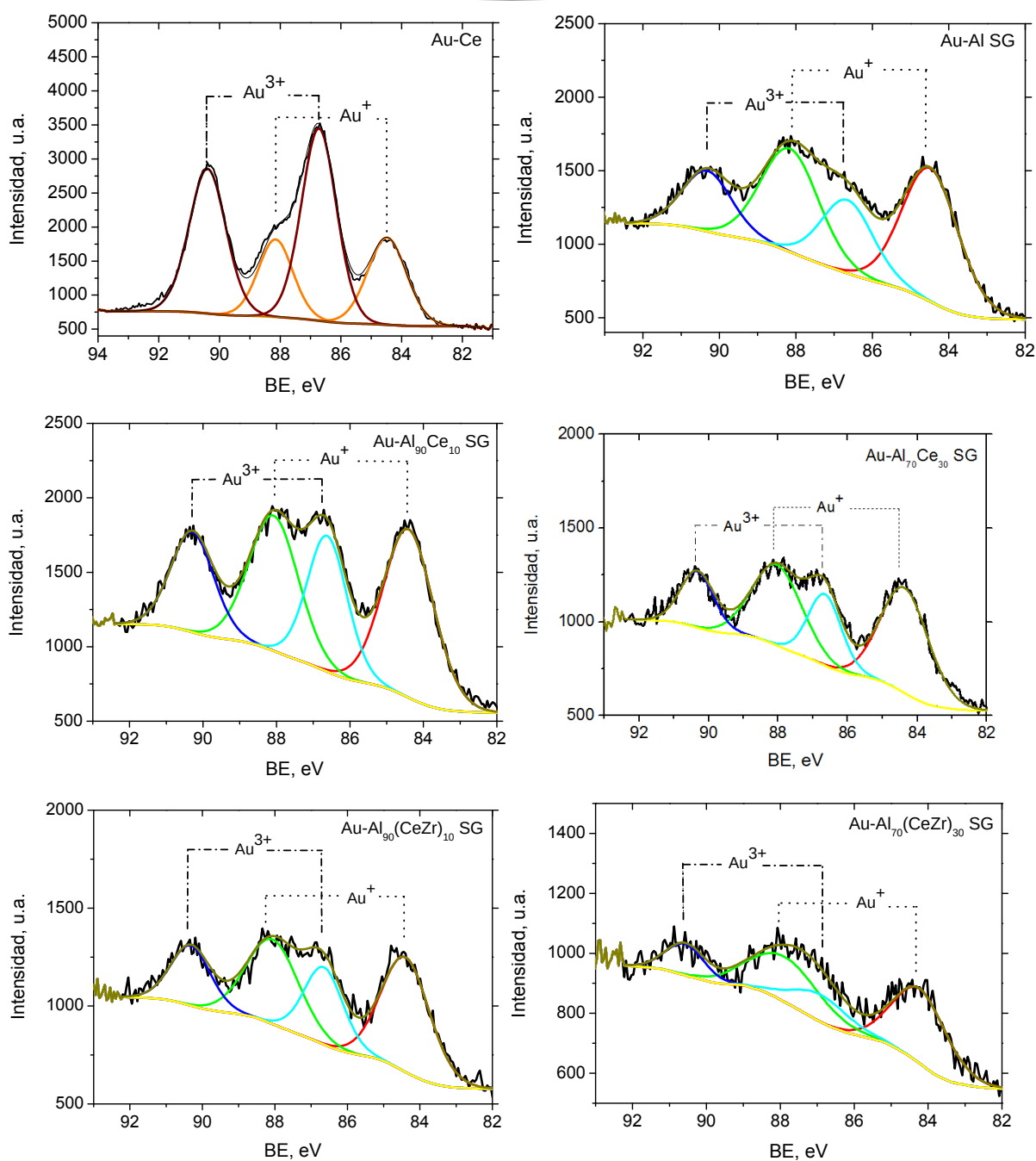


Figura 63. Espectros de XPS del oro 4f de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos, recién preparados.

En la Figura 64 y Figura 65 se presentan los espectros de XPS de los catalizadores tratados térmicamente con oxígeno a 350 °C. El tratamiento de oxidación promovió la formación de especies metálicas de oro (Au^0) únicamente, en los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos preparados en el laboratorio. Por el contrario, los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales aún muestran la presencia de algunas especies de oro catiónicas (Au^{1+}) después de este tratamiento, además de las especies de oro metálicas (Au^0); con excepción de la muestra Au-Mg, que es muy baja la cantidad de estas especies catiónicas. Debido a que los valores de FWHM de los cationes Au^{1+} en los catalizadores sobre óxidos comerciales tratados con oxígeno, son mayores que los catalizadores sin tratamiento, se puede decir que éstos cationes se formaron dentro de la capa delgada localizada en la interfase oro-ceria, como también se menciona en [40,124]. La ausencia de tales especies (Au^{1+}) en los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos puede deberse a que el contenido de ceria es bajo.

Además se puede observar que hay una diferencia en la intensidad de los espectros. Esta diferencia podría estar relacionada con la morfología de los soportes. Los soportes con alta superficie específica se caracterizan por una intensidad de los espectros relativamente baja, debido a la estabilización de oro dentro de los poros. Esto se encuentra fuera de la zona de detección por la técnica XPS.

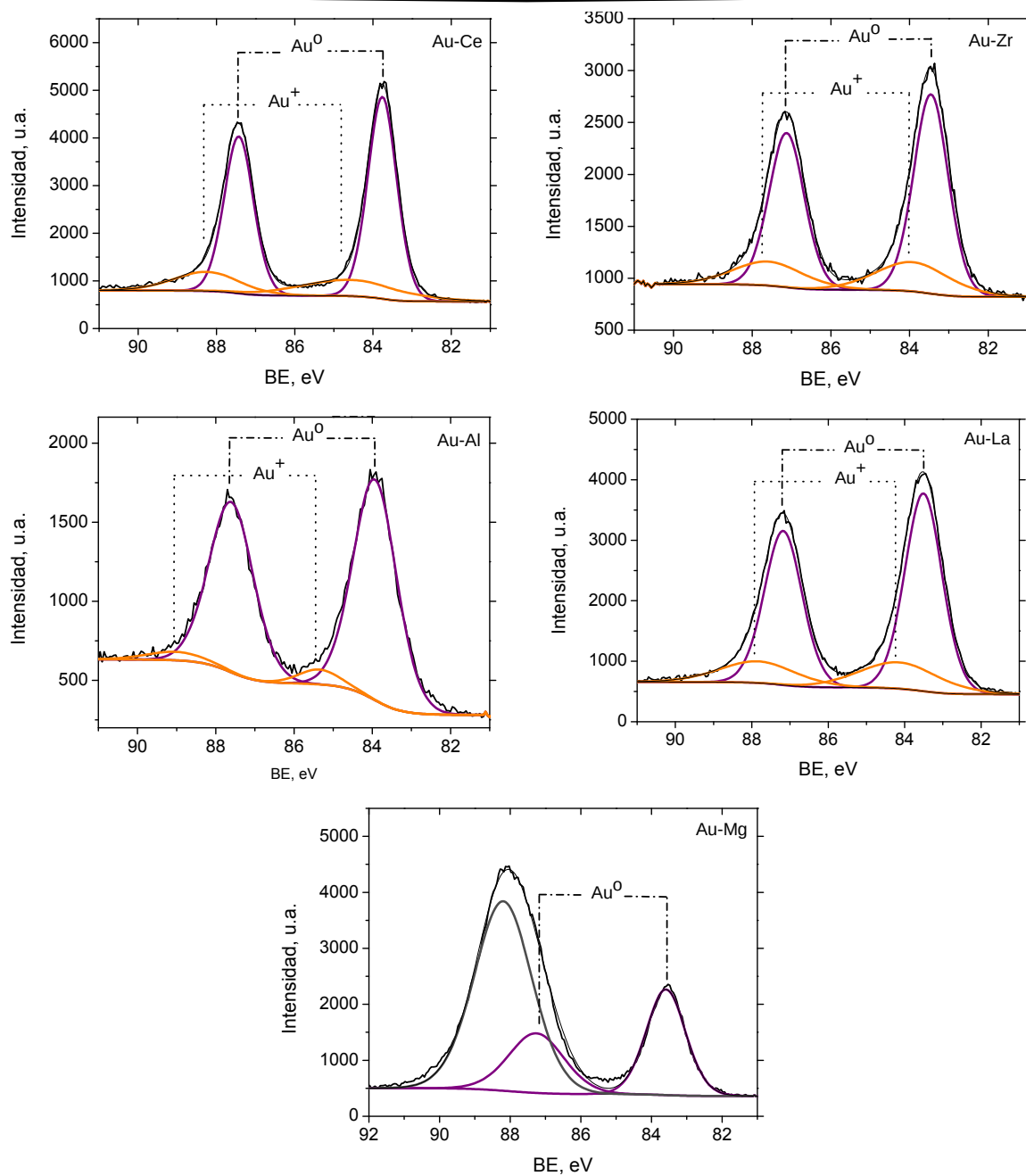


Figura 64. Espectros de XPS del oro 4f de los catalizadores después de TPO.

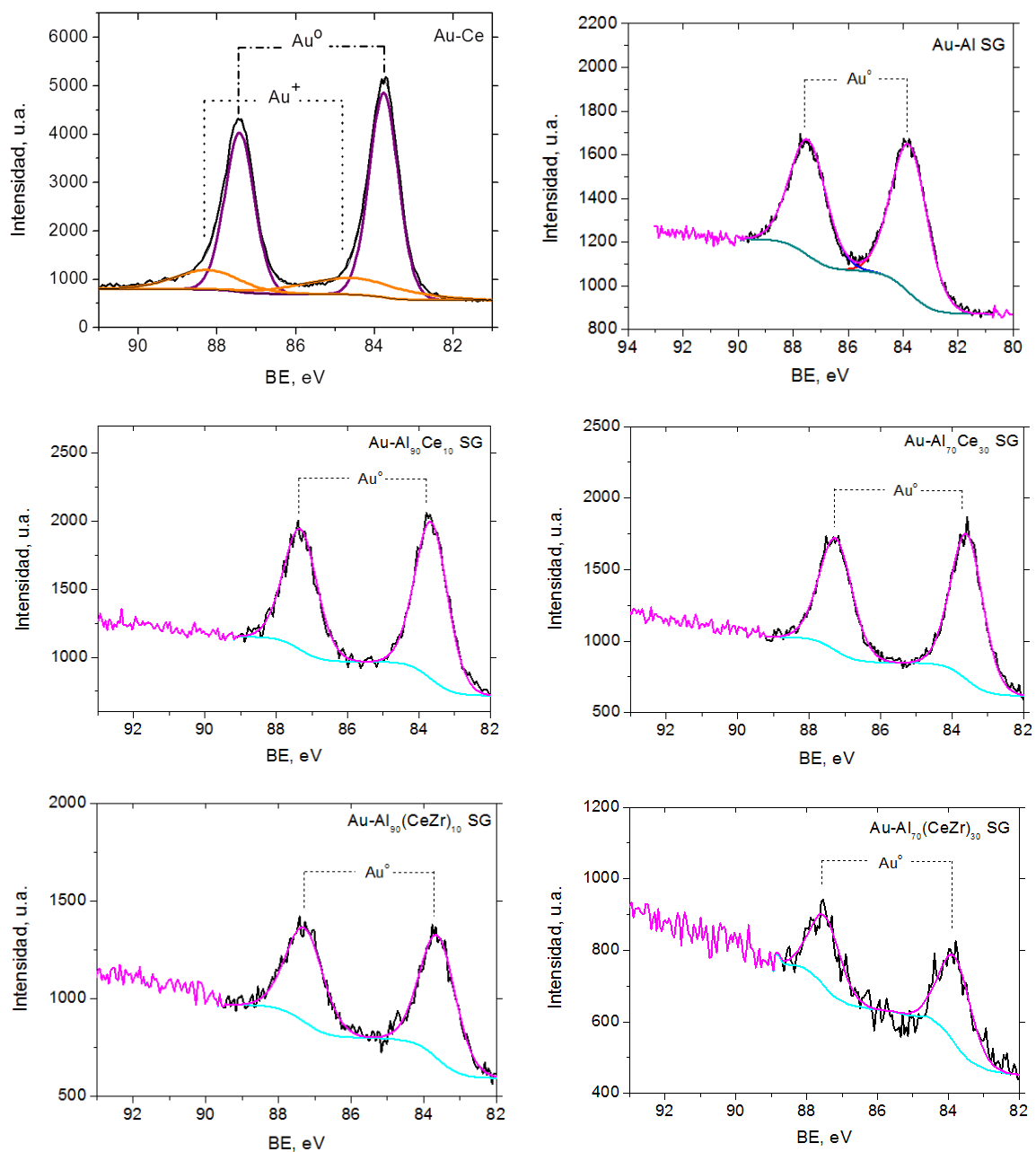


Figura 65. Espectros de XPS del oro 4f de los catalizadores sobre óxidos mixtos, después de TPO.

En la Tabla 15, se muestra el contenido relativo de las especies de oro en los catalizadores, mediante el análisis en XPS. Es fácil observar que, la naturaleza química del soporte afecta a la estabilidad de las especies del hidróxido de oro. En el caso de los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales, el Au-La presentó el mayor contenido de especies catiónicas Au^{1+} , seguido por el Au-Zr y el Au-Al. Los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos, particularmente el $\text{Au-Al}_{70}(\text{CeZr})_{30}$ SG, pueden estabilizar en mayor proporción este tipo de especies.

Tabla 15. Contenido relativo de las especies de oro en los catalizadores, mediante XPS.

Catalizador	Recién preparadas		Después de TPO	
	Au^{1+} , %	Au^{3+} , %	Au^0 , %	Au^{1+} , %
Au-Ce	33.4	66.5	78.3	21.7
Au-Zr	59.3	40.6	76.1	23.9
Au-Al	53.6	46.3	93.4	6.6
Au-La	61.1	38.8	77.8	22.2
Au-Mg	39.0	60.9	95.4	3.6
$\text{Au-Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ SG	60.6	39.4	100	-
$\text{Au-Al}_{70}\text{Ce}_{30}$ SG	67.6	32.4	100	-
$\text{Au-Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}$ SG	64.6	35.4	100	-
$\text{Au-Al}_{70}(\text{CeZr})_{30}$ SG	71.8	28.2	100	-
Au-Al SG	66.2	33.8	100	-

4.3.2 Estudio de las propiedades estructurales del oro en los catalizadores

El estudio de la estructura del oro en los catalizadores es de primera importancia, ya que además de las características de su morfología, se pueden identificar los planos cristalográficos expuestos de algunas partículas metálicas de oro y su tamaño sobre los catalizadores. Además, es posible conocer la distribución y la dispersión de oro. En la siguiente sección se presenta el análisis de la morfología y tamaño de las partículas de oro. En una sección más adelante se presentan los datos correspondientes a la coordinación del oro a nivel atómico.

4.3.2.1 Morfología y tamaño de las partículas de oro por TEM

La Figura 66 muestra tres de las imágenes típicas obtenidas mediante la microscopia electrónica de transmisión de las partículas de oro de algunos catalizadores. Cada una de ellas contiene una barra que indica la escala de la imagen. Las imágenes son del catalizador Au-Ce fresco (recién preparado), Au-Al TPO y Au-Mg TPO después del tratamiento con oxígeno a 350 °C. En ellas se pueden observar algunos puntos oscuros que contrastan con el resto de la imagen. Estos puntos son las partículas metálicas de oro en cada catalizador. Este contraste se debe a que las partículas de oro en estado metálico tienen una densidad electrónica mayor que el soporte, por lo que son menos transparentes al haz de electrones del microscopio electrónico de transmisión. La mayoría de las partículas metálicas de oro presentan una forma semiesférica. En muy pocas partículas se pueden ver los planos cristalinos bien definidos sobre la superficie, debido a que las

NPs de oro tienen tamaño bastante pequeño. La imagen del catalizador Au-Al TPO, muestra la presencia de algunos planos cristalinos como lo son: (111) y (200) de acuerdo a la base de datos [84]. De manera general, las partículas tienen tamaños menores a los 5 nm. Este tipo de imágenes son típicas de partículas metálicas de oro sobre soportes óxidos. Se sabe que la forma de las partículas metálicas de oro dependen, en parte, del método de preparación del catalizador, como se ha mostrado en [125]. En este trabajo, como ya se mencionó, el oro se depositó mediante el mismo método, depósito-precipitación. Debido a la diferente naturaleza química de los soportes, podría pensarse que ello favorece ciertas diferencias en la forma de las NPs metálicas de oro. Sin embargo, todas las partículas presentan la misma morfología semiesférica, como pueden verse en las micrografías de la Figura 66. El hecho de que la mayor parte de las NPs metálicas de oro sean semiesféricas se debe a la fuerte interacción que hay entre el soporte y las especies de oro durante el método de depósito. Además, en los catalizadores sobre soportes con mayor interacción con el oro como ceria, lantana y zirconia se observa la presencia de especies catiónicas de oro (Au^{1+}) en la interfase Au-soporte.

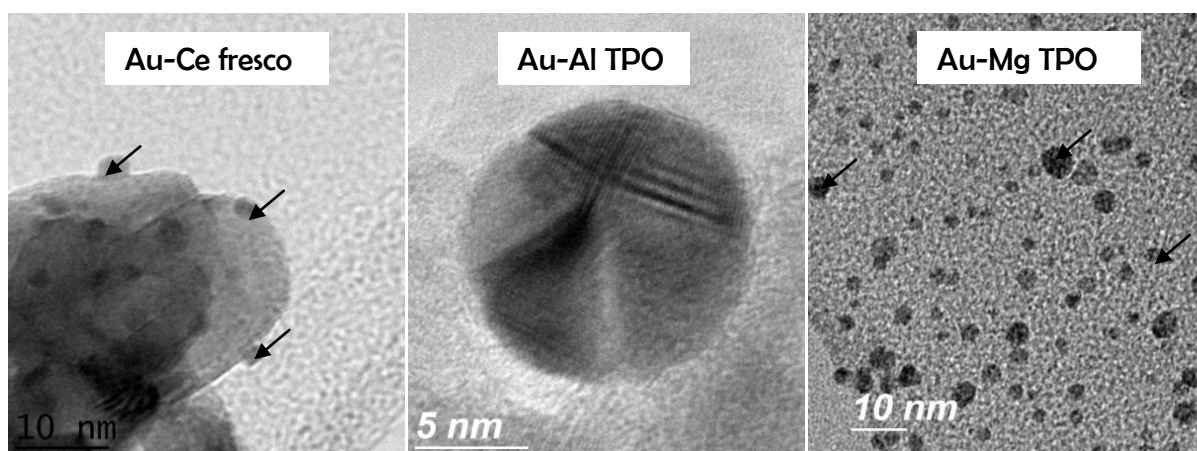


Figura 66. Imágenes de TEM de los catalizadores Au-Ce recién preparada (arriba izquierda), Au-Al y Au-Mg después de TPO (arriba derecha y abajo centro, respectivamente).

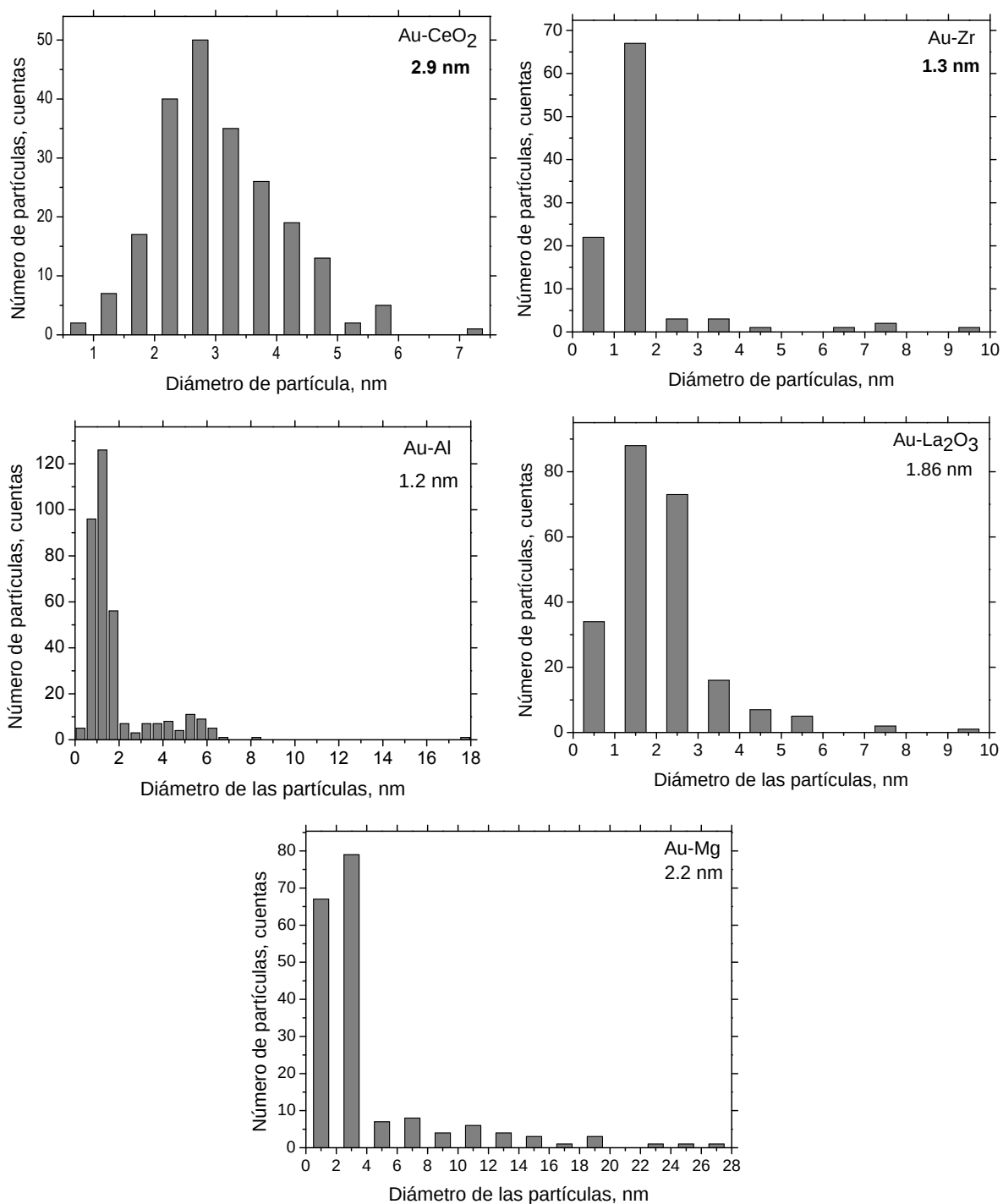


Figura 67. Distribución y tamaño promedio del diámetro de las partículas de oro de los catalizadores sobre óxidos comerciales recién preparados, basados en análisis de imágenes de TEM.

Mediante el análisis de las imágenes de TEM, es posible determinar el tamaño de las NPs de oro en cada catalizador. En la Figura 67, se muestran los histogramas que representan la distribución del tamaño promedio del diámetro de las NPs metálicas de oro de los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales. Podría esperarse que los catalizadores recién preparados no contengan especies metálicas de oro; sin embargo, una vez que se hizo el análisis con la microscopia electrónica de transmisión, se encontraron NPs metálicas de oro. Su aparición se debe al tratamiento de las muestras de los catalizadores con el haz de electrones y alto vacío durante el análisis en el microscopio de TEM [40,124]. De hecho, es posible proponer en este trabajo, que las especies metálicas de oro sobre los catalizadores recién preparados, se forman únicamente por la interacción del haz de electrones con las muestras; ya que los análisis con las otras técnicas como XPS y UV-Vis no muestran la presencia de NPs metálicas de oro sobre los catalizadores sin tratamiento térmico previo. Como puede observarse, el tamaño promedio del diámetro de las NPs de oro se encuentra entre 1.2 y 2.9 nm. Estas NPs de oro son muy pequeñas debido a que su formación se llevó a cabo a temperatura ambiente. En esta temperatura existe baja probabilidad de migración de partículas sobre la superficie del soporte, así como también la aglomeración entre ellas. Es posible notar que los catalizadores sobre soportes con superficie específica alta se caracterizan por NPs de oro más pequeñas. En base a lo anterior, se puede proponer que la aglomeración de las especies primarias de hidróxido de oro, formadas por hidrólisis, se lleva a cabo durante su depósito en el soporte. Esto sucede particularmente en los soportes con superficie específica baja. Cabe mencionar que debido a lo anterior, las distribuciones de las NPs de oro de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos recién preparados, no se presentan aquí; sin embargo, más adelante se muestran sus tamaños promedios en nm.

Por otro lado, el tratamiento térmico a 350 °C con oxígeno de las muestras de los catalizadores, provoca el incremento en el tamaño de las NPs metálicas de oro. Esto se debe a que con el incremento de la temperatura, se favorece la migración de las NPs de oro así como su aglomeración. En la Figura 68 se presentan los histogramas de la distribución del tamaño promedio del diámetro de las NPs metálicas de oro de todos los catalizadores (soportados sobre óxidos comerciales y los preparados en el laboratorio), después del tratamiento térmico con oxígeno. Los valores de este diámetro promedio se encuentra entre 2.3 y 11.8 nm.

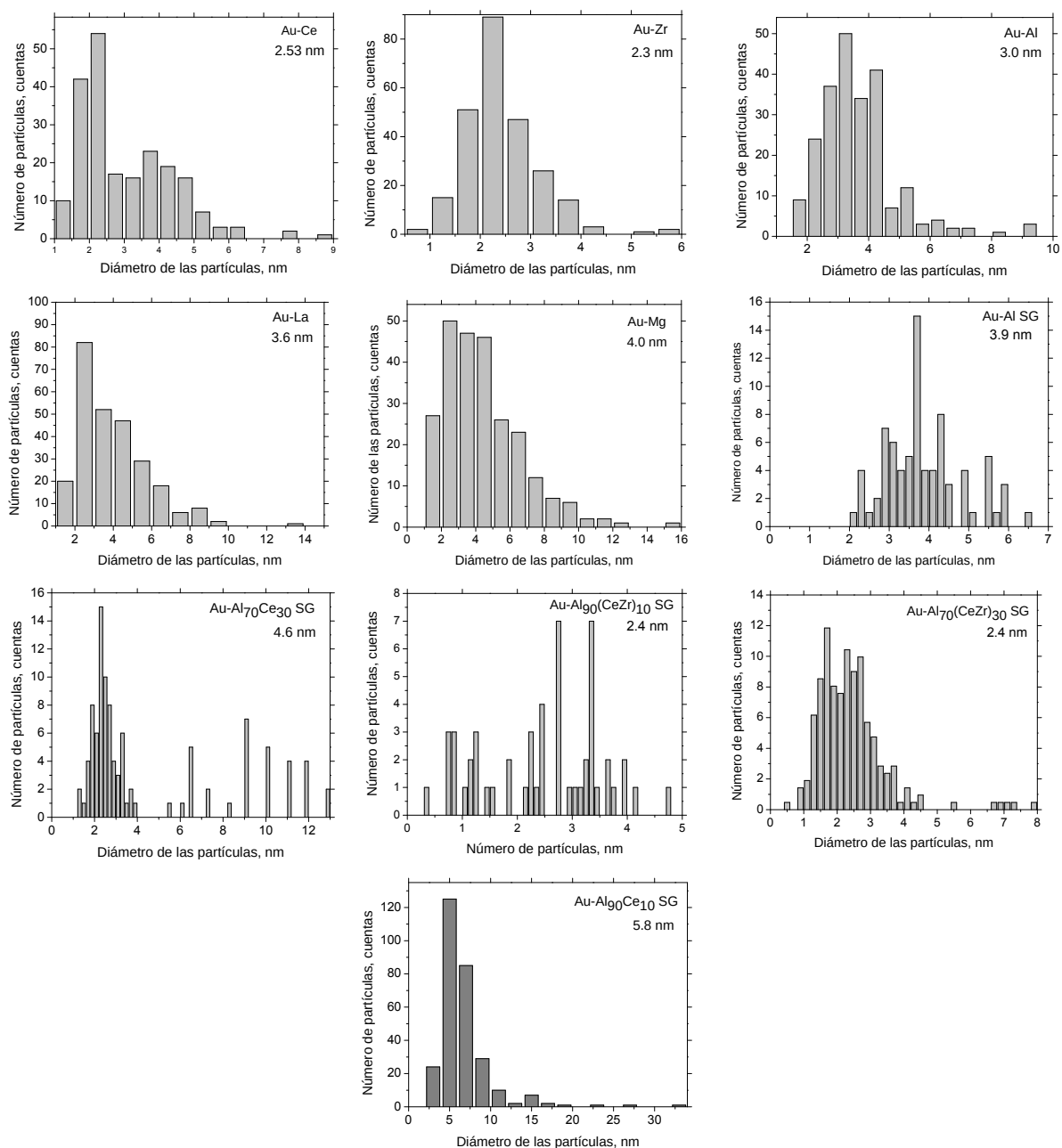


Figura 68. Distribución del tamaño y valor promedio del diámetro de las partículas de oro de los catalizadores soportados sobre los óxidos comerciales y mixtos, después del tratamiento de TPO.

Tabla 16. Valores de diámetro promedio de las NPs de oro de las muestras de los catalizadores recién preparados, después del tratamiento de TPO y después de la prueba catalítica a 500 °C.

Catalizador	Recién preparado, nm	Después de TPO a 350 °C, nm	Después de la reacción a 500 °C, nm
Au-Ce	2.9	2.5	2.98
Au-Zr	1.3	2.3	3.1
Au-Al	1.2	3.0	3.6
Au-La	1.86	3.6	3.9
Au-Mg	2.2	4.4	4.6
Au-Al ₉₀ Ce ₁₀ SG	~1	5.8	2.97
Au-Al ₇₀ Ce ₃₀ SG	~1	4.6	3.56
Au-Al ₉₀ (CeZr) ₁₀ SG	~1	2.4	2.2
Au-Al ₇₀ (CeZr) ₃₀ SG	~1	2.4	2.66
Au-Al SG	1.5	3.9	14

En la Tabla 16, se indican los diámetros promedio de las partículas de oro de las muestras de los catalizadores recién preparados, después del tratamiento de TPO a 350 °C y después de la prueba catalítica a 500 °C. De manera general, se observa que el incremento de la temperatura del tratamiento de los catalizadores hasta 500 °C resulta en el aumento del tamaño de las partículas metálicas de oro. Para la mayoría de los catalizadores, los cambios en el tamaño de las NPs de oro no son significativos con el aumento de la temperatura durante los tratamientos. El catalizador que tiene menor incremento en el tamaño de sus NPs metálicas de oro es Au-Ce.

Los valores de los diámetros promedios de las NPs metálicas de oro de los catalizadores recién preparados se encuentran alrededor de los 2 nm; excepto para el catalizador Au-Ce, el cual presenta NPs metálicas de oro cerca de los 3 nm. Cuando la temperatura se incrementa en el tratamiento de TPO a 350 °C, el diámetro promedio de las NPs metálicas de oro también aumenta por la facilidad de aglomeración entre ellas. Esto es claro para los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales, con excepción del catalizador Au-Ce, para el cual el tamaño promedio del diámetro es 2.5 nm, después de este tratamiento.

De la misma forma, los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos recién preparados en el laboratorio presentaron NPs metálicas de oro muy pequeñas, debido a la reducción por el haz de electrones y a la baja temperatura del análisis. De este grupo de catalizadores el Au-Al SG presenta el mayor diámetro promedio antes de los tratamientos, 1.5 nm. El incremento de la temperatura aumenta el tamaño promedio de las NPs metálicas de oro. Los catalizadores de oro soportados sobre los óxidos AlCeZr mostraron el menor incremento en las partículas de oro. Puede decirse que se debe a que la solución sólida que forma el zirconio con el cerio puede estabilizar mejor a las especies de oro. Sus diámetros promedio son de 2.4 nm.

En cambio, cuando la temperatura se incrementa hasta 500 °C, las NPs metálicas de oro presentan un comportamiento diferente que depende de la naturaleza del soporte, como lo muestran los diámetros promedio después de la reacción. Los catalizadores soportados en los óxidos comerciales individuales presentan NPs metálicas de oro más grandes. Esto indica que en este tipo de soportes la estabilidad de las partículas es menor debido a que la interacción entre el oro y el óxido correspondiente es pequeña cuando se incrementa la temperatura

hasta esta temperatura. El catalizador Au-La presenta el menor cambio en el diámetro promedio de las partículas, de 3.6 nm a 3.9 nm. Sin embargo, el menor diámetro promedio es de las NPs metálicas de oro están soportadas sobre ceria, Au-Ce con un tamaño de 2.98 nm. Por otro lado, los catalizadores soportados en los óxidos preparados en el laboratorio muestran NPs de oro ligeramente más pequeñas con este incremento de temperatura. Esta disminución en el tamaño promedio de las NPs metálicas de oro puede explicarse por la redistribución de las mismas, causada por una temperatura mayor. Esto sucedió excepto para los catalizadores Au-Al₇₀(CeZr)₃₀ SG y Au-Al SG, para los cuales sí se incrementó el tamaño de las NPs de oro. Los catalizadores más estables dentro de este grupo son Au-Al₉₀(CeZr)₁₀ SG y Au-Al₇₀(CeZr)₃₀ SG, ya que presentó el menor cambio en el diámetro promedio de las NPs metálicas de oro entre los tratamientos de TPO a 350 °C y después de la reacción a 500 °C, con valores de 2.4 a 2.2 nm y 2.4 a 2.66 nm, respectivamente.

Hay otro factor que influye en el tamaño de las NPs de oro, la reducibilidad del soporte. Cuando se trata con catalizadores sobre óxidos con diferente reducibilidad, es posible observar este efecto. En la Figura 69 se ilustra la relación que hay entre el tamaño de las NPs metálicas de oro y la superficie específica de ambos grupos de catalizadores, sobre soportes comerciales (izquierda) y preparados en el laboratorio (derecha). Del grupo de los catalizadores sobre los óxidos comerciales, sólo Au-Ce es el catalizador que contiene un óxido reducible, ceria. En esta imagen se puede observar claramente la evidencia de este efecto. Es fácil observar que las NPs metálicas de oro tienen una estabilidad alta en ceria, a diferencia de los otros soportes, en los cuales se mantiene la misma tendencia. En cambio, del grupo de los catalizadores soportados en los óxidos preparados en el laboratorio, sólo el catalizador Au-Al SG no contiene ceria y eso se puede ver

reflejado en el tamaño de las NPs de oro, ya que presenta el mayor diámetro promedio en ambos tratamientos. Además, es posible ver que la inserción del zirconio en la ceria sobre la alúmina provee la estabilidad de las NPs de oro, a través del cambio de temperatura en los tratamientos.

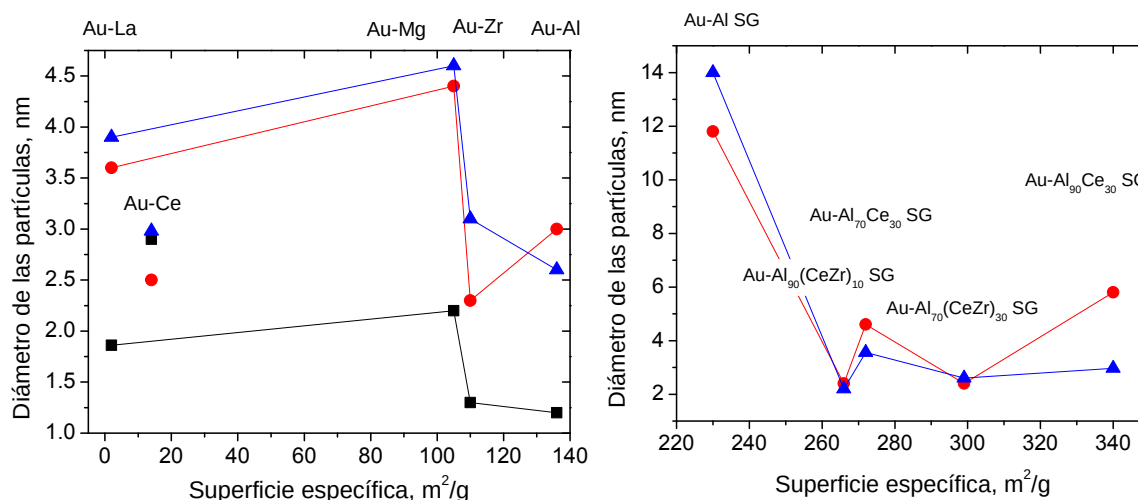


Figura 69. Relación entre el diámetro de las partículas de oro y la superficie específica de los catalizadores basados en óxidos comerciales (izquierda) y los preparados en el laboratorio (derecha): ■, recién preparados; ●, después de TPO y ▲, después de reacción a 500 °C.

4.2.2.2 Estructura de las especies de oro en los catalizadores mediante EXAFS

En la Figura 70 se presentan los espectros normalizados de XANES (borde Au-L₃), para las muestras Au-Al SG, Au-Al₇₀Ce₃₀ SG y Au-Al₇₀(CeZr)₃₀ SG, para la laminilla de oro (Au⁰) y la referencia de Au₂O₃ de [127]. Previo al análisis de la espectroscopía por absorción de rayos X (XAS por su sigla en inglés, *X-ray Absorption Spectroscopy*), los catalizadores se redujeron con un flujo de hidrógeno

a 150 °C y a 300 °C, como se mencionó en la sección 3.3.7. Los espectros de XANES (Au-L₃) de todas las muestras reducidas a 150 °C (Figura 70: a-c) prácticamente son similares uno con el otro, y además, con el espectro de Au₂O₃ (h). Únicamente hay pequeñas diferencias (sin importancia) en la posición, la forma de los espectros y sus características. Nótese que la alta amplitud del borde (Au-L₃) indica la presencia de la fase oxidada [126]. En estas muestras, la parte principal de las especies de oro está presente como cationes Au³⁺ (en ambiente de oxígeno), dentro de las limitantes del método. Por el contrario, los espectros de XANES (Au-L₃) de las muestras reducidas a 300 °C (Figura 70: d-f) son similares a la muestra de referencia de la laminilla de oro (Au⁰) (Figura 70: g). De hecho, la ausencia de la alta amplitud del borde, la posición y la forma de los espectros de XANES, indican que la mayor cantidad de oro está presente como Au⁰.

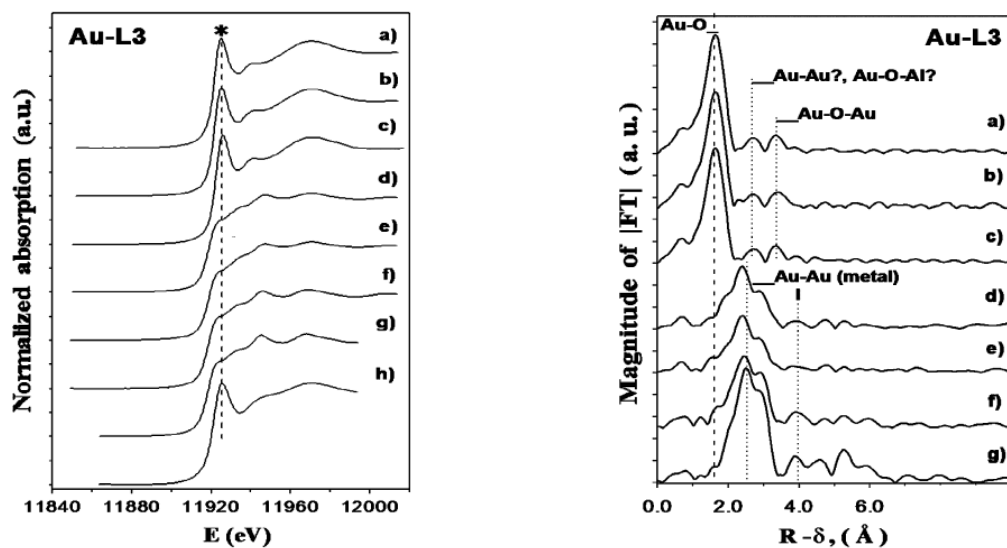


Figura 70. Izquierda, Espectros de XANES normalizados, T = 150 °C: a) Au-Al SG, b) Au-Al₇₀(CeZr)₃₀ SG, c) Au-Al₇₀Ce₃₀ SG, T = 300 °C: d) Au-Al SG, e) Au-Al₇₀(CeZr)₃₀ SG, f) Au-Al₇₀Ce₃₀ SG, g) Au⁰ y h) Au₂O₃ [127]. Derecha, arreglo local de Au mediante RDFs, T = 150 °C: a) Au-Al SG, b) Au-Al₇₀(CeZr)₃₀ SG, c) Au-Al₇₀Ce₃₀ SG, T = 300 °C: d) Au-Al SG, e) Au-Al₇₀(CeZr)₃₀ SG, f) Au-Al₇₀Ce₃₀ AG, g) Laminilla de oro (Au⁰).

En la Figura 70 (derecha) se muestran las funciones de distribución radial (RDFs) que describen el arreglo local de los catalizadores analizados y de la referencia. La RDF para la laminilla de oro de referencia es típica de una estructura fcc. El pico principal en esta curva corresponde a la distancia Au-Au más corta ($R_{\text{Au-Au}} = 2.87 \text{ \AA}$, $N = 12$) [128], el ajuste da un valor muy cercano ($R_{\text{Au-Au}} \sim 2.86 \text{ \AA}$, $N \sim 11.9$). En las RDFs de los catalizadores reducidos a 150°C se observan varios picos (Figura 70: a-c). Sin ambigüedad, el primer pico intenso (localizado a ~ 1.2 - $2.2 \text{ \AA}$) se atribuye a la distancia Au-O de $\sim 2.0 \text{ \AA}$ [129,130]. Los dos siguientes picos con baja-intensidad dentro de la región ~ 2.3 - $4.0 \text{ \AA}$ se pueden atribuir a diferentes distancias como Au-O-Al o Au-O-Au. En las muestras reducidas previamente a 150°C no se encontraron especies de Au^0 dentro de los límites de detección. Puede notarse que estas RDFs son muy parecidas entre ellas, por lo tanto, los datos estructurales para estos catalizadores obtenidos a partir del ajuste, son también similares. El ajuste provee un modelo estructural para este sistema de catalizadores. El modelo tiene el siguiente grupo de distancias y su correspondiente número de coordinación: $R_{\text{Au-O}} = \sim 1.99 \text{ \AA}$, $N = \sim 5.6$ - 5.8 ; $R_{\text{Au-O-Al}} = \sim 3.06 \text{ \AA}$, $N = \sim 2.2$ - 2.3 ; $R_{\text{Au-O-Au}} = \sim 3.69$ - $3.72 \text{ \AA}$, $N = \sim 2.1$ - 2.3 . De acuerdo a este modelo estructural, los cationes Au^{3+} están localizados en los alrededores del oxígeno octaédrico ligeramente distorsionado. Esta estructura no es típica para el óxido Au_2O_3 en bulto (en la cual los cationes de Au^{3+} están en 4-posiciones coordinadas) [129] y corresponde más a un sistema mixto Al-O-Au [130]. Al parecer, ambos sistemas distorsionados, nanohidróxido/óxido de oro y el sistema de láminas mixtas Al-O-Au se formaron en la superficie del Al_2O_3 . Tal vez la contribución de la última fase (el sistema de láminas mixtas) es más grande, para alcanzar un número de coordinación más alto para el oxígeno. Por otro lado, se podría asumir que el

hidróxido de oro-óxido de oro distorsionado que se formó tiene un inusual alto número de coordinación de oxígeno, el cual está cerca del oxígeno octaédrico.

La forma de las RDFs de todos los catalizadores reducidos a 300 °C (Figura 70, derecha: d-g) es en general similar a la laminilla de oro con una estructura fcc; sin embargo, la amplitud de los primeros picos de Au-Au (la distancia metálica más corta Au-Au ~ 2.86) se disminuye grandemente cuando se compara con la referencia. Se observó una tendencia similar para las distancias Au-Au siguientes. No se encontraron características que indicaran la presencia de especies Au-O en estos catalizadores, dentro del límite de detección. El ajuste provee las distancias siguientes y sus correspondientes números de coordinación del enlace Au-Au más corto para estos catalizadores: Au-Al SG: $R_{\text{Au-Au}} = \sim 2.86 \text{ \AA}$, $N = 6.3$; Au-Al₇₀Ce₃₀ SG: $R_{\text{Au-Au}} = \sim 2.84 \text{ \AA}$, $N = 6.9$; Au-Al₇₀(CeZr)₃₀ SG: $R_{\text{Au-Au}} = \sim 2.81 \text{ \AA}$, $N = 5.8$. Esta disminución en el N se puede explicar por las grandes distorsiones de la estructura fcc y efectos del tamaño nanométrico de las NPs de oro [131]. Por otro lado, los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales se caracterizan por números de coordinación de aproximadamente 8.

De acuerdo a la correlación presentada en la Figura 71 [132], los números de coordinación igual a 6 y 8, corresponden a las partículas con tamaños 1 y 2 nm, aproximadamente. Sin embargo, todos los catalizadores en estudio presentan tamaños de partículas de oro experimentales mayores que los esperados. De hecho, los valores arrojados por el análisis con TEM, se encuentran en el intervalo de 2.2 – 4.6 nm. Esta discrepancia puede deberse a que, efectivamente, los catalizadores en estudio contienen especies de oro más pequeñas ($< 1 \text{ nm}$) que no son detectables por TEM. La mayor fracción de especies menores a 1 nm sobre los catalizadores soportados en óxidos mixtos, coincide con su alta superficie específica, así como

con el gran contenido de defectos estructurales y la cantidad de oxígeno activo en la superficie.

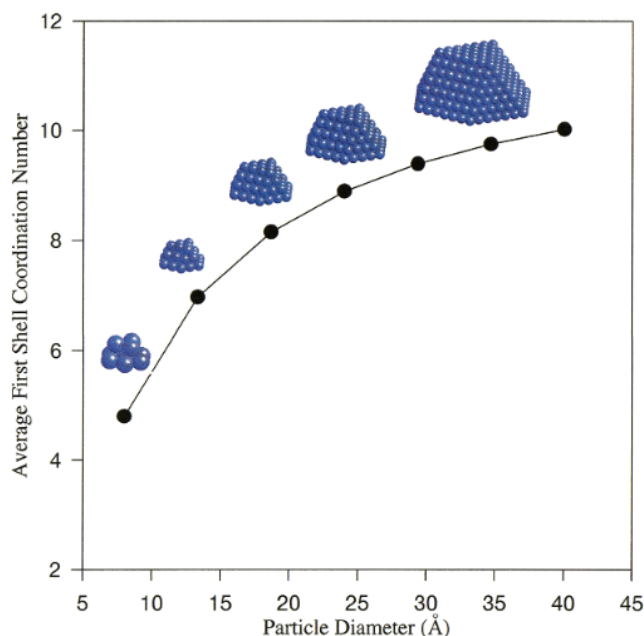


Figura 71. Relación entre el número de coordinación y el diámetro de las NPs [132].

4.3.3 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores en la reducción de NO y en la oxidación de CO

La evaluación de la actividad catalítica es la parte esencial del estudio de los catalizadores. En esta sección se analizó la eficiencia de las muestras de ambos sistemas de catalizadores que fueron sintetizados: los que fueron soportados sobre óxidos comerciales y sobre óxidos mixtos preparados en el laboratorio por el método sol-gel. Como primer paso, se describen y discuten los resultados de la

actividad catalítica a temperatura ambiente. Enseguida se hace un análisis de la actividad catalítica a temperatura elevada.

4.3.3.1 Actividad catalítica a temperatura ambiente

Antes de probar la actividad de los catalizadores en la reacción compleja de $\text{NO} + \text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ (como se describe en la sección 3.3.10) con temperatura elevada, ambos sistemas de catalizadores se probaron a temperatura ambiente, para estudiar su eficacia en la oxidación de CO y en la reducción de NO.

A continuación, en la Figura 72 se presenta la actividad catalítica de las muestras de los catalizadores en estudio en la oxidación de CO. Las unidades utilizadas para expresar estos resultados se refieren a la frecuencia con que se convierte un mol de CO con respecto de un mol de Au (dicho oro es el que se encuentra sobre la superficie de las partículas de oro) en cada segundo (TOF por sus siglas en inglés, *Turn Over Frequency*), con respecto del tiempo de reacción en minutos. La importancia de usar este tipo de unidades, recae en el hecho de poder hacer una comparación de la eficacia de las diferentes muestras que contienen partículas de oro con diferente tamaño. Al presentar los resultados de esta forma, sólo se están tomando en cuenta los átomos de oro que se encuentran en la superficie de las partículas y que participan directamente en la reacción.

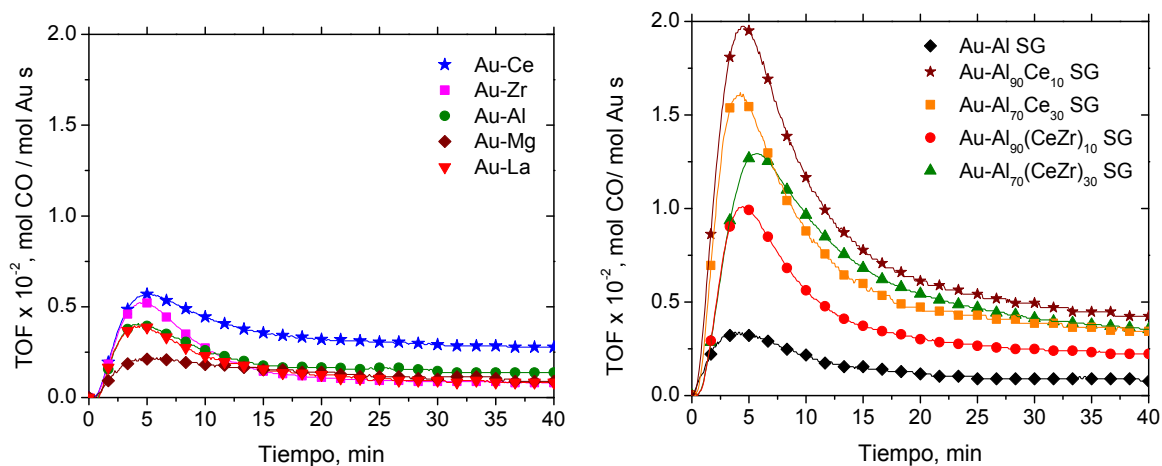


Figura 72. Actividad de los catalizadores a temperatura ambiente, en términos de TOF, soportados sobre óxidos individuales (izquierda) y sobre óxidos mixtos (derecha).

Todos los catalizadores mostraron elevada actividad inicial (~ 5 min) en la oxidación de CO. Los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos se caracterizan por tener mayor actividad en comparación con los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales (aproximadamente 10 veces más alta). El orden de actividad para los catalizadores estudiados es como sigue, respectivamente: $\text{Au-Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ SG > $\text{Au-Al}_{70}\text{Ce}_{30}$ SG > $\text{Au-Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}$ SG $\sim$ $\text{Au-Al}_{70}(\text{CeZr})_{30}$ SG > Au-Al SG $\sim$ Au-Ce > Au-Zr > $\text{Au-Al} \sim \text{Au-La}$ > Au-Mg . Es importante mencionar que el orden de actividad para las muestras soportadas en óxidos individuales es similar con aquel encontrado para catalizadores de oro semejantes, en la reacción de $\text{CO} + \text{O}_2$ [133,134,135,136,137,138,139]. Sin embargo, el nivel de actividad de estos catalizadores es menor, debido a la interacción (bloqueo) de los sitios activos con los diferentes componentes que se encuentran en la mezcla de reacción. Desafortunadamente, no existe este tipo de información para los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos como los que se sintetizaron en este trabajo. La

actividad superior de las muestras soportadas en óxidos preparados en el laboratorio, puede deberse a la presencia de especies de oro (con tamaño por abajo del límite de detección de TEM pero detectadas por EXAFS) estabilizadas en la superficie de estos óxidos.

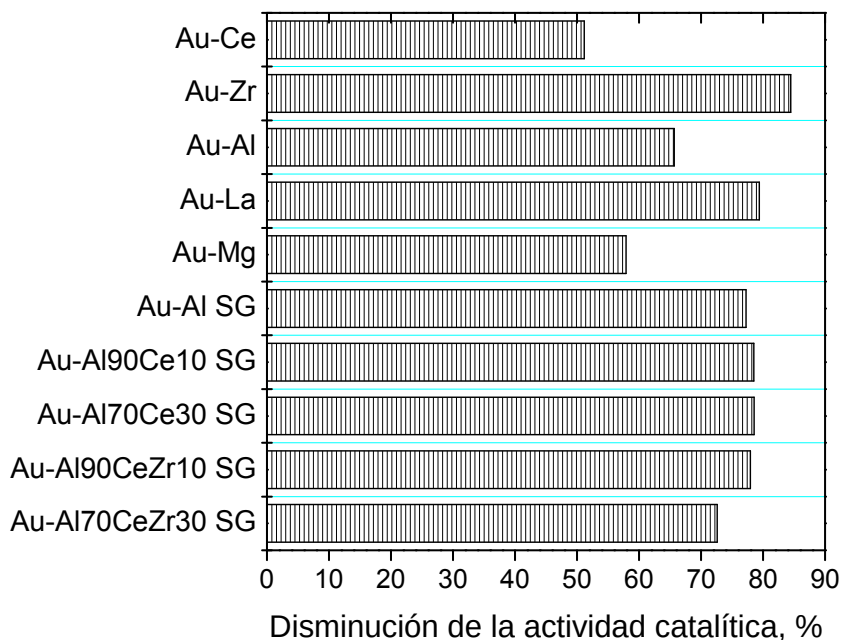


Figura 73. Porcentaje de disminución de la actividad catalítica de los catalizadores, en la reacción de oxidación de CO, a temperatura ambiente.

Todos los catalizadores mostraron una disminución de actividad después de los primeros 15 minutos (Figura 72). En la Figura 73, se muestra el porcentaje de disminución de la actividad catalítica de las muestras en la oxidación de CO a temperatura ambiente. Este valor se obtuvo a partir del siguiente cálculo,

$$\frac{TOF_{m\acute{a}ximo} - TOF_{m\acute{i}nimo}}{TOF_{m\acute{a}ximo}} * 100 \quad 4.1$$

Donde:

$TOF_{m\acute{a}ximo}$ = valor de la actividad catalítica de la muestra a los ~5 min.

$TOF_{m\acute{i}nimo}$ = valor de la actividad catalítica de la muestra a los 40 min.

Del grupo de los catalizadores soportados en óxidos comerciales, los catalizadores soportados en óxidos no reducibles se caracterizaron con una mayor disminución de actividad, en comparación con el catalizador Au-Ce. A diferencia de los demás catalizadores, el oro soportado sobre óxido de cerio (Au-Ce), representa ciertas ventajas proporcionadas por la naturaleza del soporte (CeO_2). El hecho de que sea un óxido reducible, como se indica en la sección 3.3.4, es señal de que hay un constante suministro de oxígeno activo en la superficie. Consecuentemente, en las reacciones donde este tipo de especies son indispensables, como lo es la oxidación de CO, se obtiene una mayor conversión con este catalizador y por lo tanto, representa un nivel de actividad más estable con respecto del tiempo.

Los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos, presentaron características similares entre ellos. El nivel de actividad descendió a valores del mismo orden, como puede apreciarse en la Figura 73. Además, es de notarse que cuando el tamaño de los cristales de ceria disminuye, la actividad es mayor (Au- $Al_{90}Ce_{10}$ SG > Au- $Al_{70}Ce_{30}$ SG). Una vez que se llega a un estado estacionario se observa el cambio de orden por la diferencia en la disminución de actividad, esto se debe al bloqueo de sitios por la adsorción de NO o de CO_2 . Sin embargo, la comparación de las

actividades reportadas para algunos catalizadores como Au-MgO y Au-ZrO₂ no puede ser tan directa porque debido a los métodos de síntesis de los catalizadores, la naturaleza de los soportes y las condiciones de reacción no son las mismas para todos los artículos referidos.

El cambio en el nivel de actividad para ambos sistemas de catalizadores, está relacionado con la adsorción de ciertas especies, que pueden ser algunos reactivos (NO o CO) o productos del proceso de reacción de la mezcla de gases con el catalizador (CO₂). Para analizar la adsorción de éste último, se obtuvieron los perfiles de consumo de CO y formación de CO₂ para todos los catalizadores. En la Figura 74 se presentan los perfiles típicos.

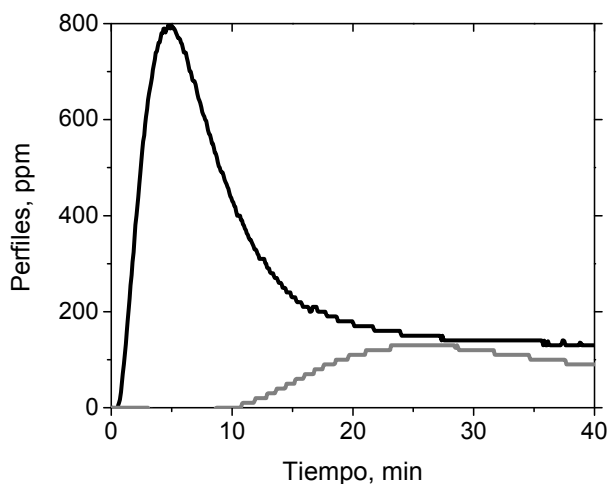


Figura 74. Perfiles de CO₂ formado (gris) y CO consumido (negro) sobre el catalizador Au-Zr a temperatura ambiente.

Estos perfiles (Figura 74), representan el CO₂ formado proveniente del CO oxidado. Puede observarse que la cantidad de CO₂ formado no es la misma que la cantidad del CO consumido. Esto sugiere que cierta cantidad de CO₂ no llega a la

fase gaseosa debido a que se adsorbió en la superficie. La cantidad de CO_2 adsorbido fuertemente, puede ser estimada al integrar la curva resultante de sustraer el perfil de CO consumido del perfil de CO_2 formado. Los valores obtenidos de este cálculo se encuentran en la Tabla 17. La cantidad de CO_2 adsorbido es diferente para cada catalizador, ya que depende de la naturaleza del soporte. Por consiguiente, la adsorción elevada de dióxido de carbono sobre la superficie, conduce al bloqueo de sitios activos del catalizador. De hecho, los valores estimados de CO_2 adsorbido son mayores que la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie de las NPs de oro (ver Tabla 17).

Los catalizadores que presentaron mayor disminución en el nivel de actividad (catalizadores soportados sobre óxidos preparados mediante SG), también manifestaron gran adsorción de CO_2 .

Tabla 17. Valores estimados de CO₂ adsorbido sobre cada catalizador durante la reacción a temperatura ambiente.

Catalizador	CO ₂ adsorbido, mol	Fracción de superficie de catalizador cubierta por CO ₂ , %	Relación de CO ₂ adsorbido con átomos de Au en el perímetro de la NP
Au-Ce	2.92E-06	12.2	2.4
Au-Zr	2.39E-05	11.1	15.7
Au-Al	3.45E-06	1.5	4.3
Au-La	1.53E-06	57.3	2.6
Au-Mg	1.49E-06	0.8	3.8
Au-Al ₉₀ Ce ₁₀ SG	9.10E-06	2.0	56.8
Au-Al ₇₀ Ce ₃₀ SG	7.39E-06	2.4	33.1
Au-Al ₉₀ (CeZr) ₁₀ SG	1.04E-05	2.7	9.9
Au-Al ₇₀ (CeZr) ₃₀ SG	1.03E-05	2.3	9.5
Au-Al SG	1.68E-06	0.4	3.9

4.3.3.2 Actividad catalítica a temperatura elevada

Una vez valorada la eficiencia de los catalizadores pre-tratados con oxígeno en la reacción de $\text{NO} + \text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{oxígeno (en exceso)}$, a temperatura ambiente, se llevó a cabo la misma reacción con incremento de temperatura como se describió en la sección 3.3.10. De esta forma, se evaluó la eficacia de ambos sistemas de catalizadores desde 25 °C hasta 500 °C.

A continuación se muestran los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales. También se presenta la relación de CO_2 formado a partir del consumo de CO suministrado en la corriente de alimentación (abajo), para dilucidar de mejor manera la secuencia de las reacciones que conforman el proceso global, en el intervalo de temperatura en el cual se estudiaron ambos sistemas de catalizadores. Cuando el valor de este parámetro está cerca de la unidad, significa que el CO_2 se forma principalmente por la oxidación de CO con oxígeno y/o NO. Si junto con el CO, se oxida también el propeno a CO_2 , el valor de éste parámetro se incrementa a más de uno. Además, la fuerte adsorción de CO_2 puede causar la disminución de este parámetro a un valor menor que uno, así como la oxidación parcial de propeno a CO (Figura 75). Enseguida se muestran las posibles reacciones llevadas a cabo en el intervalo de temperatura estudiado (reacciones *i-iv*).

- i) < 1 $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
 Adsorción de CO_2
- ii) ~ 1 $2NO + 2CO \rightarrow 2CO_2 + N_2$
 $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
- iii) $>> 1$ $C_3H_6 + 9NO \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O + \frac{9}{2}N_2$
 $C_3H_6 + 7O_2 \rightarrow CO_2 + 2CO + 3H_2O$
- iv) > 1 $C_3H_6 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2CO + 3H_2O$
 $2CO + 2NO \rightarrow 2CO_2 + N_2$

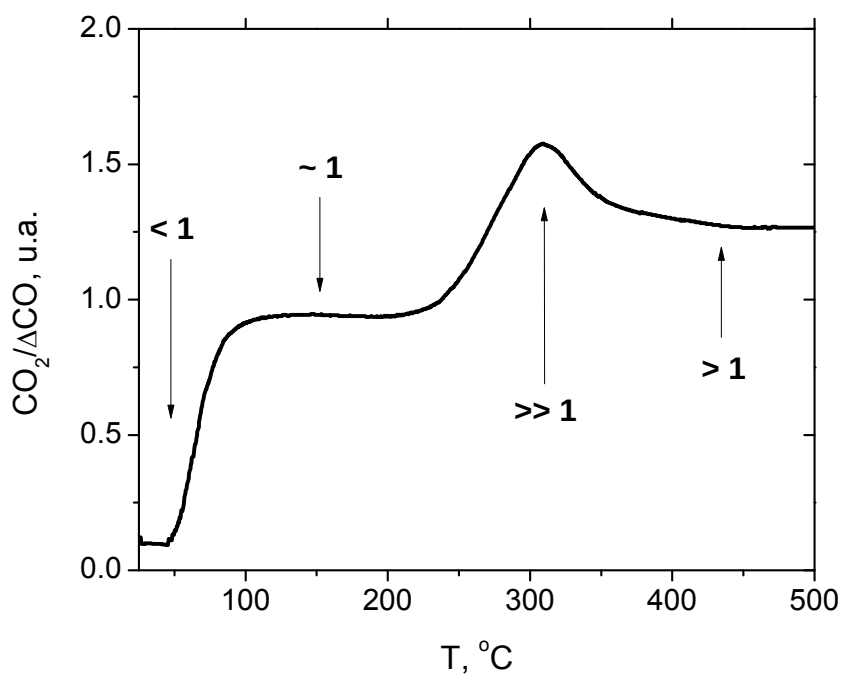


Figura 75. Relación experimental de CO_2 formado y CO consumido en función de la temperatura, para el catalizador Au-Zr.

Los catalizadores de oro sobre soportes comerciales tienen tendencias similares en la oxidación de CO pero diferentes en la reducción de NO (ver Figura 76). Es posible observar que la actividad de estos catalizadores es baja a temperatura ambiente. Sin embargo, una vez que se incrementa la temperatura, la actividad catalítica también va en aumento, especialmente en la conversión de CO. En la oxidación de CO todos los catalizadores alcanzan el 100 % de conversión; mientras que en la conversión de NO no exceden del 50 %. De acuerdo a la posición de la cresta en las curvas de conversión en función de la temperatura, el orden de actividad en ambas reacciones es el siguiente: Au-Ce > Au-Zr > Au-Al > Au-La > Au-Mg. La muestra de Au-Ce fue la más activa en ambas reacciones. La principal diferencia de éste catalizador con el resto, es la capacidad para efectuar el ciclo reducción-oxidación, lo cual es favorable en este tipo de reacciones.

En la oxidación de CO se pueden distinguir dos etapas, la primera comprende el intervalo de temperatura de 50 a 200 °C y la segunda de 200 a 350 °C. En la primera etapa (50 – 200 °C), se observa el incremento de la conversión de CO y al mismo tiempo se presenta un hombro en todos los catalizadores, excepto en el Au-Mg, para el cual dicha conversión es poco notable. En este intervalo de temperatura, sólo el catalizador Au-Ce presenta el 100 % de conversión. En la segunda etapa (200 – 350 °C), se incrementa la actividad del resto de los catalizadores para lograr la conversión completa de CO. La existencia de estas dos etapas se puede explicar por la presencia de sitios activos diferentes en los catalizadores de oro. Esto mismo se observó en la oxidación de CO con una mezcla de reacción de CO + O₂, sobre catalizadores de Au-zeolita en [140]. Además, los diversos componentes de la mezcla de reacción usada en este trabajo de investigación, parece que tiene influencia en la oxidación de CO como se observa a temperatura ambiente (Sección 4.3.3.1). Se encontraron efectos similares sobre

Au/Al₂O₃ y Au/CeO₂-Al₂O₃, en las reacciones NO + CO + C₃H₆ + O₂ y NO + CO + H₂, respectivamente [141,142].

En la reducción de NO, los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales presentan dos tendencias. Algunos catalizadores (Au-Ce, Au-Zr y Au-La) exhiben dos máximos en las curvas de ésta reacción; mientras que otros (Au-Al y Au-Mg) sólo presentan un máximo en todo el intervalo de temperatura estudiado. Sin embargo, cada catalizador marca dicha tendencia a una determinada temperatura. Esto es debido a la naturaleza del soporte de cada uno. El catalizador más activo en ésta reacción también es el Au-Ce, ya que alcanza un 20 % de conversión de NO a aproximadamente 250 °C. En la conversión de NO (Figura 76, derecha) se pueden observar dos etapas en la actividad de los catalizadores sobre óxidos comerciales, 50 – 200 °C y 200 – 500 °C. En la primera etapa, algunos catalizadores (Au-Ce, Au-Zr y Au-La) se caracterizan por la disminución de la conversión de NO; para el resto de los catalizadores (Au-Al y Au-Mg) no hay actividad. Este suceso se denota por la presencia de hombros negativos bien definidos, arrojando valores negativos en la conversión de NO. Esto es consecuencia de la aparición de NO en exceso en la fase gaseosa, y podría ser debido a la desorción térmica de este gas, que previamente se adsorbió a una temperatura menor. Además, el NO también puede desorberse al ser reemplazado en la superficie por los componentes de la mezcla de reacción, como se describe en [142]. En la segunda etapa (200 – 500 °C), la conversión de NO se incrementa para todos los catalizadores. La disminución de la actividad al final de este intervalo, se puede explicar por la competencia de las diferentes reacciones que se llevan a cabo, las cuales se muestran en la Figura 75 ($>>1$ y >1).

Además de examinar la oxidación de CO y reducción de NO de forma simultánea, se analizó la relación de CO₂ formado con respecto del CO consumido

y como se señaló previamente, en función de la temperatura, durante la misma evaluación catalítica. En la Figura 76 (abajo), se encuentra ésta razón. Tomando como referencia el catalizador Au-Zr (Figura 75), es posible observar que presentan un comportamiento similar aunque a diferente temperatura. El Au-Ce es el más estable ya que presenta menor variación en la relación CO_2 formado/CO consumido. En el intervalo de 50 – 150 °C, se distingue el consumo activo de CO para las muestras Au-Ce y Au-Zr (alcanzan el 100 % de conversión). Este suceso está bien relacionado con la desorción de NO para estos catalizadores (picos negativos en la conversión de NO en la Figura 76). Es posible proponer que el NO bloquee parcialmente los sitios activos y al desorberse se promueva la oxidación de CO. Para los catalizadores Au-La y Au-Al, éste proceso se presenta a temperatura más elevada (150 °C). En este intervalo, el CO_2 formado proviene únicamente del CO que se alimenta en la corriente gaseosa; además, parte de este CO_2 recién producido se queda adsorbido sobre la superficie de los catalizadores, ya que los valores de la relación de CO_2 formado/CO consumido son menores a la unidad. Enseguida, en el intervalo 200 – 250 °C aproximadamente, se observó el incremento de la tasa CO_2 formado/CO consumido por arriba de la unidad. Esto es un indicativo de que el propeno comienza a ser parte de las reacciones que se llevan a cabo en la superficie del catalizador (ver Figura 75 y explicación antes mencionada). A partir de esta temperatura, para algunas muestras (Au-Ce, Au-Zr), que han convertido el CO por completo, la reducción de NO se lleva a cabo únicamente mediante propeno, como se observa en la gráfica del lado derecho (Figura 76). Para otras muestras (Au-Al, Au-La y Au-Mg), sólo parte del CO se ha oxidado a esta temperatura y por lo tanto la reducción de NO puede efectuarse tanto por el CO como por el propeno. Al comparar las curvas de la conversión de NO con aquellas mostradas por los catalizadores en el factor CO_2 formado/CO consumido, es posible concluir que la reducción de NO se lleva a cabo

principalmente con propeno. Esto es, al aumentar la conversión de NO también se incrementan los valores de la razón CO_2 formado/CO consumido. Esto se observa claramente para cada catalizador a una temperatura determinada.

La disminución de la actividad de los catalizadores en la reducción de NO a temperatura elevada ($> 400\text{ }^\circ\text{C}$), se relaciona con el consumo de propeno, por su oxidación con oxígeno. De acuerdo al análisis de la relación de CO_2 formado/CO consumido, por arriba de esta temperatura, es fácil notar que hay cambios en la selectividad de la oxidación de propeno.

En esta parte se puede concluir que ambos procesos, la oxidación de CO y la reducción de NO son casi independientes ya que se llevan a cabo a diferente temperatura. Sin embargo, el NO puede interferir en la oxidación de CO. La oxidación de CO se efectúa a baja temperatura, mientras que la reducción de NO procede a alta temperatura sólo con la contribución de propeno.

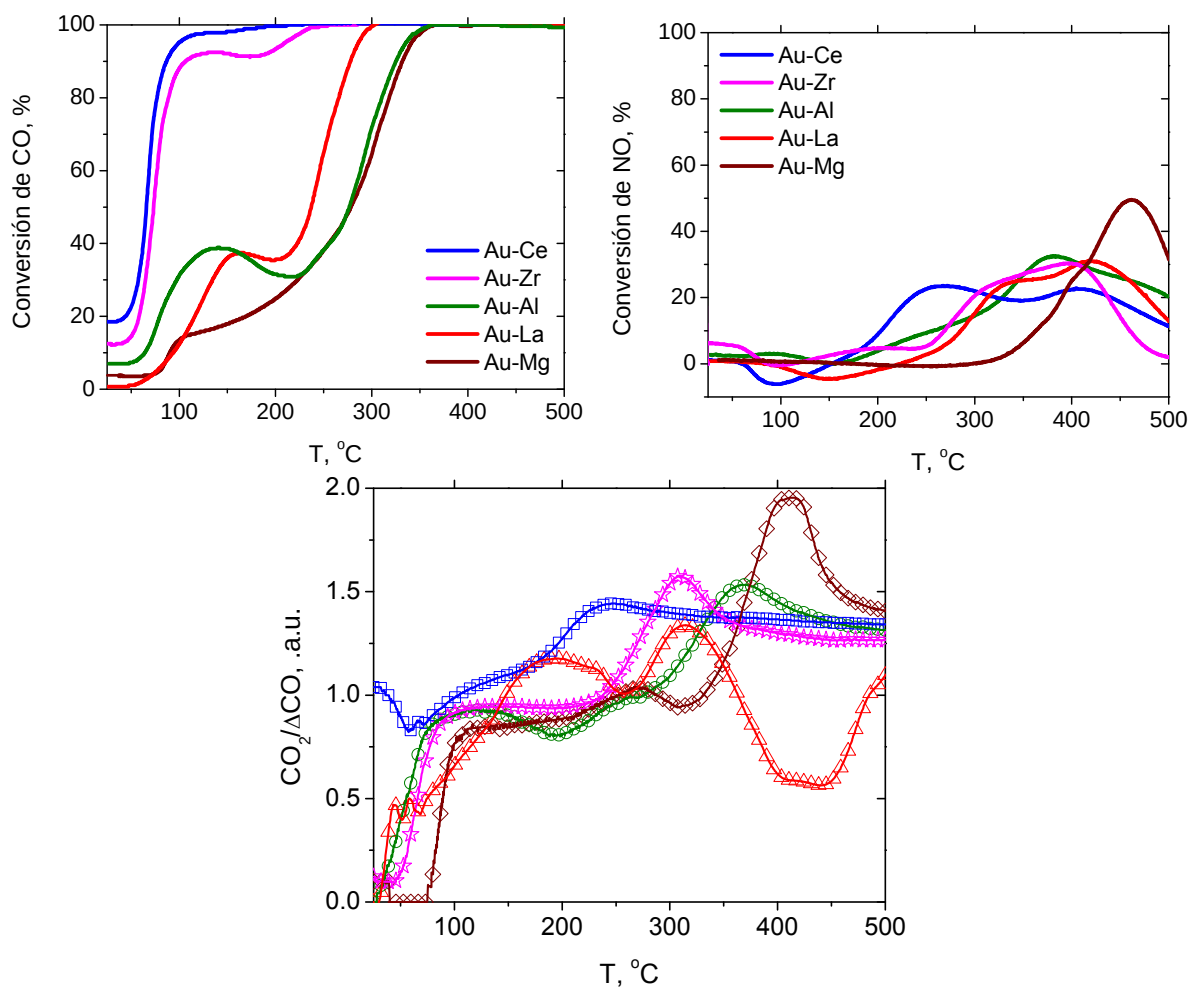


Figura 76. Actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre óxidos individuales. Conversión de CO (izquierda), conversión de NO (derecha) y relación de la formación de CO_2 con respecto del CO consumido (abajo).

Debido a que en el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales, el Au-Ce presentó los valores más grandes de oxidación de CO y reducción de NO, surgió el interés de analizar a los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos que tuvieran características mejoradas: superficie específica más grande, mayor capacidad de especies de oxígeno activas en la superficie y la formación de especies de oro con tamaño menor a 1 nm. Esto podría resultar en la obtención de un efecto sinérgico que se vea reflejado en el incremento de la actividad de dichos catalizadores en la oxidación de CO y reducción de NO.

A continuación en la Figura 77 se presentan los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos, sintetizados en el laboratorio; así como también para la muestra de Au-Ce (presentada en la sección anterior) y Au-Al SG para su comparación. De hecho, hay un efecto sinérgico en ambas reacciones. La actividad de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos es mayor que la mostrada por aquellos soportados sobre óxidos individuales. Este efecto es más notable en la reducción de NO. A diferencia de los catalizadores soportados sobre óxidos individuales (ver Figura 76), los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos se caracterizan por la actividad en la reducción de NO en dos intervalos de temperatura: baja (25 – 100 °C) y alta (200 – 500 °C). De acuerdo al análisis de las curvas de la conversión de NO y la relación de CO₂ formado/CO consumido, la reducción de NO a baja temperatura, se lleva a cabo con propeno y principalmente CO. A alta temperatura esta reducción de se lleva a cabo por la acción del propeno, como en el caso de los catalizadores soportados sobre óxidos individuales. La oxidación también se ve afectada por la presencia de NO. La desorción de NO a aproximadamente 150 °C, promueve el incremento de la conversión de CO.

Los catalizadores de óxidos mixtos mantienen un nivel de actividad muy parecido entre ellos. Sin embargo, las muestras con mayor contenido de ceria (Au-Al₇₀Ce₃₀ SG y Au-Al₇₀(CeZr)₃₀ SG) son más activas en la oxidación de CO; mientras que, en la reducción de NO el mejor desempeño se encontró para las muestras con menor contenido de ceria (Au-Al₉₀Ce₁₀ SG y Au-Al₉₀(CeZr)₁₀ SG).

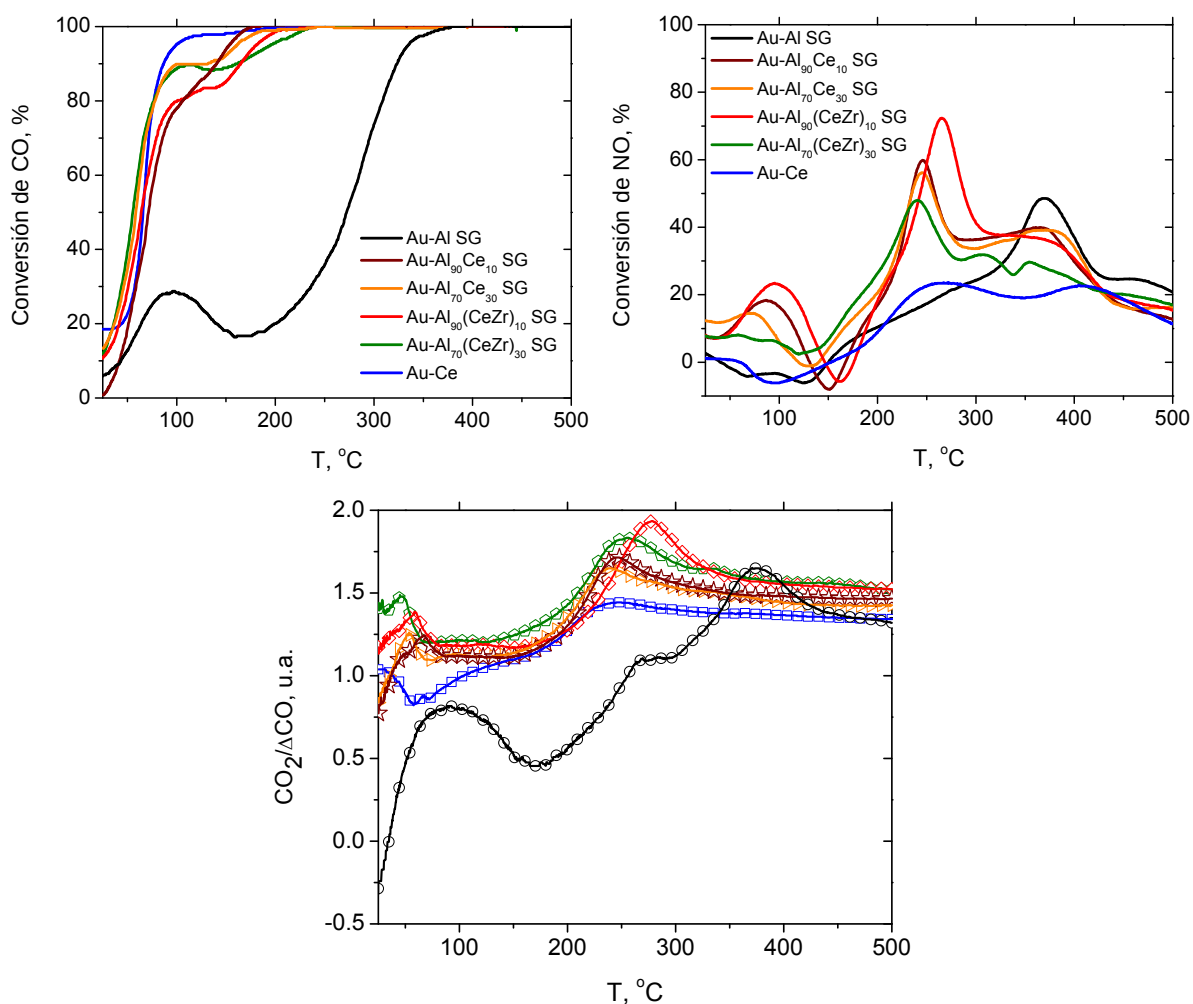


Figura 77. Actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos. Conversión de CO (izquierda), conversión de NO (derecha) y relación de la formación de CO₂ con respecto de CO consumido (abajo).

4.3.4 Análisis de la interacción del NO con los catalizadores mediante la desorción de NO a temperatura programada (TPD de NO)

A continuación en la Figura 78 se despliegan los perfiles de desorción a temperatura programada de NO de los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales. Estos resultados están expresados en función de la superficie específica y la cantidad de muestra, con respecto de la temperatura. Cada gráfico presenta el perfil para cada catalizador y el perfil para el soporte correspondiente. De forma general, los perfiles de los catalizadores son similares, pero diferentes a los mostrados por los soportes correspondientes. Esto indica que el depósito de oro provee la formación de sitios nuevos para la adsorción de NO. Todos los catalizadores presentan un pico que denota la máxima desorción en el intervalo de temperatura de 250 – 275 °C; con excepción del Au-Ce, el cual lo manifiesta poco antes de los 200 °C. La estabilidad térmica de los complejos de NO sobre los diferentes catalizadores puede ordenarse como sigue: Au-Ce < Au-La ≤ Au-Mg ~ Au-Al < Au-Zr. Por comparación de estos perfiles con las curvas de actividad en la reducción de NO se puede notar que los componentes de la reacción afectan a la interacción del NO con los catalizadores, disminuyendo la energía de enlace entre el NO y la superficie de los mismos.

La capacidad para la adsorción de NO está en el orden de: Au-La > Au-Ce > Au-Zr ~ Au-Mg ~ Au-Al. Este orden no está relacionado con la eficacia de los catalizadores en la reducción de NO. Por lo tanto, se puede proponer que la actividad catalítica en la reducción de NO está en función de la capacidad del catalizador de llevar a cabo el ciclo reducción-oxidación.

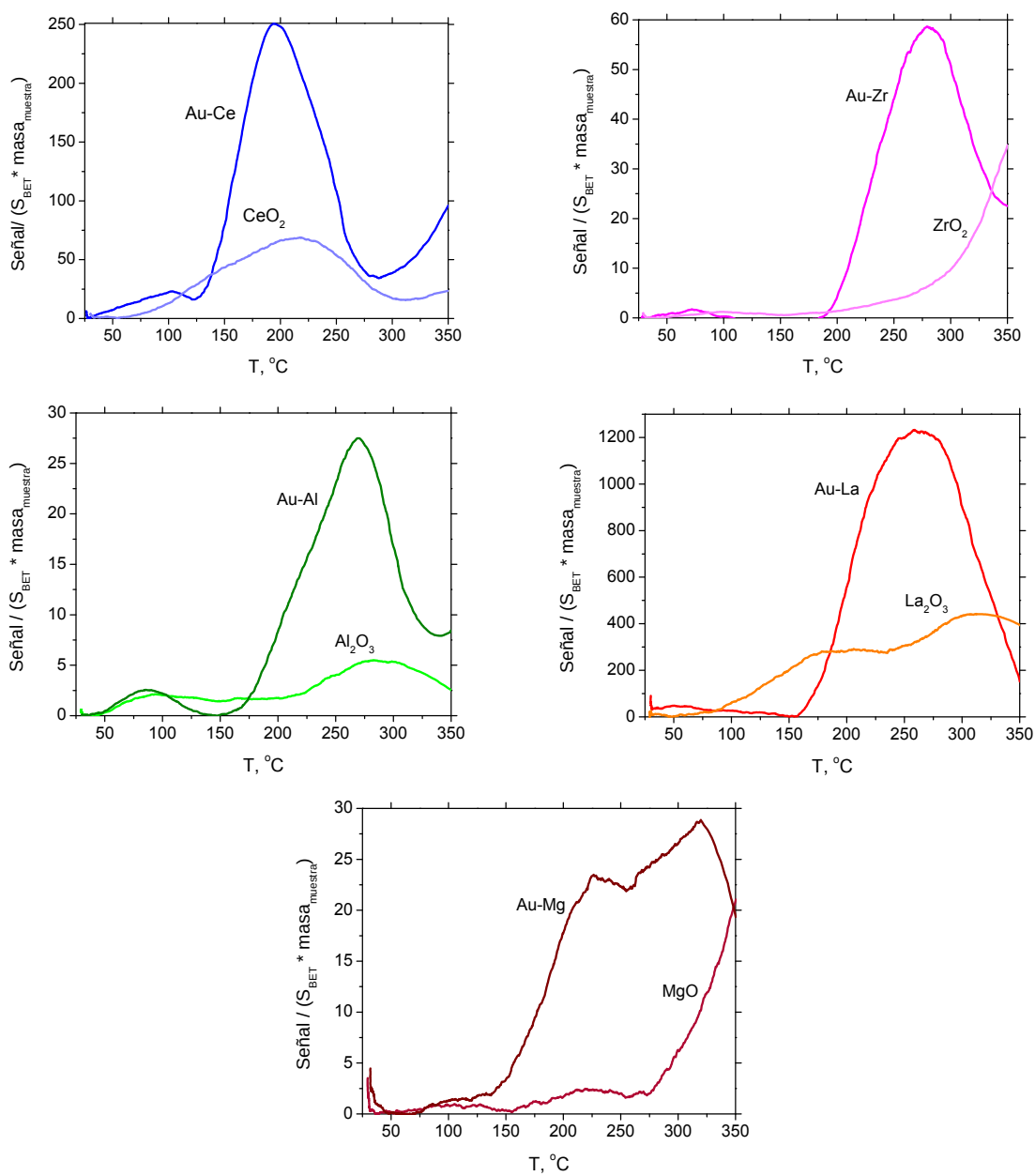


Figura 78. Perfiles de desorción de NO a temperatura programada sobre los catalizadores basados en óxidos individuales.

CAPÍTULO 5

Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de oro, por el método depósito-precipitación, soportados en óxidos comerciales (CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 y MgO). Para variar las propiedades catalíticas se usaron óxidos con diferente naturaleza química: óxidos con propiedades ácidas (Al_2O_3 y ZrO_2), alcalinas (La_2O_3 y MgO) y facilidad para efectuar el ciclo reducción-oxidación (CeO_2).

En base al estudio de dichos catalizadores, se desarrollaron catalizadores de oro soportados sobre óxidos mixtos nanoestructurados de Ce-Al-O y Ce-Zr-Al-O, sintetizados por medio de la técnica Sol-Gel, usando precursores organometálicos, con elevada superficie específica y alta movilidad de oxígeno. Dichos soportes son óxidos con diferente contenido de especies de oxígeno activo para llevar a cabo el ciclo reducción-oxidación, logrando así un efecto sinérgico en las propiedades estructurales y electrónicas.

Para todos los catalizadores, se encontró que la formación de las NPs metálicas de oro se lleva a cabo en tres etapas. La primera etapa está relacionada con el crecimiento de los núcleos metálicos de oro dentro de las especies de hidróxido de oro; en la segunda etapa éste crecimiento está acompañado con la

aglomeración y formación de las NPs de oro dentro de las especies de hidróxido de oro y en la tercera etapa se tiene la aglomeración de las NPs de oro formadas sobre la superficie del soporte.

La superficie específica de los soportes no reducibles (ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO) afecta la formación de las NPs metálicas de oro: ésta formación es más rápida cuando la superficie específica es más grande. Por otro lado, debido a la elevada reducibilidad de la ceria, la formación de las partículas de oro sobre soportes que contienen óxido de cerio, está influenciada además por la interacción del oro con las vacancias del óxido de cerio, que resulta en una cinética diferente (hay una aceleración de la segunda etapa) en comparación con los otros soportes.

De acuerdo al análisis de las imágenes de TEM de los catalizadores calcinados, las NPs metálicas de oro se caracterizan con diámetros en el intervalo de 2.3 – 5.8 nm (a excepción de Au-Al SG). Estos valores dependieron del soporte y temperatura del tratamiento. Los diámetros de las NPs metálicas de oro obtenidos por la microscopía electrónica de transmisión, coinciden con los valores estimados mediante el análisis EXAFS sólo para los catalizadores soportados en los óxidos comerciales. De acuerdo a la técnica de EXAFS, los catalizadores soportados en óxidos nanoestructurados se caracterizan por la presencia de especies de oro sub-nanométricas, además de las NPs metálicas de oro encontradas por TEM. Se puede concluir que los óxidos nanoestructurados son más efectivos en la formación de especies de oro sub-nanométricas.

El análisis de los catalizadores soportados en óxidos nanoestructurados mediante XRD, TEM y EXAFS reveló que la introducción de la zirconia en el composito de Ce-Al-O provoca disminución tanto en el tamaño de cristal de la ceria, como en el tamaño de las partículas de oro. Este efecto depende del

contenido de zirconia y de ceria, así como de la relación entre ellos y se refleja en el incremento de la actividad catalítica para dichos catalizadores.

Durante el proceso de interacción de la mezcla compleja de reacción con los catalizadores de oro basados en óxidos comerciales, se encontró que la oxidación de CO procede a baja temperatura, mientras que la reducción de NO se lleva a cabo con propeno a temperaturas más altas. Los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos exhibieron mayor actividad catalítica en la reducción de NO, en comparación con aquellos soportados en óxidos individuales, incluso a baja temperatura ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), donde la reducción de NO se lleva a cabo principalmente por la acción de CO.

En oxidación de CO a temperatura ambiente, el orden de actividad para los catalizadores sobre óxidos comerciales es como sigue: $\text{Au-Ce} > \text{Au-Zr} > \text{Au-Al} = \text{Au-La} > \text{Au-Mg}$. A diferencia de los catalizadores sobre óxidos individuales, los catalizadores sobre óxidos mixtos manifestaron una actividad superior en esta reacción. El orden de actividad para los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos es: $\text{Au-Al}_{90}\text{Ce}_{10}\text{ SG} > \text{Au-Al}_{70}\text{Ce}_{30}\text{ SG} > \text{Au-Al}_{70}(\text{CeZr})_{30}\text{ SG} > \text{Au-Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}\text{ SG} > \text{Au-Al SG}$.

Se observó que la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre óxidos nanoestructurados es superior a la actividad catalítica que presentan los catalizadores soportados sobre óxidos comerciales y depende del contenido de ceria en el soporte. El orden de actividad en la oxidación de CO y reducción de NO que presentan estos catalizadores es el siguiente: $\text{Au-Al}_{70}(\text{CeZr})_{30}\text{ SG} > \text{Au-Al}_{70}\text{Ce}_{30}\text{ SG} > \text{Au-Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}\text{ SG} > \text{Au-Al}_{90}\text{Ce}_{10}\text{ SG} > \text{Au-Al SG}$ y $\text{Au-Al}_{90}(\text{CeZr})_{10}\text{ SG} > \text{Au-Al}_{90}\text{Ce}_{10}\text{ SG} > \text{Au-Al}_{70}\text{Ce}_{30}\text{ SG} > \text{Au-Al}_{70}\text{CeZr}_{30}\text{ SG} > \text{Au-Al SG}$.

5.2 Recomendaciones

En trabajos publicados previamente, se han estudiado catalizadores de oro en ciertas reacciones que son importantes para la protección del medio ambiente, como lo son la oxidación de CO y la reducción de NO. Sin embargo, dichas pruebas catalíticas se han llevado a cabo con mezclas de gases de reacción, las cuales contienen una cantidad limitada de componentes comunes en los gases de escape de los automóviles.

En este trabajo de tesis se estudió el desempeño de catalizadores de oro en una mezcla de reacción más compleja, que contenía NO, CO, C₃H₆ y oxígeno (éste último en exceso), de tal forma que se asemejara a una corriente de gases de escape real. Dicha mezcla de reacción se preparó por la combinación de los componentes individuales en un flujo continuo. Los catalizadores estudiados en este trabajo de tesis exhibieron buen desempeño catalítico en dicha mezcla de reacción.

Los gases de escape en los automóviles contienen además, otros componentes como partículas de carbón, óxidos de azufre y vapor de agua que pueden afectar a la eficacia de los catalizadores en la eliminación de los componentes que contaminan el medio ambiente.

Se recomienda estudiar los catalizadores desarrollados en este trabajo de tesis en un equipo más avanzado con flujo de gases de escape del motor de un automóvil, bajo condiciones de los diferentes regímenes de su funcionamiento.

Referencias

- [1] T. Ishida y M. Haruta, "Gold Catalysts: Towards Sustainable Chemistry", *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 38 (2007) 7154 – 7156.
- [2] G. A. Olah, "Beyond oil and gas: the methanol economy", *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 18 (2005) 2636 –2639.
- [3] A. Stanislaus, A. Marafi y M.S. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production", *Catal. Today* 153, 1-2 (2010) 1–68.
- [4] N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, C. Lancelot, M. Rebeilleau, C. Dupuy y J.P. Dath, "Genesis of new gas oil HDS catalysts: Study of their liquid phase sulfidation", *Catal. Today* 130, 1 (2008) 32–40.
- [5] V. La Parola, B. Dragoi, A. Ungureanu, E. Dumitriu y A.M. Venezia, "New HDS catalysts based on thiol functionalized mesoporous silica supports", *Appl. Catal. A* 386, 1-2 (2010) 43–50.
- [6] M.S. Fan, A. Z. Abdullah y S. Bhatia, "Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni–Co/MgO–ZrO₂: Preparation, characterization and activity studies", *Appl. Catal. B* 100 (2010) 365–377.
- [7] B.S. Barros, D.M.A. Melo, S. Libs, y A. Kiennemann, "CO₂ reforming of methane over La₂NiO₄/α-Al₂O₃ prepared by microwave assisted self-combustion method", *Appl. Catal. A* 378, 1 (2010) 69–75.
- [8] K.M. Kang, H.W. Kim, I.W. Shim y H.Y. Kwak, "Catalytic test of supported Ni catalysts with core/shell structure for dry reforming of methane", *Fuel Process. Technol.* 92, 6 (2011) 1236–1243.
- [9] M. H. Yuan, C.Y. Chang, J.L. Shie, C.C. Chang, J.H. Chen y W.T. Tsai, "Destruction of naphthalene via ozone-catalytic oxidation process over Pt/Al₂O₃ catalyst", *J. Hazard. Mater.* 175, 1-3 (2010) 809–815.
- [10] H.C. Wang, H.S. Liang y M. B. Chang, Wang, H.C., Liang, H.S. y Chang, M.B. "Chlorobenzene Oxidation Using Ozone over Iron Oxide and Manganese Oxide Catalysts", *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1781–1787.

-
- [11] M. Magureanu, D. Piroi, N.B. Mandache, V.I. Pârvulescu, V. Pârvulescu, B. Cojocaru, C. Cadigan, R. Richards, H. Daly y C. Hardacre, "In situ study of ozone and hybrid plasma Ag–Al catalysts for the oxidation of toluene: Evidence of the nature of the active sites", *Appl. Catal. B*, 104, 1-2 (2011) 84–90.
- [12] K. Pollmann, J. Raff, M. Merroun, K. Fahmy y S. Selenska-Pobell, "Metal binding by bacteria from uranium mining waste piles and its technological applications", *Biotechnol. Adv.* 24, 1 (2006) 58 – 68.
- [13] H. Seshadri, S. Chitra, K. Paramasivan y P.K. Sinha, "Photocatalytic degradation of liquid waste containing EDTA", *Desalination* 232 (2008) 139–144.
- [14] S. Goel, K.K. Pant y K.D.P. Nigam, "Extraction of nickel from spent catalyst using fresh and recovered EDTA", *J. Hazard Mater* 171, 1-3 (2009) 253–261.
- [15] Z. R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, I.Z. Ismagilov, V.A. Sazonov, V.N. Parmon, G.L. Elizarova, O.P. Pestunova, V.A. Shandakov, Yu.L. Zuev, V.N. Eryomin, N.V. Pestereva, F. Garin y H.J. Veringa, "Oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine over heterogeneous catalysts: Solution of environmental problems of production, storage and disposal of highly toxic rocket fuels", *Catal. Today* 75, 1-4 (2002) 277–285.
- [16] J. Boro, A.J. Thakur y D. Deka, "Solid oxide derived from waste shells of *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production", *Fuel Process Technol* 92 (2011) 2061–2067.
- [17] C. Oommen y S. R. Jain, "Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer", *J. Hazard Mater* A67 (1999) 253–281.
- [18] V. I. Pârvulescu, P. Grange y B. Delmon, "Catalytic removal of NO", *Catal. Today* 46, 4 (1998) 233-316.
- [19] O. Okada, T. Tabata, M. Kokitsu, H. Ohtsuka, L. M.F. Sabatino y G. Belluss, "Advanced catalyst for NO_x reduction using hydrocarbons from lean-burning gas engine", *Appl. Surf. Sci.* 121 - 122 (1997) 267 – 272.
- [20] J. A. Z. Pieterse, H. Top, F. Vollink, K. Hovin y R.W van den Brink, "Selective catalytic reduction of NO_x in real exhaust gas of gas engines using
-

-
- unburned gas: Catalyst deactivation and advances toward long-term stability”, *Chem. Eng. J.* 120, 1-2 (2006) 17–23.
- [21] J. H. Lee, S.J. Schmieg y S.H. Oh, “Improved NO_x reduction over the staged Ag/Al₂O₃ catalyst system”, *Appl. Catal. A* 342, 1-2 (2008) 78–86.
- [22] M. Kang, E.D. Park, J. M. Kim y J.E. Yie, “Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures”, *Appl. Catal. A* 327, 2 (2007) 261–269.
- [23] S. Roy, M. S. Hegde y G. Madras, “Catalysis for NO_x abatement”, *Appl. Energ.* 86, 11 (2009) 2283–2297.
- [24] T. Kreuzer, E. S. Lox, D. Lindner y J. Leyrer, “Advanced exhaust gas aftertreatment systems for gasoline and diesel fuelled vehicles”, *Catal. Today* 29 (1996) 17-27.
- [25] C. M. L. Scholz, V.R. Gangwal, J.H.B.J. Hoebink y J.C. Schouten, “NO_x storage/reduction over lean-burn automotive catalysts”, *Appl. Catal. B* 70, 1-4 (2007) 226–232.
- [26] M. Koebel, M. Elsener y M. Kleemann, “Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines”, *Catal. Today* 59, 3-4 (2000) 335–345.
- [27] K.C. Taylor, *Catalysis: Science and Technology*, Ed. J.R. Anderson y M. Boudart, “Automobile Catalytic Converters”, Springer-Verlag, Berlin, 1984, 5, 119-170.
- [28] R.J. Farrauto, R.M. Heck, “Catalytic converters: state of the art and perspectives”, *Catal. Today* 51, 3-4 (1999) 351-360.
- [29] R. Brunch, J.P. Breen y F.C. Meunier, “A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts”, *Appl. Catal. B* 39, 4 (2002) 283-303.
- [30] F. Fajardie, J.F. Tempere, J.M. Manoli, O. Touret, G. Blanchard, G. Djéda-Mariandassou, “Activity of Rh^{x+} Species in CO Oxidation and NO Reduction in a CO/NO/O₂ Stoichiometric Mixture over a Rh/CeO₂-ZrO₂Catalyst”, *J. Catal.* 179, 2 (1998) 469-476.
-

-
- [31] M. Haruta, "Gold as a Novel Catalyst in the 21st Century: Preparation, Working Mechanism and Applications" *Gold Bull.* 37/1–2, (2004) 27–36.
- [32] M. Haruta, "Size- and support-dependency in catalysis of gold", *Catal. Today* 36, 1 (1997) 153–166.
- [33] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos y A. Travlos, "Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts", *Catal. Today* 72, 1–2 (2002) 51–57.
- [34] S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister y P. Claus, "Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions", *Catal. Today* 72, 1–2 (2002) 63–78.
- [35] N. Lopez, T.V.W Janssens, B.S Clausen, Y Xu, M Mavrikakis, T Bligaard y J.K Nørskov, "On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation", *J. Catal.* 223, 1 (2004) 232–235.
- [36] S.H. Overbury, V. Schwartz, D. R. Mullins, W. Yan y S. Dai, "Evaluation of the Au size effect: CO oxidation catalyzed by Au/TiO₂", *J. Catal.* 241, 1 (2006) 56–65.
- [37] G. J. Hutchings y M. Haruta, "A golden age of catalysis: A perspective", *Appl. Catal. A- Gen* 291, 1–2 (2005) 2–5.
- [38] S. Y. Lai, Y. Qiu y S. Wang, "Effects of the structure of ceria on the activity of gold/ceria catalysts for the oxidation of carbon monoxide and benzene", *J. Catal.* 237, 2 (2006) 303–313.
- [39] J. Hua, Q. Zheng, Y. Zheng, K. Wei, y X. Lin, "Influence of modifying additives on the catalytic activity and stability of Au/Fe₂O₃–MO_x catalysts for the WGS reaction", *Catal. Lett.* 102, 1–2 (2005) 99–108.
- [40] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, M. Kohyama y M. Haruta, "Analytical TEM observation of Au nano-particles on cerium oxide", *Catal. Today* 117, 1–3 (2006) 62–68.
-

-
- [41] B. E. Salisbury, W.T Wallace y R.L Whetten, "Low-temperature activation of molecular oxygen by gold clusters: a stoichiometric process correlated to electron affinity", *Chem. Phys.* 262, 1 131-141.
- [42] P. Concepción, S. Carrettin, A. Corma, "Stabilization of cationic gold species on Au/CeO₂ catalysts under working conditions", *Appl. Catal. A-Gen* 307, 1 (2006) 42–45.
- [43] Z. Hao, L. An, H. Wang y T. Hu, "Mechanism of gold activation in supported, gold catalysts for CO oxidation", *React. Kinet. Catal. L.* 70, 1 (2000) 153 -160.
- [44] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano y N. Yamada, "Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C", *Chem. Lett.* 2 (1987) 405-408.
- [45] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, y S. Iijima, "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide" *J. Catal.* 115, 2 (1989) 301-309.
- [46] A. Ueda y M. Haruta, "Nitric Oxide Reduction with Hydrogen, Carbon Monoxide, and Hydrocarbons over Gold Catalysts", *Gold Bull.* 32, 1 (1999) 3-9.
- [47] M. C. Kung, J.H. Lee, J. Brooks y H.H. Kung, "A Lean NO_x Reduction over Au/ γ -Al₂O₃", *Prepr. Pap-Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 40 (1995) 1073.
- [48] M. A. P. Dekkers, M.J. Lippits y B.E. Nieuwenhuys, "Supported gold/MO_x catalysts for NO/H₂ and CO/O₂ reactions", *Catal. Today* 54, 4 (1999) 381-390.
- [49] K. C. Taylor, "Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems", *Catal. Rev.* 35, 4 (1993) 457-481.
- [50] T. P. Kobylinsky y B.W. Taylor, "The catalytic chemistry of nitric oxide: II. Reduction of nitric oxide over noble metal catalysts", *J. Catal.* 33, 3 (1974) 376-384.
-

-
- [51] H. Murakami y Y. Fujitani, "Nitric oxide reduction by carbon monoxide over noble-metal catalysts under cycled feedstreams", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25, 3 (1986) 414-419.
- [52] H. Shinjoh, H. Murakami y Y. Fujitani, "Periodic Operation Effects on Automotive Noble Metal Catalysts — Reaction Analysis of Binary Gas Systems", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 30, (1987) 187-197.
- [53] K. C. Taylor y J. C. Schlatter, "Selective reduction of nitric oxide over noble metals", *J. Catal.* 63, 1 (1980) 53-71.
- [54] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma y T. Kobayashi, "Two conversion maxima at 373 and 573 K in the reduction of nitrogen monoxide with hydrogen over Pd/TiO₂ catalyst", *Catal. Today*, 45, 1-4 (1998) 135-138.
- [55] M. Haruta, T. Takase, T. Kobayashi y S. Tsubota, en 'Catalytic Science and Technology', ed. S. Yoshida, N. Takezawa y T. Ono, Kodansha, Tokyo, 1991, 1, 331.
- [56] D.A.H. Cunningham, T. Kobayashi, N. Kamijo y M. Haruta, "Influence of dry operating conditions: observation of oscillations and low temperature CO oxidation over Co₃O₄ and Au/Co₃O₄ catalysts", *Catal. Lett.* 25, 3-4 (1994) 257-264.
- [57] T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, T. Nakayama, T. Yasumatsu y H. Sakane, en 'Catalyst Deactivation 1994 (Studies in Surface Science and Catalysis)', ed. B. Delmon and G. F. Froment, Elsevier, Amsterdam (1994) 88, 409.
- [58] Y. Li y J. N. Armor, "Selective Catalytic Reduction of NO with Methane on Gallium Catalysts", *J. Catal.* 145, 1 (1994), 1-9.
- [59] T. Miyadera, "Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds", *Appl. Catal. B-Environ.* 2, 2-3 (1993) 199-205.
- [60] H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, *Chem. Lett.* 992, 2235.
- [61] J. N. Armor, "Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen: A review", *Catal. Today*, 26, 2 (1995) 147-158.
-

-
- [62] A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno y H. Ohuchi, "Performance of platinum-group metal catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons", *Appl. Catal. B-Environ.* 2, 1 (1993) 71-80.
- [63] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet y B. Delmon, "Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Co_3O_4 ", *J. Catal.* 144, 1 (1993) 175-192.
- [64] A. Ueda, T. Ohshima y M. Haruta, "Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides", *Appl. Catal. B-Environ* 12, 2-3 (1997) 81-93.
- [65] L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, R. Nedyalkova, A. M. Venezia, D. Andreeva, "NO reduction by CO over gold based on ceria, doped by rare earth metals", *Catal. Today* 139, 3 (2008) 168-173.
- [66] Pérez G. "Estudio de catalizadores $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{)O}_2$ preparados por el método sol-gel para la oxidación de CO", Tesis de doctorado, CICESE 2006.
- [67] G. C. Bond y D. T. Thompson, "Catalysis by Gold", *Catal. Rev.* 41, 3-4 (1999) 319-388.
- [68] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry y C. Louis, "Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO_2 ", *J. Phys. Chem. B*, 106, 31 (2002) 7634-7642.
- [69] M. P., Kapoor, A. Raj y Y. Matsumura, "Methanol decomposition over palladium supported mesoporous $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides", *Micropor. Mesopor. Mat.* 44-45 (2001) 565-572.
- [70] S. Brunauer, P.H. Emmett, y E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Jour. Am. Chem. Soc.*, 60, (1938), 309-319.
- [71] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Perez Omil y J.M. Pintado, "Some recent results on metal/support interaction effects in NM/ CeO_2 (NM: noble metal) catalysts", *Catal. Today* 50, 2 (1999) 175-206.
- [72] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, A. Duan y G. Jiang, "The catalysts of three-dimensionally ordered macroporous $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ -supported gold nanoparticles
-

-
- for soot combustion: The metal–support interaction”, *J. Catal.* 287 (2012) 13-29.
- [73] J. van de Loosdrecht, A. M. van der Kraan, A. J. van Dillen, and J. W. Geus, “Metal–Support Interaction: Titania-Supported and Silica-Supported Nickel Catalysts”, *Journal of Catalysis* 170, 217-226 (1997).
- [74] C. Suryanarayana y M. G. Norton, “X-Ray Diffraction. A practical Approach”, Plenum Press, 1era Edición, New York, 1998, pp 271.
- [75] A. Escobedo, E. Sánchez y U. Pal, *Revista Mexicana de Física* 53 (2007) 18–22.
- [76] S.L. Fleger, J.W. Heckman y K.L. Klomparens, “Scanning and Transmission Electron Microscopy. An Introduction”, Oxford University Press, Inc. 1ra Edición, New York, pp. 225.
- [77] D.I. Kochubey, “EXAFS Spectroscopy of Catalysts”, Nauka, Novosibirsk, 1992.
- [78] K.V. Klementiev, VIPER freeware: [/www.desy.de/~klmnS](http://www.desy.de/~klmnS).
- [79] N. Binsted y J. Campbell, y col., EXCURV92, Daresb. Laboratory, UK.
- [80] B.K. Teo y D.C. Joy, “EXAFS Spectroscopy Techniques and Applications”, Plenum Press, New York y London, pp 275.
- [81] G. Pérez, y col., “Caracterización de la porosidad de catalizadores ($\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$)”, *Revista Latinoamericana el ambiente y las ciencias*, 2, 1 (2011) 61-75.
- [82] H. Tiznado, S. Fuentes y S. F. Zaera, “Infrared study of CO adsorbed on $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Effect of zirconia added by impregnation”, *Langmuir* 20, 24 (2004) 10490-10497.
- [83] E. Vargas, “Estructura y Reactividad de Compuestos de la Forma $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ {Donde M = Ru, In e Ir}, Aplicables en la Eliminación de Contaminantes Atmosféricos”, Tesis de Maestría, UMSNH, 2007.
- [84] JCPDS-ICDD. International Centre for Diffraction Data (2000).
-

-
- [85] M. A. Centeno, K. Hadjiivanov, Tz. Venkov, Hr. Klimev y J.A. Odriozola, "Comparative Study of $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Au}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts" *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 142–149.
- [86] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, J.W. Sobczak, G. Avdeev y T. Tabakova, "Nanosized gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for WGS reaction: Influence of the preparation method", *Appl. Catal. A: Gen.* 333, 2 (2007) 153–160.
- [87] L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, A.M. Venezia y D. Andreeva, "Gold catalysts supported on CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ for NO_x reduction by CO", *Appl. Catal. B: Environ.* 65, 1-2 (2006) 101–109.
- [88] A.P. Ferreira, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, S. Damyanova y J.M.C. Bueno, "Effect of the CeO_2 content on the surface and structural properties of $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxides prepared by sol-gel method", *Appl. Catal. A: Gen.* 388, 1-2 (2010) 45–56.
- [89] M.A. Centeno, C. Portales, I. Carrizosa y J.A. Odriozola, "Gold supported $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for CO oxidation: influence of the ceria phase", *Catal. Lett.* 102, 3-4 (2005) 289–297.
- [90] P. Y. Yu y M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors, Physics and materials properties", Springer Editorial, Germany, pp. 617.
- [91] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, "Solid State Physics", Brooks/Cole Editorial, USA, pp. 826.
- [92] G. R. Rao y H. R. Sahu, "XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions synthesized by combustion method", *Proc. Indian Acad. (Chem. Sci.)* 113, 5-6 (2001) 651-658.
- [93] A. Corma, P. Atienzar, H. Garcia, J.-Y. Chane-Ching, "Hierarchically mesostructured doped CeO_2 with potential for solar-cell use", *Nature Mater.* 3 (2004) 394–397.
- [94] T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, T. Sakata y H. Mori, "Characterization of Cerium(IV) Oxide Ultrafine Particles Prepared Using Reversed Micelles", *Chem. Mater.* 9, 10 (1997) 2197–2204.
-

-
- [95] Y.-W. Zhang, R. Si, Ch.-Sh. Liao, C.-H. Yan, C. -X. Xiao y Y. Kou "Facile Alcohothermal Synthesis, Size-Dependent Ultraviolet Absorption, and Enhanced CO Conversion Activity of Ceria Nanocrystals", *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10159–10167.
- [96] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, "A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support", *Appl. Catal. A: Gen.* 267, 1-2 (2004) 191–201.
- [97] M. Uno, A. Kosuga, M. Okui, K. Horisaka, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, "Photoelectrochemical study of lanthanide zirconium oxides, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (La, Ce, Nd and Sm)", *J. Alloy. Compd.* 420, 1-2 (2006) 291-297.
- [98] K. Sayama, H. Arakawa. "Effect of Na_2CO_3 addition on photocatalytic decomposition of liquid water over various semiconductor catalysis". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 77, 2-3 (1994) 243-247.
- [99] K. Sayama, H. Arakawa, "Effect of carbonate addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over a ZrO_2 catalyst", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 94, 1 (1996) 67-76.
- [100] G. Perez, S. Fuentes, V. Petranovskii y A. Simakov, " $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$ catalysts: effect of the sol-gel support composition", *Catal. Lett.* 110, 1-2 (2006) 53–60.
- [101] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. Leitenburg, G. Dolcetti y J.T. Kiss, "Nanophase Fluorite-Structured $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling", *J. Catal.* 169, 2 (1997) 490-502.
- [102] S. T. Aruna y K. C. Patil, "Combustion synthesis and properties of nanostructured ceria-zirconia solid solutions", *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 955-964.
- [103] N. Sergent, J. Lamonier y A. Aboukaïs, "Electron Paramagnetic Resonance in Combination with the Thermal Analysis, X-ray Diffraction, and Raman Spectroscopy to Follow the Structural Properties of $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ Solid Systems and Precursors", *Chem. Mater.* 12 (2000) 3830-3835.
-

-
- [104] G. R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, R. di Monte y M. Graziani, "NO decomposition over partially reduced metallized $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions" *Cat. Lett.* 24, 1-2 (1994) 107-112.
- [105] P. Fornasiero, R. Dimonte, G.R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli y M. Graziani, "Rh-Loaded $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties", *J. Catal.* 151, 1 (1994) 168-177.
- [106] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero y M. Graziani, "Modification of the redox behaviour of CeO_2 induced by structural doping with ZrO_2 ", *J. Catal.* 164, 1 (1996) 173-183.
- [107] A. Trovarelli A, "Catalytic Properties of Ceria and CeO_2 -Containing Materials", *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38, 4 (1996) 439-520.
- [108] G. R. Rao, P. Fornasiero, J. Kašpar, S. Meriani, R. Di Monte y M. Graziani, "NO decomposition over partially reduced metallized CeO_2 containing catalysts", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 96 (1995) 631-643.
- [109] P. Fornasiero, G. R. Rao, J. Kašpar, F. L'Erario y M. Graziani, "Reduction of NO by CO over Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Catalysts: Evidence for a Support-Promoted Catalytic Activity", *J. Catal.* 175, 2 (1998) 269-279.
- [110] A. Trovarelli, "Catalysis by ceria and related materials", Imperial College Press, London 2002, pp. 508.
- [111] T. Salama, T. Shido, R. Ohnishi y M.J. Ichikawa, EXAFS/XANES, XRD, and UV-Vis Characterization of Intrazeolitic Gold(I) Prepared by Monolayer Dispersion of AuCl_3 inside Na-Y Zeolite "", *J. Phys Chem.* 100 (1996) 3688-3694.
- [112] V. W.-W. Yam, C.-L. Chan, C.-K. Li y K.M.-C. Wong, "Molecular design of luminescent dinuclear gold(I) thiolate complexes: from fundamentals to chemosensing", *Coord. Chem. Rev.* 216-217 (2001) 173-194.
- [113] E. Smolentseva, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, A. Simakov, M. Avalos, M. Farias, J.A. Diaz, V. Gurin y A. Tompos, "Influence of Fe Introduction
-

-
- Method on Gold State in NaY Zeolite”, *Int. J. Mod. Phys.* 19, 15-17 (2005) 2496–2501.
- [114] W. Chen, J. Zhang, W. Cai, “Sonochemical preparation of Au, Ag, Pd/SiO₂ mesoporous nanocomposites”, *Scr. Mater.* 48, 8 (2003) 1061–1066.
- [115] I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Simakov, V. Gurin, A. Pestryakov, M. Avalos y M. Farias, “Structure and electronic states of gold species in mordenites”, *Chem. Phys.* 338, 1 (2007) 23–32.
- [116] V. V. Kiventsov, I. L. Simakova, A. Simakov, E. Smolentseva, F. Castillon, M. Estrada, E. Vargas, D.P. Ivanov, B.N. Novgorodov, D.I. Kochubey y S. Fuentes, “XAFS study of a Au/Al₂O₃ catalytic nanosystem doped by Ce and Ce–Zr oxides”, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* 603, 1-2 (2009) 185-187.
- [117] A. V. Simakov, V. V. Kriventsov, I. L. Simakova, E. Smolentseva, F. Castillon, M. Estrada, E. Vargas, E. P. Yakimchuck, D. P. Ivanov, D. G. Aksenov, D. V. Andreev, B. N. Novgorodov, D. I. Kochubey y S. Fuentes, “The effect of supports (Al₂O₃, Al₂O₃-CeO₂ and Al₂O₃-CeZrO₂) on the nature of gold-species in supported gold catalysts”, *J. Surf. Invest. X-Ray Synchrotron Neutron Tech.* 4, 4 (2010) 630-635.
- [118] R. Zanella, L. Delannoy y C. Louis, “Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea”, *Appl. Catal. A* 291, 1-2 (2005) 62-72.
- [119] O. V. Komova, A. V. Simakov, G. A. Kovalenko, N. A. Rudina, T. V. Chuenko, N. A. Kulikovskaya, “Formation of a nickel catalyst on the surface of aluminosilicate supports for the synthesis of catalytic fibrous carbon”, *J. Kinet. Catal.* 48, 6 (2007) 803–811.
- [120] J. M. C. Soares y M. Bowker, “Low temperature CO oxidation on supported and unsupported gold compounds”, *Appl. Catal. A: Gen.* 291, 1-2 (2005) 136–144.
- [121] J. F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Perkin-Elment/Corporation Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1992, pp. 179.
-

-
- [122] A. M. Visco, F. Neri, G. Neri, A. Donato, C. Milone, y S. Galvagno, "X-ray photoelectron spectroscopy of Au/Fe₂O₃ catalysts", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 11 (1999) 2869–2873.
- [123] F.-W. Chang, H.-Y. Yu, L.S. Roselin, H.-C. Yang y T.-C. Ou, "Hydrogen production by partial oxidation of methanol over gold catalysts supported on TiO₂-MO_x (M = Fe, Co, Zn) composite oxides", *Appl. Catal. A: Gen.* 302, 2 (2006) 157–167.
- [124] A. Corma, H. Garcia, "Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions", *Chem. Soc. Rev.* 37, 9 (2008) 2096–2126.
- [125] M. Haruta, "Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides", *Cattech* 6, 3, (2002) 102-115
- [126] H. Yoshida, S. Nonoyama, Y. Yazawa y T. Hattori, "Quantitative determination of platinum oxidation state by XANES analysis", *Phys. Scr.* T115 (2005) 813.
- [127] N. Weiher, E. Bus, L. Delannoy, C. Louis, D.E. Ramaker, J.T. Miller, J.A. van Bokhoven, "Structure and oxidation state of gold on different supports under various CO oxidation conditions", *J.Catal.* 240, 2 (2002)100-107.
- [128] Base de datos ICSD, código 64701 para el Au⁰.
- [129] Base de datos ICSD, código 8014 para el Au₂O₃.
- [130] Base de datos ICSD, código 64701 para el AuAlO₂.
- [131] R. E. Benfield, "Mean coordination numbers and the non-metal–metal transition in clusters", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 8 (1992) 1107-1110.
- [132] A. I. Frenkel, C. W. Hills y R. G. Nuzzo, "A View from the Inside: Complexity in the Atomic Scale Ordering of Supported Metal Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B* 105, 51 (2001) 12689-12703.
- [133] E. Smolentseva, A. Simakov, S. Beloshapkin, M. Estrada, E. Vargas, V. Sobolev, R. Kenzhin, S. Fuentes, "Gold catalysts supported on nanostructured Ce–Al–O mixed oxides prepared by organic sol–gel", *Appl. Catal. B. Env.* 115-116 (2012) 117-128.
-

-
- [134] V. Aguilar-Guerrero y B.C. Gates, "Kinetics of CO oxidation catalyzed by highly dispersed CeO₂-supported gold", *J. Catal.* 260, 2 (2008) 351-357.
- [135] S. Carretin, P. Concepcion, A. Corma, J.M.L. Nieto, V.F. Puentes, "Nanocrystalline CeO₂ Increases the Activity of Au for CO Oxidation by Two Orders of Magnitude", *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 19 (2004) 2538-2540.
- [136] Y. C. Hong, K. -Q. Sun, K. -H. Han, G. Liu, B. -Q. Xu, "Comparison of catalytic combustion of carbon monoxide and formaldehyde over Au/ZrO₂ catalysts", *Catal. Today* 158, 3-4 (2010) 415-422.
- [137] M. Mihaylov, E. Ivanova, Y. Hao, K. Hadjiivanov, B. Gates, H. Knözinger, "Oxidation by CO₂ of Au⁰ species on La₂O₃-supported gold clusters", *Chem. Commun.* 2 (2008) 175-177.
- [138] C. Fierro-Gonzalez, V.A. Bhirud, B.C. Gates, "A highly active catalyst for CO oxidation at 298 K: mononuclear AuIII complexes anchored to La₂O₃ nanoparticles", *Chem. Commun.* 42 (2005) 5275-5277.
- [139] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, "Total Oxidation of Carbon-Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: II. Catalyst Characterization and Reaction-Kinetics", *J. Catal.* 153, 2 (1995) 317-332.
- [140] A. Simakov, I. Tuzovskaya, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, V. Gurin, M. Avalos y M.H. Farias, "On the nature of active gold species in zeolites in CO oxidation", *Appl. Catal. A Gen.* 331 (2007) 121-128.
- [141] P. Miquel, P. Granger, N. Jagtap, S. Umbarkar, M. Dongare y C. Dujardin, "NO reduction under diesel exhaust conditions over Au/Al₂O₃ prepared by deposition-precipitation method", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 322 (2010) 90-97.
- [142] M. Kantcheva, O. Samarskaya, L. Ilieva, G. Pantaleo, A. M. Venezia y D. Andreeva, "In situ FT-IR investigation of the reduction of NO with CO over Au/CeO₂-Al₂O₃ catalyst in the presence and absence of H₂", *Appl. Catal. B* 88, 1-2 (2009) 113-126.
-

Apéndice

Apéndice A

Fichas de difracción de rayos X de la base de datos JCPDS utilizadas en este trabajo.

Ficha No. 34-0394 del Óxido de cerio (CeO_2)

Ficha No. 37-1484 del Óxido de zirconio (ZrO_2)

Ficha No. 04-0880 del Óxido de aluminio (Al_2O_3)

Ficha No. 74-1144 del Óxido de lantano (La_2O_3)

Ficha No. 45-0946 del Óxido de magnesio (MgO)

Zirconium Oxide

Baddeleyite, syn

Rad.: CuK α λ : 1.540598 Filter: Graph Mon d-sp: Diff.

Cut off: 17.° Int.: Diffract I/100: 2.6

Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 275 (1981)

Svs.: Monoclinic S.G.: P2₁/a (14)

a: 5.3129(4) b: 5.2125(4) c: 5.1471(5) A: 1.0193 C: 0.9875

c: f: 99.218(8) γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid

Dx: 5.817 Dm: SS/POM: λ 30 = 111.0073 , 37)

Color: Colorless

Peak height intensity. The mean temperature of the collection was 25.1 °C. Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 15 °C for 48 hours. CAS #: 1314-23-4. Spectrographic analysis showed that sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti. Pattern reviewed by Holzner, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, N.D., USA, (ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections indicated by brackets) were observed. $\sigma(I_{\text{obs}}) = \pm 0.01$. There are a number of polymorphic forms of ZrO₂ stable at different temperatures and pressures. The structure of ZrO₂ (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2). O₂ Zr type. Also called: zirconium dioxide, Baddeleyite, syn. zirkite, zirconia, ZrO₂ Silve fluorophlogopite used as an internal standard. PSC: mp12, replace 13-307 and 36-420 and validated by calculated data 24-1165. See ICSD 18190 (PDF 72-1669); 15983 (PDF 72-597); 26488 (PDF 74-815); See ICSD 60903 (PDF 78-50). Mwt. 123.22 Volume[CD]: 140.70.



2 θ	nt	h	k	l	2 θ	nt	h	k	l
17.419	3	0	0	1	65.698	6	0	2	3
24.047	14	1	1	0	65.882	4	1	3	2
24.440	10	0	1	1	68.910	1	2	3	1
28.174	100	1	1	1	69.618	<1	3	2	1
31.467	68	1	1	1	70.188	<1	3	2	2
34.159	21	2	0	0	71.069	2	2	2	3
34.382	11	0	2	0	71.298	4	4	0	1
35.308	13	0	0	2	71.948	1	4	0	0
35.899	2	2	0	1	72.102	1	2	3	2
38.395	1	2	1	0	72.448	<1	0	4	0
38.540	4	1	2	0	72.640	<1	3	1	2
39.410	<1	0	1	2	73.578	<1	3	1	3
39.989	<1	2	1	1	74.680	2	0	0	4
40.724	12	1	1	2	75.044	4	1	4	0
41.149	5	2	0	1	76.408	1	1	1	4
41.373	5	1	2	1	77.390	<1	3	3	0
44.825	7	2	1	1	78.076	<1	4	0	1
45.521	6	2	0	2	78.864	1	0	3	3
48.948	2	2	1	2					
49.265	18	2	2	0					
50.115	22	0	2	2					
50.558	13	2	2	1					
51.192	5	1	2	2					
54.103	11	0	0	3					
54.678	<1	2	2	1					
55.269	11	1	2	2					
55.399	11	3	1	0					
55.569	9	3	1	1					
55.881	6	0	3	1					
57.166	7	1	1	3					
57.860	4	1	3	1					
58.266	3	2	2	2					
59.773	8	1	3	1					
60.053	7	2	0	3					
61.365	5	3	1	1					
61.982	5	3	1	2					
62.836	8	1	1	3					
64.077	1	3	2	0					
64.248	2	2	3	0					
64.964	<1	0	3	2					
65.382	2	2	3	1					

Wavelength= 1.54056									
04-0880									
α -Al2O3									
Aluminum Oxide									
Rad.: CuK α	λ : 1.5418	Filter:	B	d-sp: 114.6					
Cut off:	Int.:	I/Icor.:							
Ref: Stumpf et al., Ind. Eng. Chem., 42, 1398 (1950)									
Svs.: Cubic									
a: 7.95	b:	c:	A:	C:					
c:	f:	g:	Z: 10	mp:					
Ref: Ibid									
Dx: 3.370	Dm:	SS/POW: ϵ = { 0.222 , 28 }							
CAS #: 1344-28-1 α alumina trihydrate heated 1 hour at 80 in moving dry air, d and I values revised by Stumpf in 1960, use corundum as standard. All reflections are diffuse. Also cal alumina.PSC: cP50. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 502.46.									

e-La2O

Lanthanum Oxide

Rad.: CuK α	λ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated	2 θ	nt	h	k	l	2 θ	nt	h	k	l
Cut off: 17'	Int.: Calculate	I/Corr.: 8.21		14.461	76	0	0	1	85.526	23	3	0	0
Ref.: Calculated from ICSD using POWD-12++ (198				26.161	183	1	0	0	87.344	1	0	3	1
Ref.: Zachariasen, W.H., Z. Phys. Chem. (Leipzig), 123, 13 (1926)				29.159	156	0	0	2					
				30.017	999*	0	1	1					
				39.572	177	0	1	2					
				44.369	2	0	0	3					
				46.158	153	1	1	0					
				48.625	5	1	1	1					
				52.236	165	1	0	3					
				53.627	30	2	0	0					
				55.532	196	1	1	2					
				56.045	129	0	2	1					
				60.457	28	0	0	4					
				62.387	23	2	0	2					
				65.950	1	1	1	3					
				67.006	18	0	1	4					
				72.237	50	2	0	3					
				73.567	19	2	1	0					
				75.450	85	2	1	1					
				77.999	1	0	0	5					
				79.296	44	1	1	4					
				81.015	19	1	2	2					
				83.945	29	0	1	5					
				85.222	11	2	0	4					

Peak height intensity, La2 O3 type, PSC: h²f5, Calc. dens unusual but tolerable. No R value given. At least one T_F miss!

Mwt: 325.81. Volume[CD]: 81.86.



45-0946				Wavelength= 1.54056 *									
MgO													
Magnesium Oxide													
Periclase, svl													
Rad.: CuKα1	λ: 1.540598	Filter: Ge Mon	d-sp: Diff.										
Cut off:	Int.: Diffract	I/I _{cor.} : 1.0											
Ref: Kern, A., Doetzer, R., Eysel, W., Mineralogisch-Petrographisches Inst., Univ. Heidelberg Germany, ICDD Grant-In-Aid, (199													
Sys.: Cubic				S.G.: Fm $\bar{3}m$ (225)									
a: 4.2112	b:	c:	A:	C:									
c:	f:	γ:	Z: 4	mp:									
Ref: Ibid													
Dx: 3.565	Dm: 3.560	SS/POW: 1	10 = 101(0099 , 10)										
Color: Colorless													
Integrated intensities: MgO (Heraeus, 99.99 %) annealed open Au crucible at 800 C for 1 week. Validated by calculi pattern 43-1022, CI Na type, Halite Group, oxide Subgroi Silicon used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 4- Mwt: 40.30. Volume[CD]: 74.68.													

Color: Colorless
Integrated intensities, MgO (Heraeus, 99.99 %) annealed open Au crucible at 800 C for 1 week. Validated by calculi pattern 43-1022, Cl Na type Halite Group, oxide Subgro Silicon used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 4-Mwt: 40.30. Volume[CD]: 74.68.



2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.
PCPDFWIN v. 2

Apéndice B

Artículos publicados relacionados con este trabajo de Tesis.

- B1. V.V. Kriventsov, I.L. Simakova, A. Simakov, E. Smolentseva, F. Castillon, M. Estrada, **E. Vargas**, D.P. Ivanov, B.N. Novgorodov, D.I. Kochubey, S. Fuentes, "XAFS study of a Au/Al₂O₃ catalytic nanosystem doped by Ce and Ce-Zr oxides", NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION A-ACCELERATORS SPECTROMETERS DETECTORS AND ASSOCIATED EQUIPMENT, 603, 1-2, pp. 185-187. DOI: 10.1016/j.nima.2009.03.004, Mayo, 2009.
- B2. A. V. Simakov, V.V. Kriventsov, I. L. Simakova, E. V. Smolentseva, F. Castillon, M. Estrada, **E. Vargas**, E. P. Yakimchuk, D. P. Ivanov, D. G.Aksenov, D. V. Andreev, B. N. Novgorodov, D. I. Kochubey, S. Fuentes, "The effect of supports (Al₂O₃, Al₂O₃-CeO₂ and Al₂O₃-CeZrO₂) on the nature of gold-species in supported gold catalysts", JOURNAL OF SURFACE INVESTIGATION-X-RAY SYNCHROTRON AND NEUTRON TECHNIQUES, 4, 4, pp. 630-635. DOI: 10.1134/S1027451010040154, Agosto, 2010.
- B3. Elena Smolentseva, Bright T. Kusema, Sergey Beloshapkin, Miguel Estrada, **Eunice Vargas**, Dmitry Yu. Murzin, Felipe Castillon, Sergio Fuentes, Andrey Simakov, "Selective oxidation of arabinose to arabinonic acid over Pd-Au catalysts supported on alumina and ceria", APPLIED CATALYSIS A-GENERAL, 392, 1-2, pp. 69-79. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.10.021, Enero, 2011.
- B4. Elena Smolentseva, Andrey Simakov, Sergey Beloshapkin, Miguel Estrada, **Eunice Vargas**, Vladimir Sobolev, Roman Kenzhin, Sergio Fuentes; "Gold catalysts supported on nanostructured Ce-Al-O mixed oxides prepared by organic sol-gel", APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL, 115, pp. 117-128. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.12.010, Enero, 2012.



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nima

XAFS study of a Au/Al₂O₃ catalytic nanosystem doped by Ce and Ce–Zr oxides

V.V. Kriventsov^a, I.L. Simakova^{a,*}, A. Simakov^b, E. Smolentseva^b, F. Castillon^b, M. Estrada^c, E. Vargas^d, E.P. Yakimchuk^a, D.P. Ivanov^a, D.G. Aksenov^a, D.V. Andreev^a, B.N. Novgorodov^a, D.I. Kochubey^a, S. Fuentes^b

^a Borekov Institute of Catalysis, Pr. Ak. Lavrentyeva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

^b Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Ensenada, BC, Mexico

^c Posgrado en Física de Materiales, CICESE, Ensenada, BC, Mexico

^d Posgrado en Ciencia e Ingeniería, Área Nanotecnología, UABC, Ensenada, BC, México

ARTICLE INFO

Available online 9 March 2009

Keywords:

EXAFS

Nanoparticle

Gold catalytic system

Local structure

XANES

XRD

XPS

ABSTRACT

This work is devoted to a structural study of the finely dispersed nanosized gold species supported on nanosized mixed oxides prepared by the sol–gel method. An analysis of the XANES (Au-L₃) spectra has revealed mainly Au³⁺ cations located on the oxide matrix surface in distorted octahedral coordination for the catalysts reduced at 150 °C. For the catalysts reduced at 300 °C, a highly distorted metallic gold species has been mainly found, within the method limitation. The synthesized catalysts have also been characterized by transmission electron microscopy (TEM), BET, X-ray diffraction (XRD) and XPS.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

While gold has been demonstrated to be chemically most inactive among noble metals due to its electronic configuration, matrix-trapped finely dispersed gold species are known to be highly catalytically active in some industrially important reactions [1]. Thus gold is a potential catalyst for selective isomerization of linoleic acid, a side stream from chemical pulping to conjugated linoleic acids that are health-promoting agents in food and pharmaceuticals having anticarcinogenic and antioxidative properties [2]. This work is devoted to a detailed structural analysis of the nanosized gold species supported on nanosized mixed oxides. Reliable analysis of the nature of gold species is quite important to design new effective gold-based catalysts for different applications.

2. Experiment

Supports based on nanocrystalline pure alumina, alumina doped by ceria (30%) and alumina doped by CeZrO₂ (30%) have been prepared by the sol–gel technique using organic precursors as in [3]. Gold (3 wt%) catalysts were prepared by the deposition–precipitation technique using urea and HAuCl₄ as a gold precursor according to [4]. Before study, freshly prepared samples

were dried at room temperature for 24 h. Then two portions of samples were reduced in H₂ flow with temperature increase (20 °C/min) up to 150 and 300 °C, respectively.

The XPS spectra of the prepared samples were obtained with the photoelectron spectrometer Riber-Cameka Mac-3 using AlK_α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV). The energy scale of the spectrometer was previously calibrated using the reference binding energy of Cu 2p_{3/2} at 932.7 eV and Ag 3d_{5/2} at 368.3 eV. The changes in peak energies associated with surface electron charging were monitored following the 284.5 eV C 1s XPS peak. X-ray diffraction (XRD) analysis of samples was carried out with a Philips X'pert diffractometer equipped with a curved graphite monochromator applying CuK_α radiation. Analysis of gold particles distribution in size was performed by transmission electron microscopy (TEM) with a JEOL 2010 microscope. XAFS (Au-L₃ edge) transmission spectra for all the samples studied were measured (EXAFS/XANES step - ~1.5/0.3 eV) and treated by the standard way [5,6] at SSRC, Novosibirsk. The radial distribution function (RDF) was calculated from the EXAFS spectra in $k^3\chi(k)$ as the modulus of Fourier-transform at the k -intervals 3.5–12.5 Å⁻¹. Curve fitting with EXCURV92 [7] was used to determine the distances (R) and coordination numbers (CN) based on known XRD data.

3. Results and discussion

The incorporation of CeO₂ or CeZrO₂ oxides in Al₂O₃ matrix results in the increase of the BET surface area (206 m²/g for

* Corresponding author. Tel.: +7 383 326 95 31; fax: +7 383 330 80 56.

E-mail address: simakova@catalysis.ru (I.L. Simakova).

alumina and 270 and 298 m²/g for Al–CeO₂ and Al–CeZrO₂, respectively). According to XRD analysis, the prepared supports are characterized by the small size of crystals (Al₂O₃—6 nm, ceria—8 nm, CeZrO₂—not detectable). As a result of mutual interaction, the size of Al₂O₃ crystals was decreased to 5 nm after mixing of alumina with CeO₂ and CeO₂–ZrO₂. In addition, the partial replacement of Ce with Zr results in the formation of CeO₂ and ZrO₂ species not detectable by XRD. Only a small amount of gold metal particles was detected by TEM for samples reduced at 300 °C in hydrogen. The average particle diameter for reduced samples varied from 1.2 nm for Au–Al₂O₃–CeZrO₂ and 1.6 nm for Au–Al₂O₃–CeO₂ to 2 nm for Au–Al₂O₃ catalysts. A similar effect of ceria on decrease of the size of gold metal particles was observed in [8]. However, it is necessary to emphasize that the main portion of gold presents as highly dispersed species not detectable with TEM in the studied samples.

XPS analysis of the reduced Au–Al₂O₃–CeZrO₂ sample at 300 °C revealed the presence of different gold species, with the Au 4f_{7/2} components at BE = 82.3, 84.0, 85.7 and 86.5 eV (Fig. 1) being attributed to Au^{δ−} (finely dispersed partly charged gold species with a diameter less than 1.1 nm [9]), Au⁰ (gold metal particles with diameter ≥ 2 nm) and Au⁺, Au³⁺ gold cations [10], respectively. However, gold cations, in particular Au³⁺, were not detected in XPS spectra of the reduced Au–Al₂O₃ and Al₂O₃–CeZrO₂ samples. Appearance of cationic gold species in the deeply reduced Au–Al₂O₃–CeZrO₂ sample seems to be caused by rapid reoxidation of the sample exposed to air at room temperature. Rapid oxygen adsorption on the prereduced sample was confirmed by mass analysis. Indeed this sample is characterized by a high mobility of bulk oxygen in contrast with pure alumina or alumina doped with ceria only. Note that finely dispersed stable gold species similar to those with average diameter around 1 nm observed over gold–titania catalyst prepared by sol–gel [9] were found over all the studied samples.

The normalized XANES spectra (Au–L₃ edge, *—white line) for prepared samples, Au foil and reference Au₂O₃ from [11] are presented in Fig. 2. The XANES spectra (Au–L₃) of all reduced samples at 150 °C (a–c) are practically similar to each other and similar to that for Au₂O₃ (h), because only minor differences concerning the position, shape of spectra and their features are established. Note that high amplitude of the white line directly points out the presence of the oxidized phase [12]. So the main part of gold species in these samples presents as Au³⁺ cations (in oxygen surrounding) within the method limitation. On the contrary, the XANES spectra (Au–L₃) of all reduced samples at

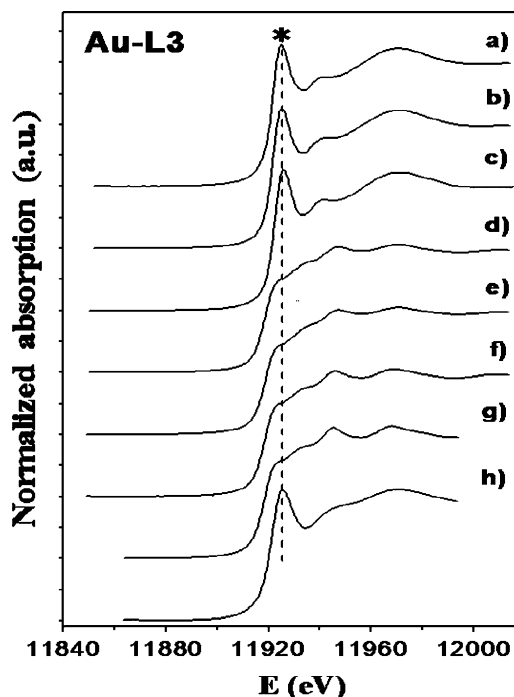


Fig. 2. Normalized XANES (Au–L₃ edge, *—white line): T = 150 °C: (a) Au–Al₂O₃, (b) Au–Al₂O₃–CeZrO₂, (c) Au–Al₂O₃–CeO₂; T = 300 °C: (d) Au–Al₂O₃, (e) Au–Al₂O₃–CeZrO₂, (f) Au–Al₂O₃–CeO₂, (g) Au foil and (h) Au₂O₃ [11].

300 °C (d–f) are similar to that of the Au-foil reference (g). Indeed, absence of the high-amplitude white line, position and shape of XANES spectra allows one to conclude that the main part of gold is present as Au⁰ in contrast with XPS data. Distinction between XPS and XAFS data could be explained by differences in the resulting information of each method from the surface only and from the surface or/and bulk, respectively, as well as by limits and specificity of both techniques.

The RDFs describing the Au local arrangements for the prepared and reference samples are shown in Fig. 3. The RDF for the reference Au foil is typical for the fcc structure; the main peak on this curve corresponds to the shortest Au–Au distance ($R_{\text{Au–Au}} = 2.87 \text{ \AA}$, CN = 12) [13], the fitting gives a very close value ($R_{\text{Au–Au}} \sim 2.86 \text{ \AA}$, CN ~ 11.9). Several peaks are observed on the RDFs of all the reduced samples at 150 °C (Figs. 3a–c). Unambiguously, the first intensive peak (located at ~1.2–2.2 Å) is attributed to the Au–O distance ~2.0 Å [14,15]. The next two low-amplitude peaks within the region ~2.3–4.0 Å could be attributed to several Au–O–Al or Au–O–Au and Au–O–Au distances. No Au⁰ species was determined in these samples within the method limit. It should be noted that these RDFs are very similar to each other; hence, structural data for these catalysts, obtained from the fitting, are also very similar. The fitting gives two possible structural models for this system. The first model has the following set of distances and corresponding coordination number: $R_{\text{Au–O}} \sim 1.99 \text{ \AA}$, CN ~ 5.6–5.8; $R_{\text{Au–O–Au}} \sim 3.06 \text{ \AA}$, CN ~ 2.2–2.3; $R_{\text{Au–O–Al}} \sim 3.69\text{--}3.72 \text{ \AA}$, CN ~ 2.1–2.3. The second model has another set of distances and the corresponding coordination numbers: $R_{\text{Au–O}} \sim 1.99 \text{ \AA}$, CN ~ 5.7–5.9; $R_{\text{Au–O–Al}} \sim 3.21\text{--}3.24 \text{ \AA}$, CN ~ 2.2–2.4; $R_{\text{Au–O–Au}} \sim 3.68\text{--}3.75 \text{ \AA}$, CN ~ 2.0–2.2.

In accordance with both structural models, Au³⁺ cations are located in slightly distorted octahedral oxygen surrounding. This structure is non-typical for the bulk Au₂O₃ oxide (Au³⁺ cations in 4-coordinated positions) [14] and corresponds more to the mixed Al–O–Au system [15]. Unfortunately, a detailed analysis of the obtained set of distances for both models (compared with that of

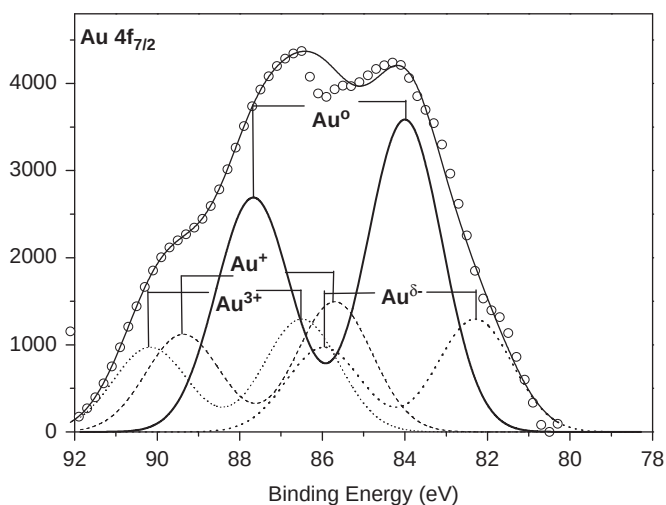


Fig. 1. XPS spectrum of Au–Al₂O₃–CeZrO₂ reduced in H₂ at 300 °C.

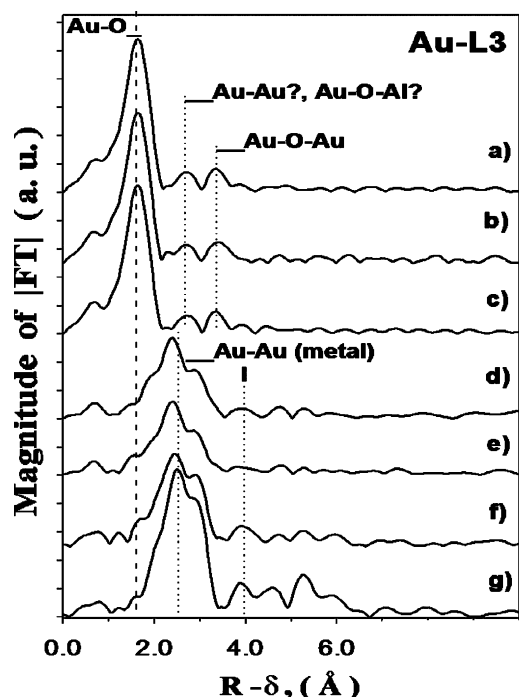


Fig. 3. RDFs describing Au local arrangement: $T = 150^\circ\text{C}$: (a) Au–Al₂O₃, (b) Au–Al₂O₃–CeZrO₂, (c) Au–Al₂O₃–CeO₂; $T = 300^\circ\text{C}$: (d) Au–Al₂O₃, (e) Au–Al₂O₃–CeZrO₂, (f) Au–Al₂O₃–CeO₂ and (g) Au foil.

the above-mentioned bulk compounds) did not allow making a simple choice between these models, because good correspondence of peaks was not obtained, due to some differences of the Au–O–Au and Au–O–Al distances and also to the low values for corresponding coordination numbers. Partly this discrepancy may be explained by distortion of the cation sublattice and formation of a nanosized system. Both distorted gold nano-hydroxide/oxide and mixed layered Al–O–Au system seem to be formed on the surface of Al₂O₃ oxide. Perhaps the contribution of the latter phase is larger, to reach a higher coordination number for the nearest oxygen surrounding, or we should assume that the formed distorted gold hydroxide–oxide has an untypically high nearest oxygen surrounding, which is close to the octahedral one.

The shape of the RDFs of all samples reduced at 300°C (Figs. 3d–g) is in general similar to that for an Au foil with an fcc structure; however, the amplitude of the first Au–Au peaks (shortest Au–Au metal distance ~ 2.86) is greatly decreased as compared to the reference one. A similar tendency is also observed for the next Au–Au distances. No features that would point out the presence of Au–O species were found for these

samples within the method limit. The fitting gives the following distances and corresponding coordination numbers of the shortest Au–Au bond for these samples: Au–Al₂O₃ catalyst— $R_{\text{Au–Au}} = \sim 2.82$ Å, CN ~ 6.3 ; Au–Al₂O₃–CeZrO₂ catalyst— $R_{\text{Au–Au}} = \sim 2.81$ Å, CN ~ 5.8 ; Au–Al₂O₃–CeO₂ catalyst— $R_{\text{Au–Au}} = \sim 2.84$ Å, CN ~ 6.9 . This decrease in CN may be explained by great distortions of the metal fcc structure and nanosize effects [16]. It should be noted that, according to EXAFS data, a uniformly smaller particle size of the Au⁰ cluster is established for Au–Al₂O₃–CeZrO₂ catalyst, which is in good agreement with TEM data and also do not contradict dramatically with XPS ones.

4. Conclusion

The dispersed Al–Ce–Zr–O mixed oxides prepared by sol–gel are highly effective for stabilization of gold metal particles with a characteristic diameter less than 2 nm and particular extra-finely dispersed ones with diameters less than 1 nm. The samples reduced at 150°C mainly contain Au³⁺ cations located on the support surface in a slightly distorted octahedral coordination. The samples reduced at 300°C mainly contain distorted Au⁰ species.

Acknowledgments

This research was supported by RFBR-08-03-91758-AF-a, RFBR-06-03-33005a, RFBR-08-03-01150a, RFBR-CNRS-08-03-92502a, RFBR-09-03-01012a and by Environmental Nanotechnology University Program (PUNTA-UNAM, Mexico), DGAPA-PAPIIT (UNAM, Mexico) through Grant no. IN 120706-3, IN 120706-3, IN 110208 and CONACyT (Mexico) research grant 50547-Q.

References

- [1] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- [2] P. Bernas, P. Lukkarinen, N. Kumar, et al., *J. Catal.* 210 (2002) 354.
- [3] S. Fuentes, N.E. Bogdanchikova, G. Diaz, et al., *Catal. Lett.* 47 (1997) 27.
- [4] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, et al., *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634.
- [5] D.I. Kochubey, *EXAFS Spectroscopy of Catalysts*, Nauka, Novosibirsk, 1992.
- [6] K.V. Klementiev, VIPER freeware: <www.desy.de/~klmn>.
- [7] N. Binsted, J. Campbell, et al., EXCURV92, Daresb. Laboratory, UK.
- [8] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, et al., *Catal. Today* 117 (2006) 62.
- [9] S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, et al., *Catal. Today* 72 (2002) 63.
- [10] F.-W. Chang, H.-Y. Yu, et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 302 (2006) 157.
- [11] N. Weiher, E. Bus, L. Delannoy, et al., *J. Catal.* 240 (2002) 105.
- [12] H. Yoshida, S. Nonoyama, Y. Yazawa, et al., *Phys. Scr.* T115 (2005) 813.
- [13] ICSD Database Code 64701—Au⁰.
- [14] ICSD Database Code 8014—Au₂O₃.
- [15] ICSD Database Code 64701—AuAlO₂.
- [16] R.E. Benfield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (8) (1992) 1107.

The Effect of Supports (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeZrO}_2$) on the Nature of Gold-Species in Supported Gold Catalysts

A. V. Simakov^a, V. V. Kriventsov^b, I. L. Simakova^b, E. V. Smolentseva^a, F. Castillon^a,
M. Estrada^c, E. Vargas^d, E. P. Yakimchuk^b, D. P. Ivanov^b, D. G. Aksenov^b, D. V. Andreev^b,
B. N. Novgorodov^b, D. I. Kochubey^b, and S. Fuentes^a

^aUniversidad Nacional Autonoma de Mexico, Centro de Nanociencias y Nanotecnologia, Ensenada, B.C., 22860 Mexico

^bBorckov Institute of Catalysis, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^cPosgrado en Fisica de Materiales, CICESE, Ensenada, BC, Mexico

^dPosgrado en Ciencias e Ingenieria, Área Nanotecnologia, Universidad Autonoma de Baja California, Ensenada, B.C., Mexico

Received February 1, 2009

Abstract—This work is concerned with the study of Au specimens produced by gold deposition on nanosized mixed oxides (alumina, ceria, zirconia) prepared by the sol–gel method using organometallic precursors. According to X-ray absorption near edge structure, extended X-ray absorption fine structure, transmission electron microscopy data, and ultraviolet–visible and X-ray photoelectron spectroscopy measurements, mixed Al–Ce–Zr oxides are quite effective for stabilization of different gold specimens. The samples pretreated in hydrogen at 150°C are characterized by the presence of gold Au^{3+} cations located on the surface in slightly disordered octahedral oxygen coordination. Metallic gold nanoparticles with a size of about 2 nm and gold clusters were found in the samples treated in hydrogen at 300°C.

DOI: 10.1134/S1027451010040154

INTRODUCTION

Due to its electronic structure, gold is the most chemically inert platinum-group metal; however, nanosized gold formations dispersed in different matrices exhibit high catalytic activity in many industrially important reactions [1]. For example, gold is considered as a promising catalyst for selective isomerization of the nonconjugated linoleic acid [2] into conjugated linoleic acids exhibiting anticancer and antioxidative properties, which allows their use as biologically active additives in the food and pharmaceuticals industries. This work is concerned with detailed structural analysis of the nanosized forms of gold formed upon its deposition on nanosized alumina and alumina doped with cerium and zirconium oxides. A detailed and reliable analysis of the nature of the gold formations is very important for the development of new efficient gold catalysts for different applications.

EXPERIMENTAL

Nanosized alumina and alumina doped with cerium oxide (30%) and mixed CeZrO_2 oxides (30%), were prepared by the sol–gel method using organometallic precursors according to methods described in [3]. The gold catalysts were prepared by homogeneous deposition using a water cosolution of urea and HAuCl_4 [4]. Before being studied, freshly prepared samples were dried in air for 24 h. Then two portions of samples were annealed in a flow of hydrogen upon

increasing temperature with ramp of 20°C/min to 150 and to 300°C, respectively.

Samples were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) on a Riber-Cameka Mac-3 spectrometer (radiation of AlK_{α} , $h\nu = 1486.6$ eV). The energy scale of the spectrometer was preliminarily calibrated by using the $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (932.7 eV) and $\text{Ag } 3d_{5/2}$ (368.3 eV) bands. The changes of the peak position due to the change of the charge of the sample surface were calibrated by the peak position for $\text{C } 1s$ (284.5 eV). Samples were studied by X-ray diffraction phase analysis on a Philips X'pert diffractometer with a graphite monochromator using CuK_{α} radiation. The size distribution of gold particles was studied by transmission electron microscopy (TEM) on a Jeol 2010 microscope. The diffuse reflection electronic spectra (DRSs) were recorded on a Cary-300 Scan spectrometer. DRSs for freshly prepared samples were obtained by subtraction of the spectrum of the corresponding support from the sample spectrum. Spectra for samples annealed at 150 and 300°C were obtained by subtraction of the spectra of freshly prepared samples from the spectra of annealed samples. EXAFS and XANES spectra (AuL_3 -edge) of all samples on transmission were recorded on an EXAFS spectrometer of the Siberian SI Center (SSIC, Novosibirsk). The step upon measuring EXAFS and XANES spectra was 1.5 and 0.3 eV, respectively. To record the X-ray radiation, ionization chambers and a detector (photomultiplier plus luminophore) were used. The sample was pre-

Specific surface area of samples and average diameter of ceria, alumina, and gold particles

Sample	Specific surface, m^2/g	Size of the gold particles *, nm	Size of ceria and alumina particles in studied samples, nm **	
			Ce	Al
$\text{Au--Al}_2\text{O}_3$	207	2.0	—	6.4
$\text{Au--Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$	272	3.7	9.0	5.1
$\text{Au--Al}_2\text{O}_3\text{--CeZrO}_2$	299	1.6	nd***	4.8

* The size of the metallic gold particles for the samples annealed in hydrogen at 300°C calculated according to the TEM data.

** The size of the cerium oxide and alumina particles calculated according to the X-ray phase analysis using the Scherrer formula.

*** nd—size is not determined.

pared in the form of tablets so that the absorption step on the edge was ~ 0.5 . The oscillating part $\chi(k)$ was separated according to standard methods [5, 6]. To obtain the functions of the radial distribution of atoms (RDA), a Fourier transformation module $k^2\chi(k)$ in the wave number interval of $3.5\text{--}12.5\text{ \AA}^{-1}$ was used. To extract the structural information, i.e., to determine the distances, coordination numbers, and Debye coefficient, the spectra were simulated by means of the EXCURV92 program [7] after Fourier filtering using the literature X-ray data for reference compounds.

RESULTS AND DISCUSSION

Doping of alumina with cerium oxide or mixed cerium and zirconium oxides leads to increase in its specific surface from 206 to 270 and $299\text{ m}^2/\text{g}$ for Al--CeO_2 and Al--CeZrO_2 , respectively (table). Fig-

ure 1 shows X-ray patterns of Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeZrO}_2$ supports. A broad peak at the 36.9° and more intense and narrower peaks at angles 45.9° and 66.9° are observed for the Al_2O_3 sample, corresponding to the (222), (400), and (440) crystallographic planes of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase. The X-ray patterns of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeZrO}_2$ samples are characterized by more intense and broader peaks at 45.9° and 66.9° . The average size of the alumina particles, evaluated from the Scherrer formula for the most intense peak at 66.9° , was 6.4, 5.1, and 4.8 nm for the Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeZrO}_2$ samples, respectively. The intense peak is observed for the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ sample at 28.6° corresponding to the (111) plane of the cerium oxide (the average size of the cerium oxide particles was approximately 9 nm), while for the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeZrO}_2$ sample this peak was hardly visible. Thus, doping of the aluminum matrix with

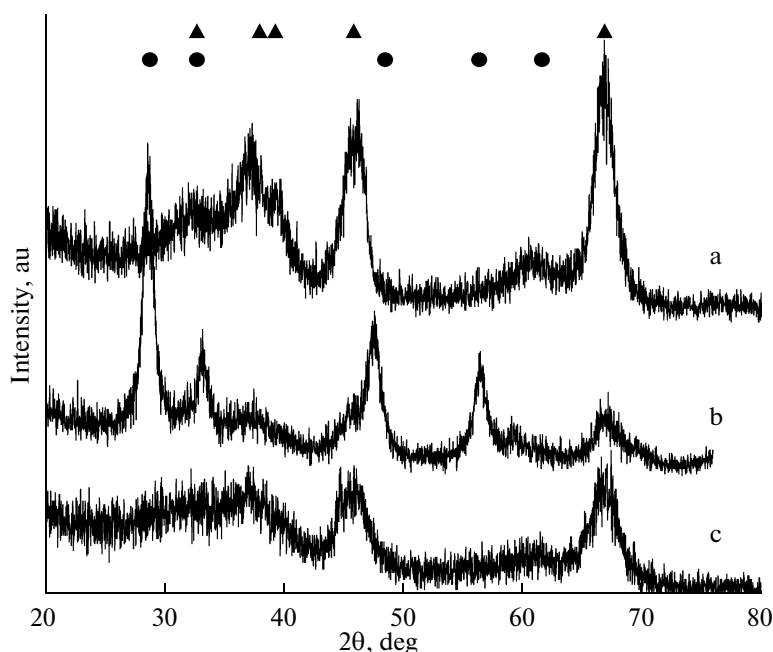


Fig. 1. X-ray patterns of samples Al_2O_3 (a), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ (b) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeZrO}_2$ (c). Triangles denote peaks of the alumina phase; circles denote those of the phase of the cerium oxide.

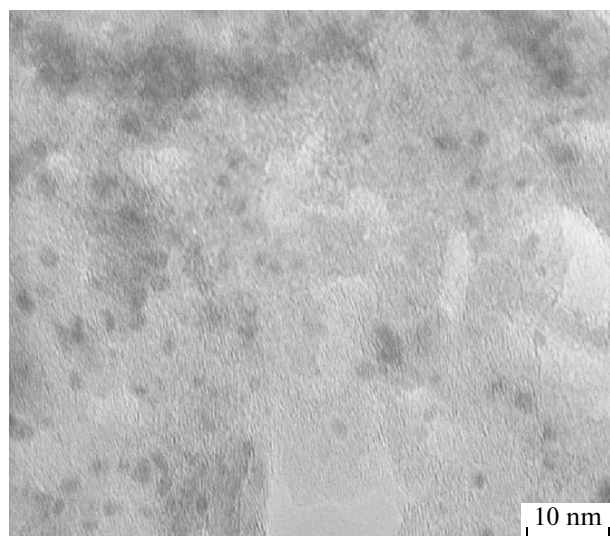


Fig. 2. Photomicrography of the Au/Al₂O₃ sample annealed in hydrogen at 300°C.

cerium and zirconium oxides allows one to reduce the size of the alumina particles and obtain oxides with a higher specific surface (table).

Analysis of catalysts by electron microscopy has shown that metallic gold particles are present only in samples annealed in the flow of hydrogen at 300°C. The form of the particles is close to spherical, as one can see from a typical photomicrography shown in Fig. 2. The histograms of the size distribution of the metallic gold particles for all three samples are shown in Fig. 3. The average size of the gold particles is 1.6 nm for Au–Al₂O₃–CeZrO₂, 3.7 nm for Au–Al₂O₃–CeO₂, and 2.0 nm for Au–Al₂O₃. The specific effect of the interaction of the gold particles with cerium oxide was observed in [8] as well. It is, however, necessary to emphasize that most of the gold in the obtained samples is present in the form of highly disperse formations not found by electron microscopy.

In the Au–Al₂O₃–CeZrO₂ sample annealed at 300°C in hydrogen, different states of gold Au 4f_{7/2} (82.3, 84.0, 85.7, and 86.5 eV) (Fig. 4) were observed by means of XPS analysis, which, respectively, were attributed to highly disperse gold formations with the diameter of less than 1 nm, in accordance with [9]; to metallic gold particles with a diameter of not less than 2 nm; to gold Au⁺ cations; and, finally, to gold Au³⁺ cations [10]. The presence of gold cations even after deep reduction of samples is probably due to fast reoxidation of samples upon contact with air at room temperature. The support plays an important role in the activation of the atmospheric oxygen. For the Au–Al₂O₃ sample, the content of gold cations is extremely low, unlike the samples containing cerium and zirconium oxides, for which mass spectrometry showed fast absorption of the oxygen already at room temperature after their preliminary reduction. Thus, according to the XPS data, one can conclude that only about half of the gold in the samples is presented by metallic particles.

Figure 5 shows DRS spectra for freshly prepared samples and samples after annealing in a flow of hydrogen at 150 and 300°C. The electron spectra of freshly prepared Al₂O₃–CeO₂, and Au–Al₂O₃–CeZrO₂ samples are similar to each other (Figs. 5b, 5c) and present an absorption band in the region of 430 nm characteristic for band of charge transfer between gold and oxygen according to [11, 12]. The presence of this band indicates the presence of gold hydroxides on the surface of the freshly prepared samples. In turn, the electron spectrum of the freshly prepared gold sample deposited on alumina is characterized by a high intensity of the nonstructural absorption in the region of 200–400 nm, which somewhat hampers its interpretation. Upon annealing of the samples at 150°C in the flow of hydrogen, according to mass-spectrometry data, desorption of water and CO₂ occurs, which results in change of the DRS spectra. For all samples, only one peak with a maximum at 470 nm characteristic for the gold hydroxide–oxide with a somewhat distorted coordination due to desorption of outer

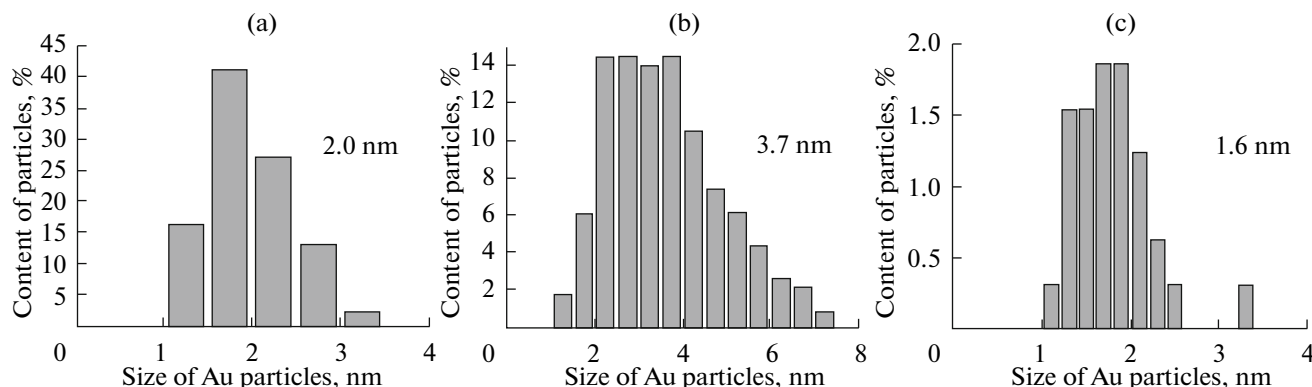


Fig. 3. Histograms of the size distribution of the gold particles for the samples annealed in hydrogen at 300°C: Al₂O₃ (a), Al₂O₃–CeO₂ (b) and Al₂O₃–CeZrO₂ (c).

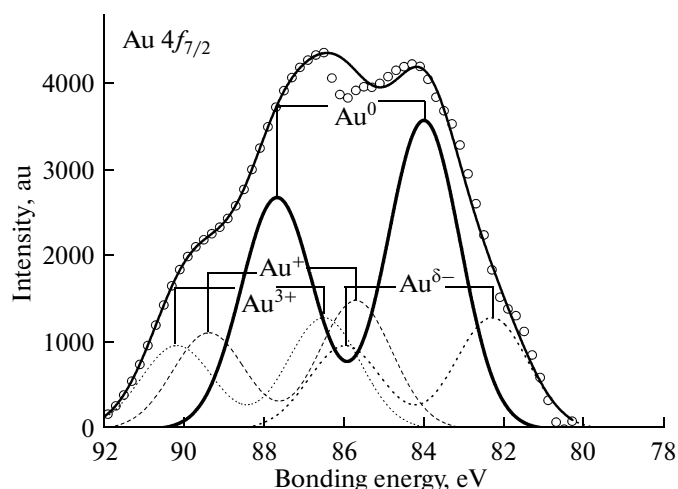


Fig. 4. XPS spectrum ($\text{Au } 4f_{7/2}$) of the $\text{Au--Al}_2\text{O}_3\text{--CeZrO}_2$ sample annealed in hydrogen at 300°C .

coordinated water is observed. In the electron spectra of samples annealed in hydrogen at 300°C , a new absorption band appears in the region of 540 nm. This band is characteristic for optical absorption of light-excited oscillating conductivity electrons: the so-called “plasma resonance.” The presence of plasma resonance indicates the appearance of metallic nano-sized gold particles, i.e., annealing of samples in hydrogen at 300°C leads to reduction of gold. At the same time, the absorption band at 470 nm characteristic for the gold hydroxide–oxide is also present in the DRS spectra of samples annealed in hydrogen at 300°C . These data agree with the XPS data of the presence of both metallic and cationic state of gold in the samples reduced at 300°C .

The normalized XANES spectra of the studied sample and reference samples (the metallic gold foil and gold oxide Au_2O_3 , according to [13]) are shown in Fig. 6. One can see that the spectra of samples annealed in the flow of hydrogen at 150°C are similar to each other and differ little from the spectra of the reference sample, gold oxide (Fig. 6h). It is known that the intense white band indicates the presence of an oxidized gold phase in the samples [14]. Consequently, one can conclude that the main portion of gold in the samples annealed in the flow of hydrogen at 150°C is presented by gold Au^{3+} cations in the nearest surrounding oxygen. On the contrary, the XANES spectra of samples annealed in the flow of hydrogen at 300°C are similar to the spectrum of the metallic gold foil (Fig. 6g). The absence of the intense white band in these spectra allows us to conclude that the main portion of gold in these samples is presented by metallic gold Au^0 . This conclusion disagrees with the XPS data, since, according to the XPS spectra, there are gold cations even in the reduced samples at 300°C . This contradiction is possibly due to the difference of the sensitivity of these methods. XPS is more sensitive to

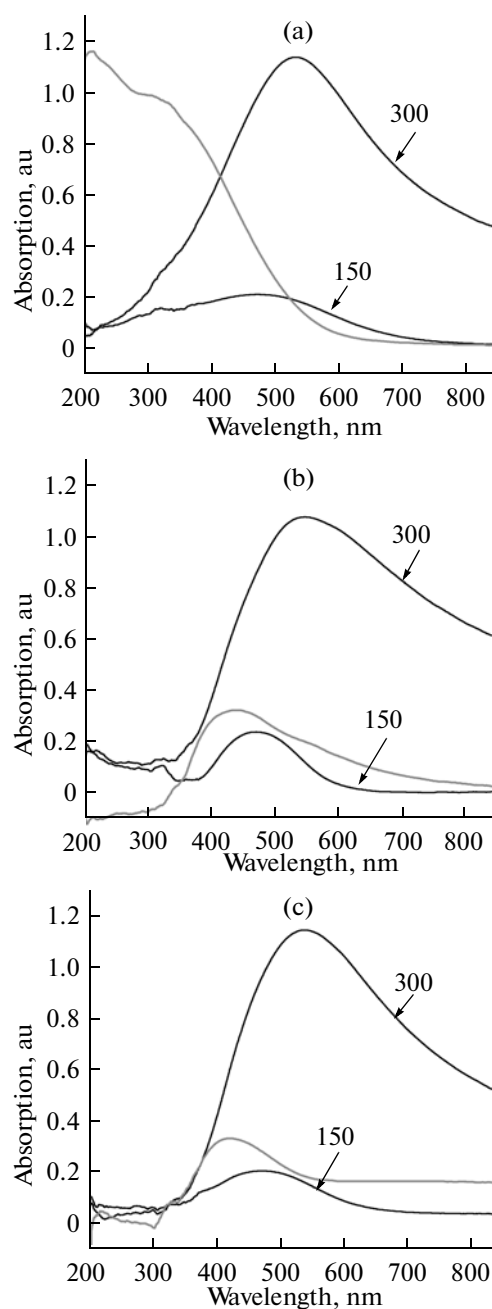


Fig. 5. DRSs of freshly prepared samples (gray curve) and samples after annealing in hydrogen at 150 and 300°C (temperatures are specified on the curves): (a) $\text{Au--Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Au--Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, and (c) $\text{Au--Al}_2\text{O}_3\text{--CeZrO}_2$.

the gold formations on the sample surface, while in the XANES spectra recorded on transmission contribution from both the surface and volumetric gold states is present.

Figure 7 shows the function of the radial distribution of the gold atoms for the studied samples and reference samples. The functions of the radial distribution of atoms (RDA) for the reference samples (gold metallic foil) are characteristic for samples with a

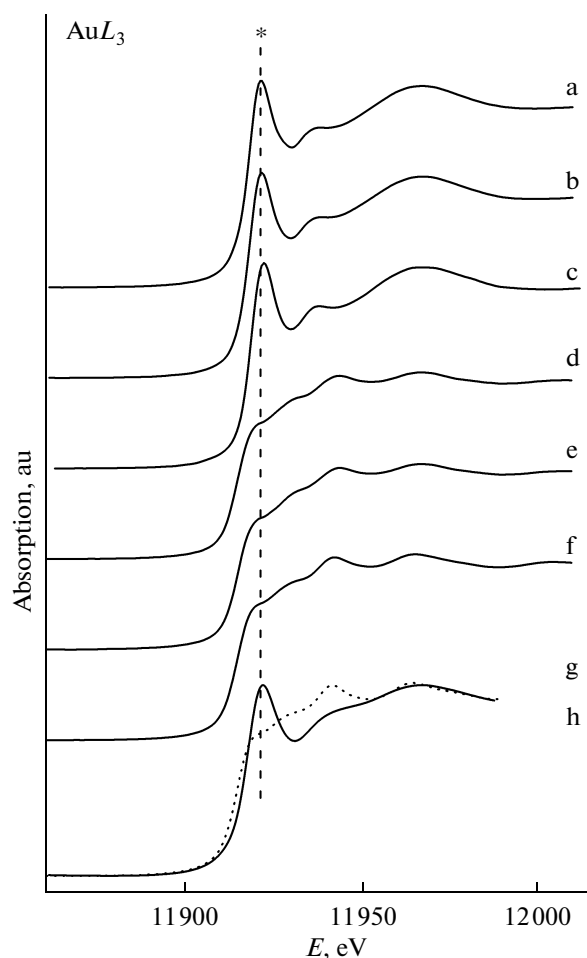


Fig. 6. XANES spectra (AuL_3 -edge, *—white line) of studied samples and reference samples: (a) $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3$, 150°C ; (b) $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeZrO}_2$, 150°C ; (c) $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$, 150°C ; (d) $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3$, 300°C ; (e) $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeZrO}_2$, 300°C ; (f) $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$, 300°C ; (g) gold foil— Au^0 (dot line); (h) Au_2O_3 [13].

cubic face-centered structure. The first, more intense peak was attributed to the shortest $\text{Au}-\text{Au}$ distance; moreover, the obtained experimental values of the interatomic distance ($R_{\text{Au}-\text{Au}}$) and the coordination number (CN) upon fitting the RDA curves ($R_{\text{Au}-\text{Au}} \sim 2.86$ Å, $\text{CN} \sim 11.9$) are very close to the literature values for the gold metallic foil ($R_{\text{Au}-\text{Au}} = 2.87$ Å, $\text{CN} = 12$ [15]). At the same time, in the spectra of samples annealed in the flow of hydrogen at 150°C , one can distinguish several peaks else (Figs. 7a–7c). Undoubtedly, the most intense peak (for a distance of about $1.2\text{--}2.2$ Å) belongs to the pair $\text{Au}-\text{O}$ ($R_{\text{Au}-\text{O}} \sim 2.0$ Å), according to [16, 17]. The other two peaks, with much lower intensities in the range of $2.3\text{--}4.0$ Å, can be attributed to the $\text{Au}-\text{O}-\text{Al}$ or $\text{Au}-\text{O}-\text{Au}$ distances. It should be noted that, in the samples annealed in the flow of hydrogen at 150°C , no peak characteristic for the first $\text{Au}-\text{Au}$ distance in metallic gold $R_{\text{Au}-\text{Au}} \sim$

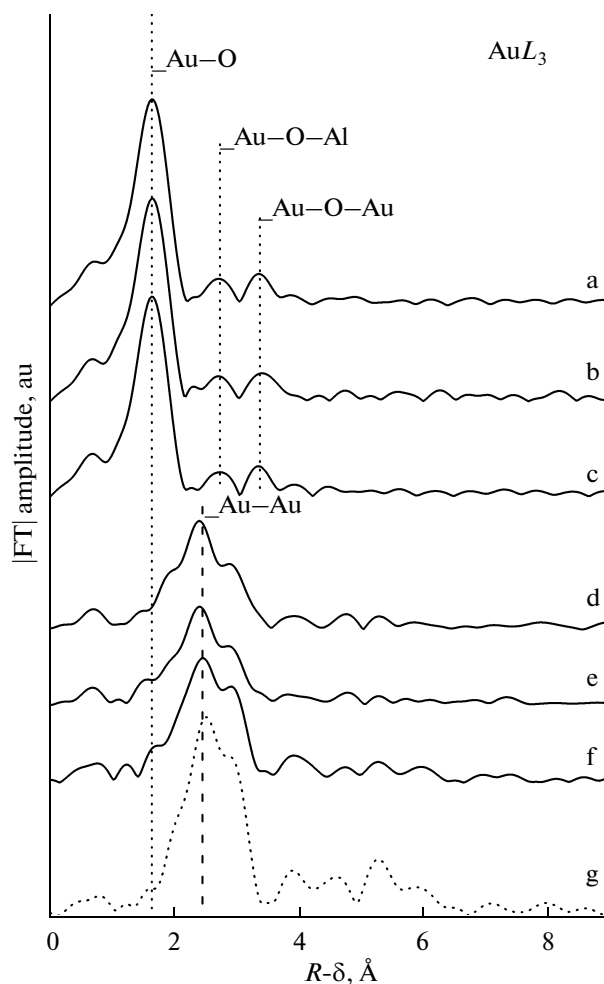


Fig. 7. Functions of the radial distribution of atoms (RDA) of the local surroundings of gold for the studied samples and reference samples: $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3$, 150°C (a); $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeZrO}_2$, 150°C (b); $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$, 150°C (c); $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3$, 300°C (d); $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeZrO}_2$, 300°C (e); $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$, 300°C (f); gold foil— Au^0 (g).

$2.80\text{--}2.88$ Å is observed. Consequently, one can confirm that, within the accuracy of the EXAFS method ($\sim 5\%$), a metallic Au^0 phase is not found, i.e., the portion of the oxidized phase is close to 100%. It should also be noted that all RDA curves are practically identical; consequently, the data obtained upon decomposition are close as well. To fit the EXAFS spectra, one can use two structural models. The first model apparently corresponds to the following distances and coordination numbers: $R_{\text{Au}-\text{O}} \sim 1.99$ Å, $\text{CN} \sim 5.6\text{--}5.8$; $R_{\text{Au}-\text{O}-\text{Au}} \sim 3.06$ Å, $\text{CN} \sim 2.2\text{--}2.3$; $R_{\text{Au}-\text{O}-\text{Al}} \sim 3.69\text{--}3.72$ Å, $\text{CN} \sim 2.1\text{--}2.3$. The second model is characterized by other values of distances and coordination numbers: $R_{\text{Au}-\text{O}} \sim 1.99$ Å, $\text{CN} \sim 5.7\text{--}5.9$; $R_{\text{Au}-\text{O}-\text{Al}} \sim 3.21\text{--}3.24 \sim 3.21\text{--}3.24$ Å, $\text{CN} \sim 2.2\text{--}2.4$; $R_{\text{Au}-\text{O}-\text{Au}} \sim 3.68\text{--}3.75$ Å, $\text{CN} \sim 2.0\text{--}2.2$.

In accordance with both the above structural models, the gold Au^{3+} cations are in slightly distorted octahedral oxygen surroundings. This structure is not

characteristic for the bulk gold oxide, where the Au^{3+} cations are in a four-coordinated position [16] and correspond more to the Al--O--Au distance [17]. Unfortunately, the analysis of distances for both models does not allow us to unambiguously choose any model, since no exact correspondence of peaks was obtained due to a certain difference of Au--O--Au and Au--O--Al distances for different samples, as well as due to the low values of the obtained coordination numbers. The observed incomplete correspondence of the obtained data for only one model can be explained by the distortion of the cation sublattice as a result of the formation of nanosized forms of gold. One can assume the formation of both structurally distorted oxide–hydroxide forms of gold and the formation of the mixed layered Au--O--Al system. It is possible that the contribution of the latter form is somewhat larger to get a high value for the coordination number of the nearest oxygen surroundings. In the other case, we have to assume the formation of mixed gold hydroxide–oxide with an unusually high coordination of oxygen surroundings close to the octahedral one.

Reduction of samples at 300°C considerably changes the form of the RDA curves (Figs. 7e–7g). After reduction, curves for all samples are practically similar, coinciding in form with the curve for the metallic gold foil. At the same time, the amplitude of the first peak for the shortest Au--Au distance ($\sim 2.86 \text{ \AA}$) is much smaller than the amplitude of the first peak in the spectrum for the metallic foil. Such a trend is observed for other Au--Au distances as well. No Au--O forms were observed in the studied samples within the method accuracy ($\sim 5\%$). Fitting of EXAFS spectra allowed us to obtain the following values for the Au--Au distance and the corresponding coordination number (CN): $\text{Au--Al}_2\text{O}_3$ sample, $R_{\text{Au--Au}} \sim 2.82 \text{ \AA}$, CN ~ 6.3 ; $\text{Au--Al}_2\text{O}_3\text{--CeZrO}_2$ sample, $R_{\text{Au--Au}} \sim 2.81 \text{ \AA}$, CN ~ 5.8 ; and $\text{Au--Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ sample, $R_{\text{Au--Au}} \sim 2.84 \text{ \AA}$, CN ~ 6.9 . Such a decrease in the coordination number could be due to the significant distortion of the cubic face-centered gold lattice and to the formation of the nanosized metallic forms of gold [18]. The latter agrees with TEM data, according to which, for the $\text{Au--Al}_2\text{O}_3\text{--CeZrO}_2$ sample, the average diameter of the observed metallic gold particles was only 1.6 nm.

CONCLUSIONS

Nanosized mixed Al--Ce--Zr--O oxides prepared by the sol–gel method are a highly effective material for stabilization of different forms of gold. Samples annealed in a flow of hydrogen at 150°C mainly contain gold Au^{3+} cations located on the surface of the support in a slightly distorted octahedral coordination. Metallic gold nanoparticles with a characteristic size

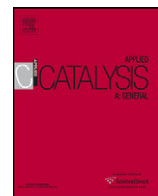
of about 2 nm and gold clusters with a diameter of less than 1 nm were observed only upon treatment of samples in hydrogen at 300°C .

ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the Federal Agency on Science and Innovation of the Russian Federation (state contract no. 02.518.11.7128), Russian Foundation for Basic Research (grants nos. 08-03-91758-AF_a, 09-03-01012_a, 08-03-01150_a, 10-03-01005_a, 10-03-01209_a, and 08-03-92502-NTsNIL_a), Presidium of the Russian Academy of Sciences (nos. 27.12 and 27.13). The work was partly supported through grants (PUNTA-UNAM, Mexico), DGAPA-PAPIIT (UNAM, Mexico): grants nos. IN 120706-3, IN 224510, IN 110208 and CONACYT (Mexico): grant no. 50547-Q. Eunice Vargas thanks CONACYT and CNYN-UNAM for financial support.

REFERENCES

1. G. C. Bond and D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **41**, 319 (1999).
2. P. Bernas, P. Lukkariinen, N. Kumar, et al., *J. Catal.* **210**, 354 (2002).
3. S. Fuentes, N. E. Bogdanchikova, G. Diaz, et al., *Catal. Lett.* **47**, 27 (1997).
4. R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, et al., *J. Phys. Chem. B* **106**, 7634 (2002).
5. D. I. Kochubey, *EXAFS Spectroscopy of the Catalysts* (Nauka, Novosibirsk, 1992) [in Russian].
6. K. V. Klementiev, VIPER freeware, www.desy.de/~klmn.
7. N. Binsted, J. Campbell, S. J. Gurman, and P. S. Stephenson, EXCURV 92, Program Code (SERC Daresbury Laboratory, UK) (1992).
8. T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, et al., *Catal. Today* **117**, 62 (2006).
9. S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, et al., *Catal. Today* **72**, 63 (2002).
10. Chang. Feg-Wen, Y. Hsin-Yin, and S. Roselin, *Appl. Catal. A: Gen.* **302**, 157 (2006).
11. T. Salama, T. Shido, R. Ohnishi, and M. J. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* **100**, 3688 (1996).
12. V. W.-W. Yam, C.-L. Chan, C.-K. Li, and K. M.-C. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **216–217**, 173 (2001).
13. N. Weiher, E. Bus, L. Delannoy, et al., *J. Catal.* **240**, 105 (2002).
14. H. Yoshida, S. Nonoyama, Y. Yazawa, et al., *Phys. Scripta* **115**, 813 (2005).
15. ICSD Database Code 64701– Au^0 .
16. ICSD Database Code 8014– Au_2O_3 .
17. ICSD Database Code 64701– AuAlO_2 .
18. R. E. Benfield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 1107 (1992).



Selective oxidation of arabinose to arabinonic acid over Pd–Au catalysts supported on alumina and ceria

Elena Smolentseva^a, Bright T. Kusema^b, Sergey Beloshapkin^c, Miguel Estrada^d, Eunice Vargas^e, Dmitry Yu. Murzin^b, Felipe Castillon^a, Sergio Fuentes^a, Andrey Simakov^{a,*}

^a Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, km. 107 carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, BC, 22860 Mexico

^b Åbo Akademi University, Process Chemistry Centre, Turku/Åbo, FI-20500, Finland

^c Materials & Surface Science Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland

^d Posgrado en Física de Materiales, Centro de Investigación Científico y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, BC, 22860 Mexico

^e Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Área Nanotecnología, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 May 2010

Received in revised form 14 October 2010

Accepted 20 October 2010

Available online 28 October 2010

Keywords:

Palladium

Gold

Nanocatalysts

Sol–gel

Arabinose

Arabinonic acid

ABSTRACT

Selective oxidation of arabinose to arabinonic acid was carried out isothermally in a shaker reactor at moderate conditions of 60 °C and pH 8 on Pd–Au catalysts supported on nanosized alumina and ceria. The gold (4 wt.%) was supported by deposition–precipitation (DP) using HAuCl₄ and urea with subsequent chemisorption of palladium (1 wt.%) using PdCl₂. Before catalytic tests, samples were treated in hydrogen or oxygen at 300 °C, or by aqueous solution of formaldehyde at room temperature. Synthesized bimetallic Pd–Au catalysts are characterized with higher activity in the selective aqueous phase oxidation of arabinose to arabinonic acid by molecular oxygen in comparison with monometallic ones. Activity and selectivity of catalysts depend on the sample treatment and the nature of the support used. Pd–Au/CeO₂ catalyst reduced by formaldehyde manifests the highest activity and selectivity. The synthesized bimetallic catalysts have been characterized by TEM, XPS and UV–vis techniques under different stages of sample activation. Mutual interactions of supported gold and palladium species depending on the support nature and sample treatment were observed. A more pronounced interaction between gold and palladium species was observed for Pd–Au/Al₂O₃ catalyst, while interactions of Au and Pd with reducible ceria coexist with the mutual interaction between these metals. Gold metallic species seem to be responsible for activation of arabinose while an easy redox transformation of Pd species can provoke oxygen activation. Thus, gold species or Au–Pd alloy covered with thin PdO film manifest a synergetic effect in the selective arabinose oxidation by molecular oxygen.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The concept of biorefineries, which integrate biomass conversion to fuels, power and chemicals, is in line with green chemistry approach aiming at reducing and preventing pollution. Depolymerization of lignocellulosic biomass results in the formation of low-molecular-mass components (sugars, phenols, furfural, various aromatic and aliphatic hydrocarbons, etc.), e.g. unique building blocks for further chemical synthesis. Substantial effort was put in the recent years on catalytic transformations of glucose and its derivatives, e.g. components which could be produced from cellulose [1–3]. Sugars obtained from various hemicelluloses, which contain many different sugar monomers, received probably less attention. Besides glucose, sugar monomers

in hemicelluloses can include xylose, mannose, galactose, rhamnose, and arabinose. Arabinogalactans (AG) are hemicelluloses which appear in large quantities in larch species. The structural basis of AG is a backbone of galactopyranose residues that are predominantly (1 → 3)-linked and most frequently branched with D-galactopyranose, L-arabinofuranose and D-glucuronic acid side chains [4]. The average ratio of galactose, arabinose and glucuronic acid in the arabinogalactans is about 5:1:0.08. The molar mass is 20,000–100,000 g/mol. The composition of AG is about 15% of the heartwood in larch species. There is a possibility to convert arabinogalactans into valuable products by a two step approach, which includes hydrolysis of arabinogalactans to monomers and transforming the sugars into bio-based valuable products [5]. One of the latter reactions is oxidation of arabinose to arabinonic acid. While there is a wealth body of literature covering oxidation of glucose [6] oxidation of arabinose is studied much less. As an example the kinetics and oxidation mechanism of D-arabinose and D-mannose by N-bromoacetamide have been investigated in the presence of

* Corresponding author. Tel.: +52 646 174 46 02x360; fax: +52 646 174 46 03.
E-mail address: andrey@cnyun.unam.mx (A. Simakov).

acidic solution of ruthenium(III) chloride in [7]. As pointed out in [6] aldonic acids obtained as main products in the oxidation of sugars found many applications in the food and detergent industries as well as in cosmetics and medicine. In addition carbohydrate-based products generally have advantageous biodegradability and biocompatibility properties.

Supported gold nanoparticles have provoked much interest due to their specific activity in many catalytic reactions [8,9]. The supported gold catalysts are widely used for selective oxidation of alcohols [10–17] and glucose oxidation [18–22]. Prüße and co-workers had shown that gold catalysts prepared by deposition–precipitation method on alumina and titania are more active in the selective oxidation of various monosaccharides (arabinose, ribose, xylose, lyxose, mannose, rhamnose, glucose, galactose, *N*-acetyl-glucosamine) and disaccharides (lactose, maltose, cellobiose, melibiose) than platinum and palladium catalysts [23]. A kinetic study of selective arabinose oxidation in the aqueous phase on gold and palladium catalysts reveals a similar order of activity [24]. Gold supported on alumina exhibits the highest activity in arabinose oxidation to arabinonic acid.

In many cases, gold doped with other noble metals like Pd and Pt shows extra high activity and high resistance to deactivation due to synergetic effects [25–27]. As it was shown in [11] bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals and supported on activated carbon are much more active in the liquid-phase oxidation of glycerol than monometallic ones. The properties of bimetallic Au–Pd catalysts depend strongly on the nature of support used, catalyst preparation and treatments [28–31].

Different materials such as ceria, alumina, titania and activated carbon were used as the supports for catalysts in selective oxidation of various alcohols and sugars [10–27]. Among the reducible oxides, ceria is one of the most efficient supports, because of its capability to store oxygen and became reduced [32]. As it was shown by Corma, gold nanoparticles supported on nanocrystalline cerium oxide, are extremely effective in the oxidation of aldehydes to acids and also in oxidation of allylic alcohols [33,34].

It is generally accepted that liquid-phase oxidation on noble metal catalysts takes place via an oxidative dehydrogenation mechanism which, in fact can be splitted into several steps according to Mallat and Baiker [35]. The first step is the dehydrogenation of the hydroxyl to an intermediate aldehyde group with its subsequent transformation to an acid. The nature of the support, bimetallic interactions or catalyst treatment can have an influence on the active Au species taking part in the mechanism, which subsequently affects the catalyst activity and selectivity. However the role of Au⁰, Au⁺, Au³⁺ as well as Au^{δ+}/Au^{δ−} species in the reaction mechanism remains speculative.

The aim of the present work was to evaluate systematically the influence of the utilized supports (inert – alumina and reducible – ceria) and catalyst treatments on the formation of active palladium–gold species for the aqueous phase oxidation of arabinose by molecular oxygen to arabinonic acid according to Scheme 1.

2. Experimental

2.1. Preparation of catalysts

Alumina support was prepared by the sol–gel method from organic precursors. A solution of aluminum sec-butoxide (Alfa-Aesar) in hexylenglycol under Ar atmosphere was stirred and reflux at 90 °C for 3 h. The hydrolysis was performed by adding drop wise an appropriate amount of water. In order to promote the gelation and aging processes, the resulting precipitate was maintained at 90 °C for 10 h. The gel was dried in vacuum (10^{−3} Torr) for solvent removal. The obtained powder was collected and calcined in

flowing N₂ at 450 °C for 12 h and then in oxygen at 650 °C for 4 h for decomposition of organic precursors. Commercial CeO₂ (Alfa-Aesar) was also used. The size of ceria and alumina particles was estimated to be about 43 nm and 6.4 nm, respectively, according to analysis of its XRD patterns with the Scherrer's equation. The values of specific surface area (BET) of used oxides are equal to 22 m²/g and 207 m²/g for ceria and alumina, respectively.

Gold (4 wt.% according to ICP analysis) was supported by deposition–precipitation technique with urea as a precipitation agent according to [36]. 4 g of supports were added to 400 ml of aqueous solution of HAuCl₄ (Alfa-Aesar) (1.6 × 10^{−3} M) and of urea (0.42 M). The initial pH was ca. 2. The suspension thermostated at 80 °C was vigorously stirred for 4 h. Then suspension was filtered and washed with ammonium hydroxide (25 M) for 30 min according to the procedure developed in [37]. The pH of solution after stirring with ammonium hydroxide was ca. 10. Samples were washed in water until pH 7, filtered and dried at room temperature for 24 h. Palladium (1 wt.% according to ICP analysis) was deposited by chemisorption of Pd species using PdCl₂ (Alfa-Aesar) and the obtained suspension was stirred for 12 h at room temperature. Thereafter the suspension was filtered and washed with ammonium hydroxide as in the case of gold solution to remove chloride ions. Final samples were washed in water until pH 7, filtered and dried at room temperature for 24 h. Before tests several portions of obtained samples were calcined in oxygen at 300 °C, in hydrogen at 300 °C or reduced with formaldehyde solution at room temperature during 24 h. Treatments in hydrogen or oxygen at high temperature were selected for the formation of Au–Pd alloys with different distribution of gold and palladium, while for samples treated in formaldehyde at room temperature one can expect formation of relatively separated gold and palladium species. The sample oxidized in oxygen was coded as sample-O, that reduced in hydrogen or formaldehyde was coded as sample-H or sample-FMD, respectively.

2.2. Characterization

The specific surface area was determined according to the BET method by nitrogen adsorption measurements in a Gemini 2600 Micromeritics device. Before analysis, the samples were treated in Ar at 300 °C for 1 h.

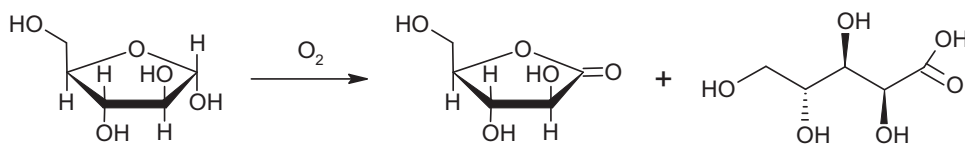
X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out with a Philips X'pert diffractometer equipped with a curved graphite monochromator applying CuKα (*hν* 0.154 nm) radiation. Transmission electron microscopy (TEM) was carried out with a JEOL 2010 microscope.

XPS data were obtained by a Kratos AXIS 165 spectrometer using monochromatic AlK_α radiation (*hν* = 1486.58 eV) and fixed analyzer pass energy of 20 eV. All measured binding energies (BE) were referred to C 1s line of adventitious carbon at 284.8 eV. Deconvolution of spectra was carried out with background estimation using Shirley software.

UV–vis diffuse reflectance spectra (DRS) were recorded by a CARY 300 SCAN (VARIAN) spectrophotometer with a standard diffuse reflectance unit. Each DRS spectrum presented below was obtained by subtraction of a spectrum for the fresh sample from the corresponding Pd–Au/Ce or Pd–Au/Al one after treatments.

2.3. Catalytic test

Catalytic experiments were performed in a semi-batch mode at 60 °C, pH 8, oxygen flow rate of 2.5 ml/min and atmospheric pressure. A special shaker type reactor with volume 300 ml for *in situ* catalyst potential measurements was used. This arrangement is an attractive alternative to stirred systems since it is convenient for catalyst potential measurements and avoids the appearance



Scheme 1. Oxidation of arabinose to arabinolactone and arabinonic acid.

of stagnant zones of the reaction solution, thus improving gas-to-liquid mass transfer. After introduction of the catalyst (0.25 g, granule size < 50 μm) suspended in water, it was pretreated by hydrogen (AGA, 99.999%) at 60 $^{\circ}\text{C}$ for a period of 10 min. Thereafter the reactor was flashed with nitrogen. Arabinose was introduced into the reactor as an aqueous solution. The overall mass of the reaction mixture was 100 g and arabinose concentration in the reactor was 0.1 mol/L. The reaction was commenced by the introduction of oxygen and nitrogen gas flows through mass flow controllers (Brooks 5850E). The oxygen and nitrogen flow rates through the reactor were 2.5 and 17.5 ml/min, respectively. The samples were periodically withdrawn from the reactor and the concentration profiles of the reactant and the products were monitored by means of high precision liquid chromatography (HPLC), equipped with a Bio-Rad Aminex HPX-87C carbohydrate column. Measurements of catalyst potential were performed versus Ag, AgCl/3 M KCl electrode. Since arabinose oxidation results in the formation of arabinonic acid (Scheme 1), accumulation of the product will result in the pH decrease and consequently the catalyst deactivation. For this reason, the pH of the reaction mixture was kept constant. A constant solution pH of 8 was maintained by an automatic titration device (Metrohm Titrino 751) in the pH-stat mode by controlled addition of a 2.5 M NaOH solution.

3. Results and discussion

3.1. TEM analysis

The gold particles found by TEM are characterized with semispherical shape practically without well detectable crystallographic planes. The distribution of gold particle size for

monometallic and bimetallic samples treated in different media estimated from TEM data is presented in Figs. 1–3. More than 200 particles were measured for each sample in order to get a good statistics. Since the particle size depends on the nature of the catalyst pretreatment, as a rule, smaller gold particles were detected for samples reduced in formaldehyde at room temperature than for those treated in O_2 or H_2 at relatively high temperature (300 $^{\circ}\text{C}$). One can expect that treatments at high temperatures result in a migration of gold species with formation of relatively big metal particles on the contrary to reduction in formaldehyde at room temperature. In turn the nature of the support influences the uniformity of particles and their relative size. The gold species supported on an inert support such as alumina are characterized by uniform and narrow distribution of gold metal particles both for monometallic samples and for bimetallic ones, being practically independent on the sample treatments (see Figs. 1 and 2 (first line)). However, for ceria based catalysts the uniform distribution of gold metal particles was observed only for samples calcined in oxygen. The reduced ceria samples are characterized with a bimodal distribution of the particle size for monometallic and bimetallic catalysts as well (see Figs. 1 and 2) in particular for those reduced in formaldehyde. This effect seems to be attributed to the specificity of the gold species interaction with ceria during catalyst preparation [38]. It was found that the gold deposition on ceria proceeds faster than for alumina under the same conditions which indicates the presence of several ways for gold deposition on ceria. Two pathways of this deposition can be proposed: (i) deposition of $\text{Au}(\text{OH})_3$ particles formed in the solution due to hydrolysis of the gold precursor with urea, (ii) direct chemisorption of some intermediates of gold precursor hydrolysis. In case of inert alumina only the first route of gold species deposition can be expected. Large, finely dispersed particles could be

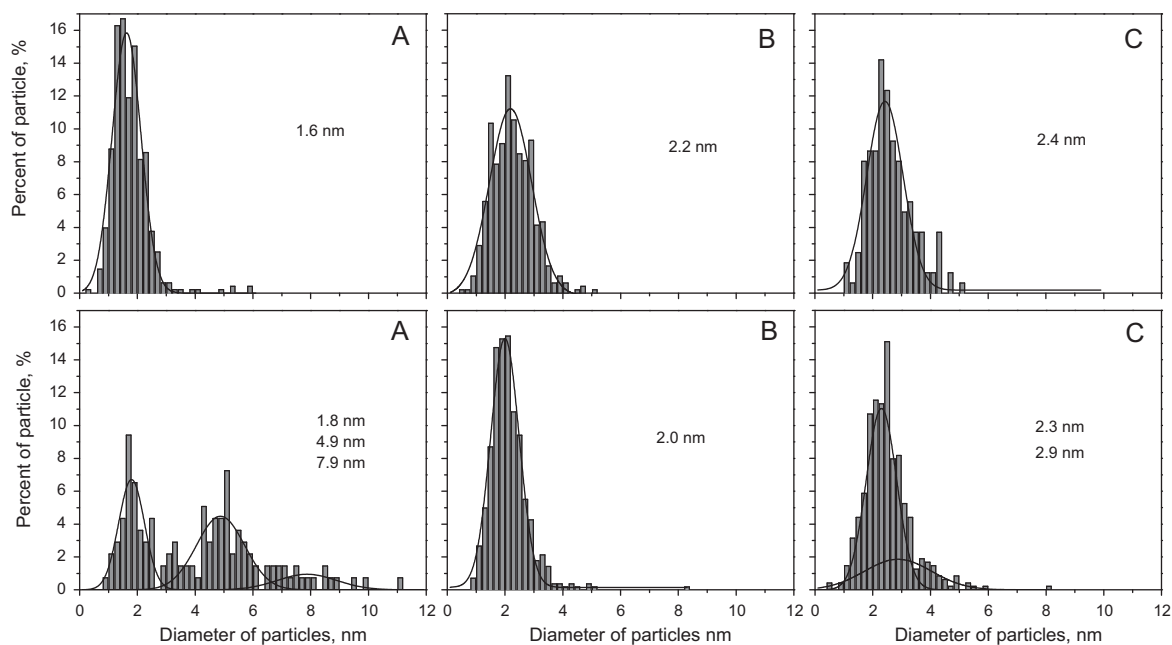


Fig. 1. Gold particle size distribution according to TEM analysis for gold including samples: Au/ Al_2O_3 (first line), Au/ CeO_2 (second line), treated in different media: (A) reduced in formaldehyde, (B) in O_2 , and (C) in H_2 .

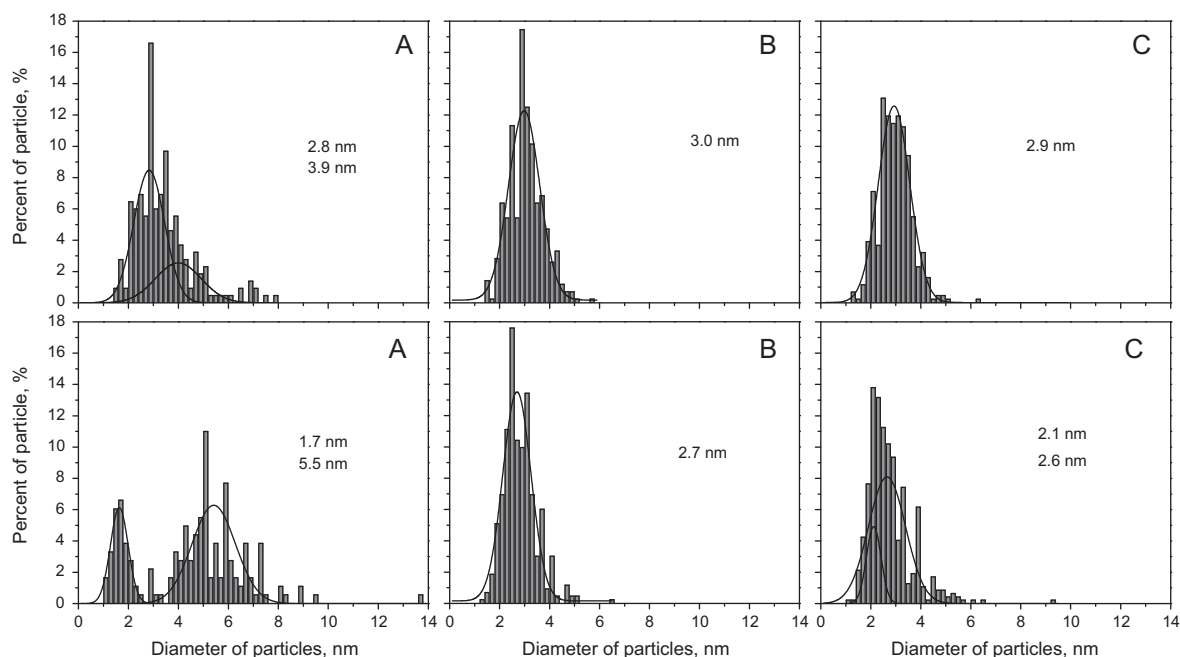


Fig. 2. Gold particle size distribution according to TEM analysis for bimetallic samples: Pd–Au/Al₂O₃ (first line), Pd–Au/CeO₂ (second line), treated in different media: (A) reduced in formaldehyde, (B) in O₂, and (C) in H₂.

formed under reduction by either hydrogen or formaldehyde as a result of subsequent reduction of the precursors.

It is interesting to compare TEM data for the treated samples with those for the fresh ones. The data obtained for Pd–Au/Al₂O₃ and Pd–Au/CeO₂ freshly prepared samples are presented in Fig. 3. Formation of metal gold particles in these samples probably proceeds under the sample evacuation in the microscope vacuum chamber and due to the sample exposure to the electron beam. These conditions seem to be less aggressive than treatment in formaldehyde and a bimodal distribution of particle size should be more probable. However, only particles with the size of about 1.5 nm were formed. This value corresponds to the size of Au(OH)₃ particles primary formed in the solution similar to those of Ni(OH)₂ found in [39]. Thereafter, these particles being deposited on the support could be aggregated differently. It can be proposed that Au(OH)₃ particles formed under the gold precursor hydrolysis are more aggregated on ceria surface than on alumina because ceria is characterized with lower specific surface area as compared with

that for alumina. Thus, gold metal species formed by reduction of Au(OH)₃ particles on alumina are resistant against sintering because of the large distance between them contrary to ceria based samples, while reduction of separated and agglomerated Au(OH)₃ particles on ceria with formaldehyde at ambient temperature can provoke formation of bimodal distribution of metallic gold particles. Contrary to reduction with formaldehyde reduction in hydrogen or even oxidation in oxygen could result also in the partial reduction of ceria [40]. Thus freshly formed gold metal species could strongly interact with freshly created vacancies in ceria as it was described in [38] resulting in more uniform gold metal particles.

Palladium particles were not detected in TEM micrographs. However, the reflections in electron diffraction patterns for Pd/Al₂O₃ sample calcined in O₂ were ascribed to Pd (1 1 1), Pd (2 0 0) and Pd (2 2 0) planes according to Diffraction Data File, card No. 46-1043. Probably some portion of palladium in bimetallic catalysts could cover gold particles due to samples preparation procedure

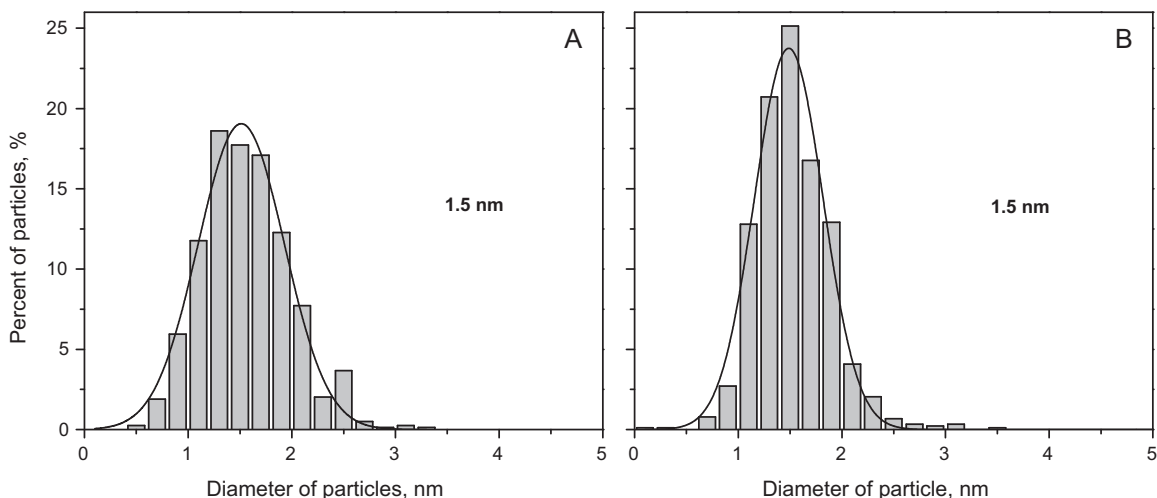


Fig. 3. Gold particle size distribution according to TEM analysis for fresh bimetallic samples: Pd–Au/Al₂O₃ (A), Pd–Au/CeO₂ (B).

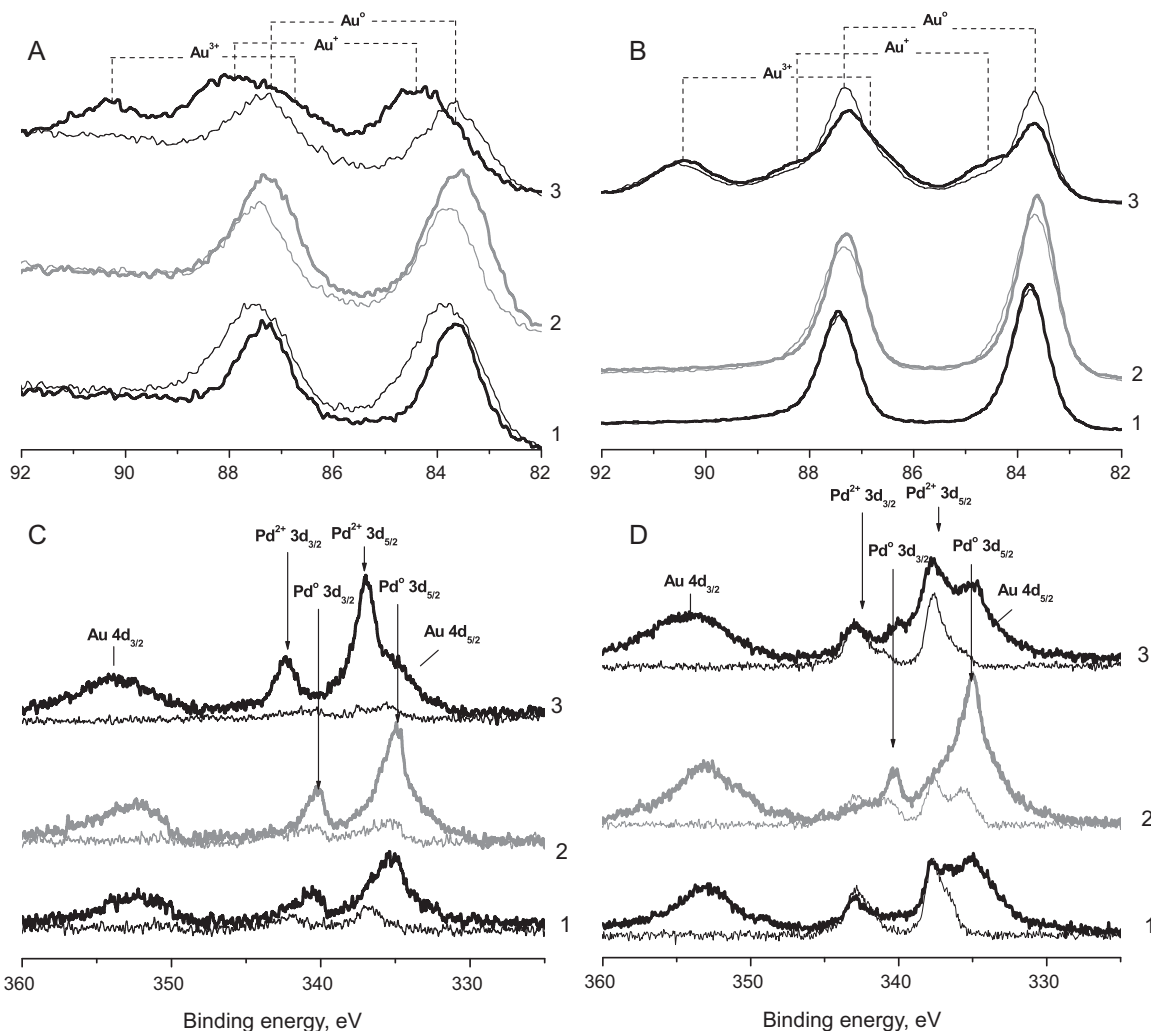


Fig. 4. XPS spectra of bimetallic (bold line) and monometallic (thin line) catalysts in the Au 4f region (A and B) and Au 4d and Pd 3d region (C and D); catalysts supported on alumina (left) and ceria (right) after treatment of samples: in oxygen (1), in hydrogen (2) and in formaldehyde (3).

when palladium was adsorbed on the previously deposited gold species. Indeed, the new reflections corresponding to Pd (3 1 1), Pd (3 3 1), Pd (4 0 0) and Pd (4 2 0) planes were found in the electron diffraction patterns for bimetallic catalysts which indicate appearance of new Pd species due to interactions between gold and palladium.

3.2. XPS analysis

Chemical states of the palladium and gold species were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. The XPS spectra in the Au 4d, Pd 3d and Au 4f regions for bimetallic and monometallic catalysts supported on alumina and ceria after different treatments are shown in Fig. 4. The content of Au and Pd according to XPS (~4% Au and ~1% Pd) coincides well with ICP data for samples based on ceria (4% Au and 1%Pd), in contrast with those supported on alumina. Only 0.3% Au and 0.1% Pd was detected by XPS on alumina based samples. This effect could be explained by huge difference of surface area for ceria and alumina. In case of macroporous ceria both metals are located in the XPS sampling zone, while deposition of metals on the mesoporous alumina results in the partial distribution of metals inside alumina pores, out of XPS sampling zone. Heating of samples in hydrogen or oxygen at 300 °C did not lead to decrease of Au 4f spectra intensity for both monometallic and bimetallic catalysts in contrast with Hutchings's group findings

for high temperature treatment of Au–Pd/Al₂O₃ and Au–Pd/TiO₂ catalysts [41,42]. This discrepancy could be explained by a large difference in an gold particles size (1.6–8 nm for samples prepared in the current work and 1.8–70 nm for that in [42]).

The Au 4f spectra, characterized by the two spin-orbit components, Au 4f_{7/2} and Au 4f_{5/2} separated by 3.67 eV, exhibit three doublets attributed to different gold species. The curve fitting of the Au 4f spectra presented in Fig. 4A and B indicates the following Au 4f_{7/2} components at binding energy (BE) around 83.7, 84.3 and 86.7 eV, which can be attributed to Au⁰, Au⁺ and Au³⁺ species according to [43].

Only metallic gold species were found for Pd–Au/Al₂O₃ samples after high temperature treatments in hydrogen or oxygen while Pd–Au/Al₂O₃ after reduction in formaldehyde is characterized by the presence of oxidized gold species only (Tables 1 and 2). The presence of palladium affects significantly the electronic state of gold species supported on alumina, depending on the treatment used. For instance, treatment of Pd–Au/Al₂O₃ catalyst in formaldehyde results in stabilization of cationic gold species only (Tables 1 and 2), while after heating the sample in hydrogen or oxygen peaks of Au⁰ are slightly shifted to low binding energy (see Fig. 4A) in comparison with that for monometallic Au/Al₂O₃. Such a shift of Au 4f_{7/2} peak to low energy is usually attributed to the formation of highly dispersed gold species [44]. However, according to our TEM data Pd–Au/Al₂O₃ is characterized with larger gold parti-

Table 1
XPS data of Au 4f, Pd 3d binding energies values, eV referred to as C 1s (284.8 eV) for studied samples.

Sample	Type of sample pretreatment					
	Oxygen		Hydrogen		Formaldehyde	
	Au 4f _{7/2}	Pd 3d _{5/2}	Au 4f _{7/2}	Pd 3d _{5/2}	Au 4f _{7/2}	Pd 3d _{5/2}
Au/CeO ₂	Au ⁰ (83.8; 0.7) Au ⁺ (84.1; 2.04)	–	Au ⁰ (83.7; 0.9) Au ⁺ (84.1; 2.04)	–	Au ⁰ (83.7; 0.6) Au ⁺ (84.2; 1.8) Au ³⁺ (87.0; 1.5)	–
Pd/CeO ₂	–	Pd ²⁺ (337.7; 1.1) Pd ²⁺ (336.6; 1.3)	–	Pd ⁰ (335.6; 1.7) Pd ²⁺ (337.6; 1.4)	–	Pd ⁰ (335.5; 0.98) Pd ²⁺ (337.7; 0.9) Pd ²⁺ (337.1; 2.1)
PdAu/CeO ₂	Au ⁰ (83.6; 0.8) Au ⁺ (84.3; 2.6)	Pd ⁰ (335.1; 1.2) Pd ²⁺ (337.6; 1.7)	Au ⁰ (83.7; 0.8) Au ⁺ (84.2; 2.5)	Pd ⁰ (335; 1.1) Pd ²⁺ (336.9; 3.0)	Au ⁰ (83.6; 0.6) Au ⁺ (84.3; 1.7) Au ³⁺ (86.7; 1.3)	Pd ⁰ (335; 1.4) Pd ²⁺ (337.7; 1.5)
Au/Al ₂ O ₃	Au ⁰ (83.8; 1.5)	–	Au ⁰ (83.7; 1.2)	–	Au ⁰ (83.6; 1.4)	–
Pd/Al ₂ O ₃	–	Pd ²⁺ (336.8; 2.6)	–	Pd ⁰ (335.2; 1.3) Pd ²⁺ (336.6; 3.1)	–	Pd ⁰ (335.3; 1.7) Pd ²⁺ (337.2; 3.0)
PdAu/Al ₂ O ₃	Au ⁰ (83.6; 1.1)	Pd ⁰ (335.2; 1.4) Pd ²⁺ (336.4; 2.4)	Au ⁰ (83.5; 1.4)	Pd ⁰ (335.1; 1.5)	Au ⁺ (84.3; 1.9) Au ³⁺ (86.7; 1.5)	Pd ²⁺ (337.0; 1.3)

In parentheses shown the peak position of Pd and Au species and the full width at half maximum (FWHM).

cles than Au/Al₂O₃. Therefore, this effect similar to the one observed in [29,45,46] could be considered as an experimental proof of electronic interactions between Pd and Au due to formation of the Au–Pd alloy.

Accurate deconvolution of Au 4f spectra revealed presence of both metallic and cationic gold species for ceria based mono- and bimetallic catalysts treated in oxygen and even in hydrogen (Fig. 4B, Table 2) contrary to alumina supported catalysts. This difference for alumina and ceria based samples could be explained by a strong interaction between gold and/or palladium species and reducible ceria [38]. No significant influence of palladium on the electronic state of gold was found for gold catalysts supported on ceria. The Au 4f spectra for mono and bimetallic catalysts are quite similar (Fig. 4B) showing for ceria samples treated with formaldehyde presence of both cationic and metallic gold species.

The Pd 3d spectra for mono and bimetallic samples after different treatment are shown in Fig. 4C and D. These spectra, characterized by the two spin–orbit components, Pd 3d_{5/2} and Pd 3d_{3/2} separated by 5.26 eV, exhibit two doublets attributed to different palladium species. The component at around 335.1 eV corresponds to metallic palladium species. One more component at binding energy value 336.6 eV was observed for both monometallic and bimetallic samples independently on the support nature and pretreatment type (Table 1). Palladium species at that binding energy could be assigned to PdO and/or to the ammine complex of palladium Pd(NH₃)₄²⁺ which was probably formed during samples preparation due to washing of samples with ammonium hydroxide.

It is known that addition of ammonia to solution of palladium(II) chloride leads to facile formation of the binuclear complex of Pd(NH₃)₄PdCl₄ which could be converted rapidly into a mononuclear one [47]. The highest Pd 3d_{5/2} binding energy value (337.6 eV) is assigned to Pd(OH)₂.

Note, that monometallic palladium samples after reduction in hydrogen or in formaldehyde being exposed to air include both metallic and cationic palladium species (see Tables 1 and 2) due to fast reoxidation of finely dispersed metal palladium particles even at room temperature with formation of PdO layer on its external surface. In some cases cationic gold and palladium species are characterized with a relatively broad peak width probably due to their high dispersion as films over metallic particles or in metal–support interface (Table 1). Based on the analysis of FWHM values of Pd²⁺ species it can be concluded that an average size of Pd⁰ particles in Pd/CeO₂ is lower for samples treated in formaldehyde than that for samples treated in hydrogen (Tables 1 and 2).

Bimetallic catalysts based both on alumina and ceria are characterized with relatively high content of metallic palladium species in contrast with monometallic ones (Table 2). As an example only Pd⁰ species were observed in Pd–Au/Al₂O₃ sample reduced in hydrogen contrary to Pd/Al₂O₃ reduced at the same conditions. Therefore, metallic palladium species well mixed with gold in pre-reduced Pd–Au/Al₂O₃ sample are resistant to such reoxidation. This effect and above noted changes in the electronic state of gold in bimetallic Pd–Au/Al₂O₃ catalysts prove a direct interaction between gold and palladium species supported on alumina with formation of the

Table 2
Relative content of Pd and Au species in samples after different treatments according to XPS analysis.

Sample	Type of sample pretreatment					
	Oxygen		Hydrogen		Formaldehyde	
	Au	Pd	Au	Pd	Au	Pd
Au/CeO ₂	Au ⁰ (68) Au ⁺ (32)	–	Au ⁰ (69) Au ⁺ (31)	–	Au ⁰ (30) Au ⁺ (37) Au ³⁺ (33)	–
Pd/CeO ₂	–	Pd ²⁺ (100)	–	Pd ⁰ (50) Pd ²⁺ (50)	–	Pd ⁰ (7) Pd ²⁺ (93)
PdAu/CeO ₂	Au ⁰ (73) Au ⁺ (27)	Pd ⁰ (24) Pd ²⁺ (76)	Au ⁰ (74) Au ⁺ (26)	Pd ⁰ (67) Pd ²⁺ (33)	Au ⁰ (19) Au ⁺ (45) Au ³⁺ (36)	Pd ⁰ (29) Pd ²⁺ (71)
Au/Al ₂ O ₃	Au ⁰ (100)	–	Au ⁰ (100)	–	Au ⁰ (100)	–
Pd/Al ₂ O ₃	–	Pd ²⁺ (100)	–	Pd ⁰ (34) Pd ²⁺ (66)	–	Pd ⁰ (38) Pd ²⁺ (62)
PdAu/Al ₂ O ₃	Au ⁰ (100)	Pd ⁰ (49) Pd ²⁺ (51)	Au ⁰ (100)	Pd ⁰ (100)	Au ⁺ (77) Au ³⁺ (23)	Pd ²⁺ (100)

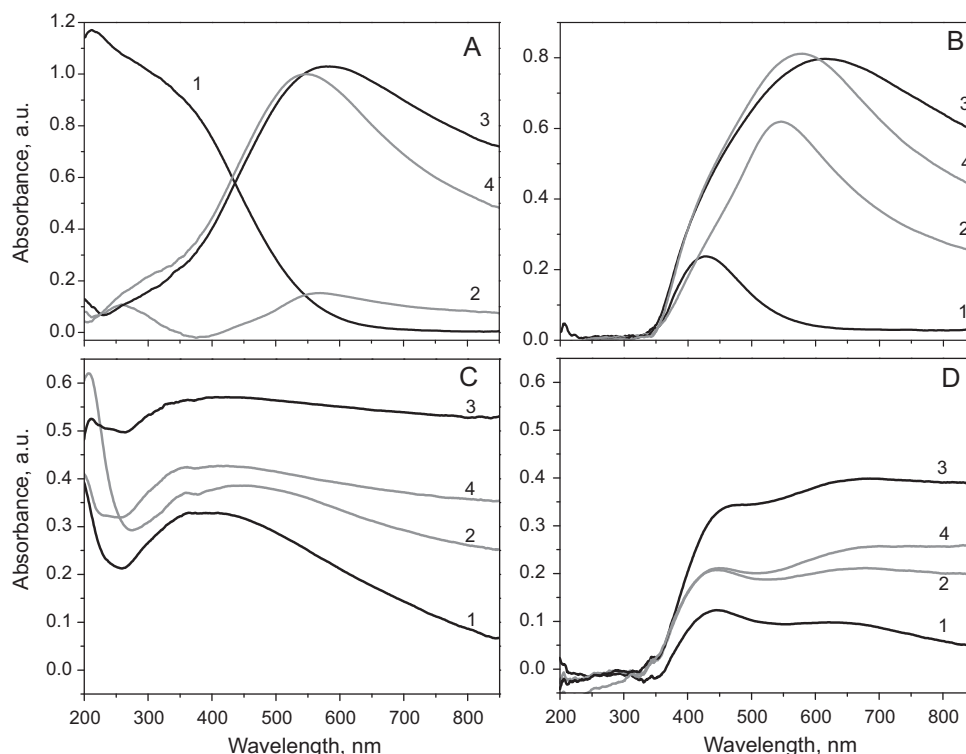


Fig. 5. UV-vis spectra of Au/Al₂O₃ (A), Au/CeO₂ (B), Pd/Al₂O₃ (C), Pd/CeO₂ (D) samples treated in different media: fresh sample (1), treated in formaldehyde (2), calcined in oxygen (3), reduced in hydrogen (4). Spectra for fresh samples were obtained by subtraction of the spectra of corresponding supports from the spectra of freshly prepared samples.

Pd–Au alloy at high temperature treatments. However, calcination of Pd–Au/Al₂O₃ leads to formation of both Pd–Au alloy and PdO species. The latter probably is present as a layer over Au–Pd alloy, resembling a core–shell structure.

Treatment of Pd–Au/CeO₂ in hydrogen does not result in the formation of Au–Pd alloy only. Some amount of palladium is present as PdO thin film over Au–Pd alloy both in reduced and oxidized samples forming a core–shell structure similar to that proposed above (Tables 1 and 2). A strong interaction of gold species with ceria results in the partial distortion of gold particle structure and prevents full mixing of gold and palladium species.

3.3. UV-vis spectroscopy

UV-vis spectra for fresh samples and those treated in different media are shown in Figs. 5–7. Spectra for Au/Al₂O₃ (Fig. 5A) are characterized by the presence of adsorption bands at 540, 560 and 580 nm depending on the sample treatment. These bands are assigned to the plasmon resonance of gold metal particles in accordance with [48–50]. Profound band of plasmon resonance was detected for samples treated in O₂ and H₂ at 300 °C. Au/Al₂O₃ reduced in formaldehyde is characterized by relatively low intensity of spectrum in comparison with spectra for samples after high temperature treatment that could be assigned to higher dispersion of gold metal species in this sample proved by TEM. Contrary to alumina based catalysts there are two adsorption bands for Au/CeO₂ (Fig. 5B). One band observed within the range 540–615 nm corresponds to a plasmon resonance of gold metal particles. The position of the plasmon resonance peak depends on the sample treatment. As in case of alumina based samples plasmon peak for oxidized Au/CeO₂ sample is shifted to the red range by 40 nm compared to the reduced sample. Another peak at 425 nm could be assigned to the band of charge transfer (O–Au). The latter band is detected for the fresh sample and even for samples after high temperature

treatment being practically undetectable for the sample treated in formaldehyde. Note that contrary to Au/Al₂O₃ the spectrum for Au/CeO₂ reduced in formaldehyde is characterized by the intensive peak at 540 nm that manifests large contribution of relatively big gold metal particles in good agreement with TEM data (Fig. 1A).

Adsorption bands are present at 205, 360 and 420 nm in the UV-vis spectrum for the fresh Pd/Al₂O₃ sample (Fig. 5C). According to [51,52] and XPS data presented above the bands in the interval 200–300 nm are associated with several bands of charge transfer for PdO, PdCl_x(OH)₂_{4–x}^{2–x}, and Pd(NH₃)₄²⁺ species. These species could be formed under sample preparation due to the nature of used palladium precursor and compounds for samples washing. The adsorption in the interval 360–420 nm is characteristic for d–d transitions for Pd²⁺ ion [51–53]. Oxidation of Pd/Al₂O₃ sample at 300 °C results in the appearance of a new adsorption band well centered at 205 nm referred to the band of charge transfer for PdO. Similar band with low intensity is observed for Pd/Al₂O₃ sample treated in hydrogen or in formaldehyde in an agreement with XPS data described above showing the presence of PdO species in reduced samples. The spectra of all Pd/Al₂O₃ samples are characterized by the presence of non-selective adsorption within range 500–850 nm after different treatments typical for bulk PdO [54]. Similar non-selective adsorption is observed for Pd/CeO₂ samples treated in different media (Fig. 5D). The disappearance of charge transfer bands for different palladium species in Pd/CeO₂ samples could be due to saturation of spectrum within this range caused by the presence of ceria.

The spectra of bimetallic Pd–Au/Al₂O₃ are different from those for monometallic ones and characterized by the presence of two adsorption bands only at around 500 and 620 nm (see Fig. 6A and B). The band at 620 nm is usual for a plasmon resonance of gold metal particles being in contact with reducible oxide. It is well known that PdO oxide can easily undergo redox transformations [55,56]. Thus, one can propose that this band is associated with

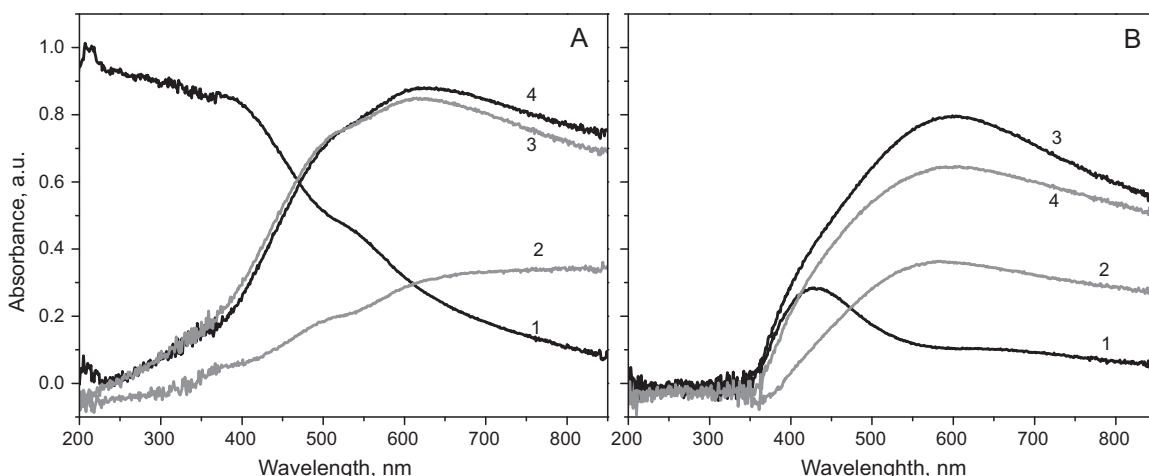


Fig. 6. UV-vis spectra of Pd-Au/Al₂O₃ (A), Pd-Au/CeO₂ (B) samples treated in different media: fresh sample (1), treated in formaldehyde (2), calcined in oxygen (3), reduced in hydrogen (4). Spectra for fresh samples were obtained by subtraction of the spectra of corresponding supports from the spectra of freshly prepared samples.

gold metal particles interacting strongly with PdO species. Indeed, an electronic interaction of Pd and Au was proved by XPS analysis of Pd-Au/Al₂O₃ sample. The band at 500 nm could be assigned more probably to the plasmon resonance of gold metal particles not covered with palladium species. In accordance with estimations made in [57] a peak shift by 40 nm in comparison with that for Au/Al₂O₃ could be caused by a change of gold particle size found by TEM. Note that intensity of the UV-vis spectrum for Pd-Au/Al₂O₃-FMD sample is much lower than that for spectra of Pd-Au/Al₂O₃-O and Pd-Au/Al₂O₃-H, the latter being similar to each other (Fig. 6A). However, intensity of the spectrum for Pd-Au/Al₂O₃-FMD is higher than that for Au/Al₂O₃-FMD probably due to the contribution of non-selective adsorption of PdO species in the bimetallic catalyst.

The spectra depicted in Fig. 6B for Pd-Au/CeO₂ after different treatment are more or less similar to those of Au/CeO₂ (Fig. 5B), which is in a good agreement with XPS data. A minor difference in the adsorption level at high wavelengths could be caused by the presence of non-selective adsorption of PdO species.

The dynamic changes of UV-vis spectra with the temperature increase from 50 °C to 350 °C under oxidation for monometallic and bimetallic samples are shown in Fig. 7. The spectra of Au/Al₂O₃ (Fig. 7A) start to change at 100 °C while the changes in Pd-Au/Al₂O₃ spectra occur only at 150 °C (Fig. 7C). Thus, the presence of palladium species results in the partial stabilization of oxidic gold species. However, the gold metal particles formation was almost completed at 250 °C for mono and bimetallic alumina based sam-

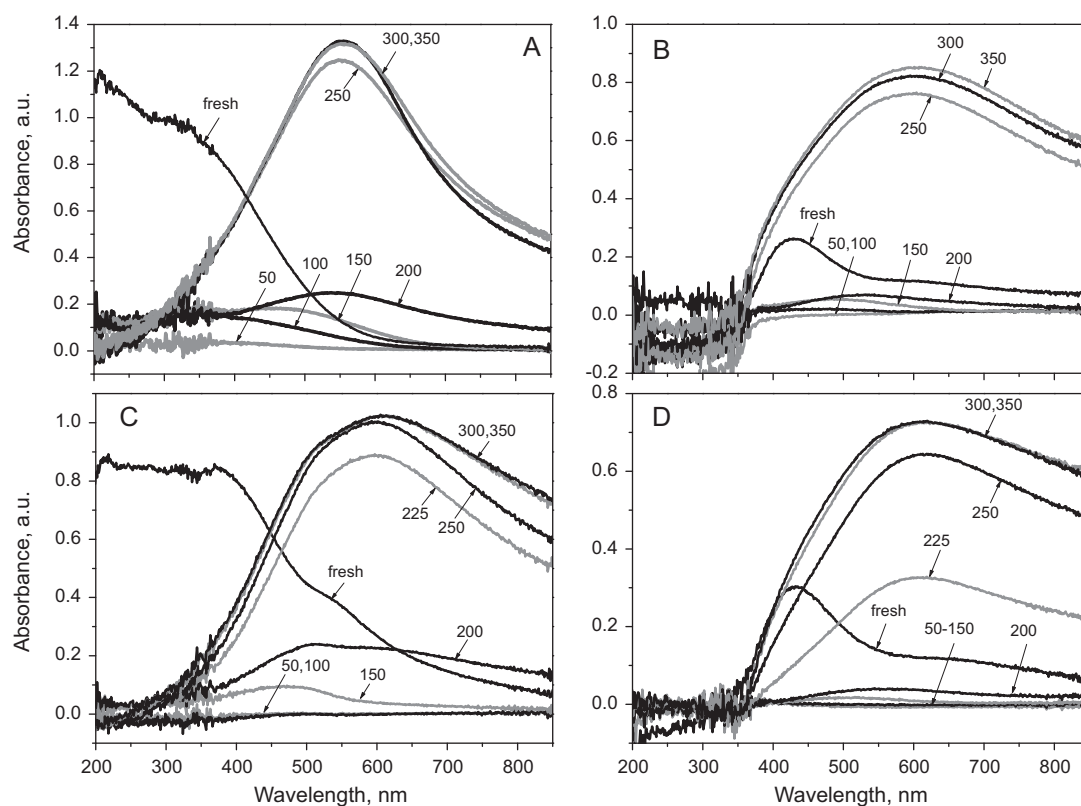


Fig. 7. UV-vis spectra for Au/Al₂O₃ (A), Au/CeO₂ (B), Pd-Au/Al₂O₃ (C), and Pd-Au/CeO₂ (D) catalysts vs. temperature under TPO treatment. Spectra for fresh samples were obtained by subtraction of the spectra of corresponding supports from the spectra of freshly prepared samples.

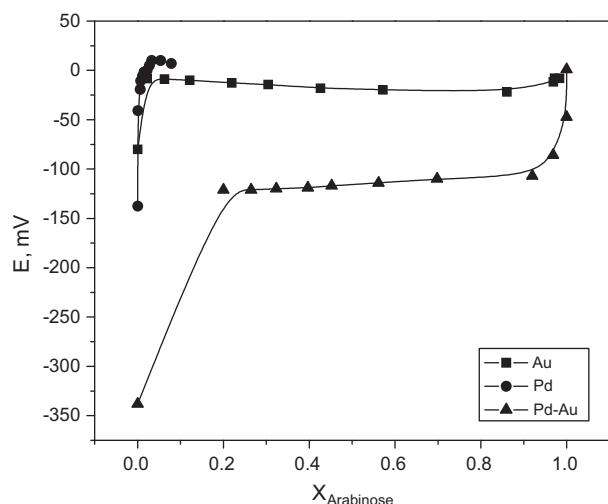


Fig. 8. Dependence of catalyst electrochemical potential on arabinose conversion for Pd/Al₂O₃, Au/Al₂O₃ and Pd–Au/Al₂O₃ catalysts calcined in oxygen at 60 °C, pH 8 and oxygen flow rate of 2.5 ml/min.

ples which was proved by the appearance and stabilization of plasmon resonance peak at this temperature. In the case of ceria the presence of palladium species does not influence significantly the dynamics of spectra changes with temperature Fig. 7B and D. The latter seems to be caused by strong enough interactions of gold species with ceria as was shown by XPS as well. Therefore, palladium species being deposited in small amounts on Au/CeO₂ are not able to compete with ceria surface sites for interaction with the gold species. Note that formation of gold metal particles in ceria based samples starts at higher temperature than in samples supported on alumina.

3.4. Selective oxidation of arabinose

In this work, the influence of metal, support and the catalysts treatment was studied in the oxidation of arabinose by molecular oxygen. Since arabinose oxidation results in the formation of arabinonic acid (see Scheme 1), accumulation of the product will result in the pH decrease and consecutively the catalyst deactivation. For this reason, the pH of the reaction mixture was kept constant at 8 by automatic titration with NaOH. Arabinonic acid was present in its salt form at the elevated pH. The catalyst potential behavior

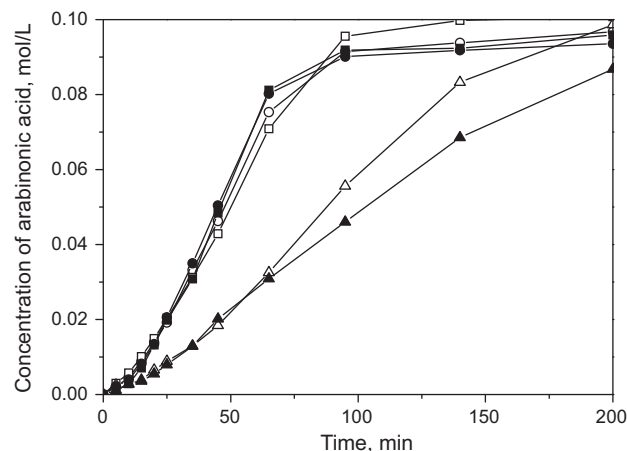


Fig. 9. Selective oxidation of arabinose to arabinonic acid over monometallic gold catalysts supported on alumina (open symbols) and ceria (black symbols) at 60 °C, pH 8 and oxygen flow rate of 2.5 ml/min. Samples calcined in oxygen marked with circles, reduced in hydrogen marked with squares and treated in formaldehyde marked with triangles.

was monitored *in situ* during the reaction reflecting the situation with the adsorbed species on the catalyst surface. In all cases, the catalyst potential shifts from the reduced state to the oxidized state as the reaction progresses. Unlike Au and Pd–Au catalysts, Pd catalysts were characterized with a sharp and larger shift of the catalyst potential from the reduced state to the oxidized one. This manifests that Pd is more prone to overoxidation while Au and Pd–Au have a higher resistance to it. The typical curves for catalyst potential change for mono- and bimetallic catalysts supported on alumina are presented in Fig. 8.

A number of different ways to describe the surface chemistry of the oxidative dehydrogenation mechanism have been proposed in the literature. In a pure dehydrogenation mechanism, the rate determining step is considered to be dehydrogenation of the hydroxyl functional group in arabinose to the intermediate aldehyde, arabinolactone, followed by the aldehyde hydration and dehydrogenation to the acid. The comparison of Pd, Au and Pd–Au catalysts in oxidation of arabinose to arabinonic acid is shown in Figs. 9 and 10. As can be seen from the curves, Au and Pd–Au samples displayed higher catalytic activity reaching a complete conversion. Note, that activity of monometallic gold catalysts practically does not depend on the support used (Fig. 9). Pd sam-

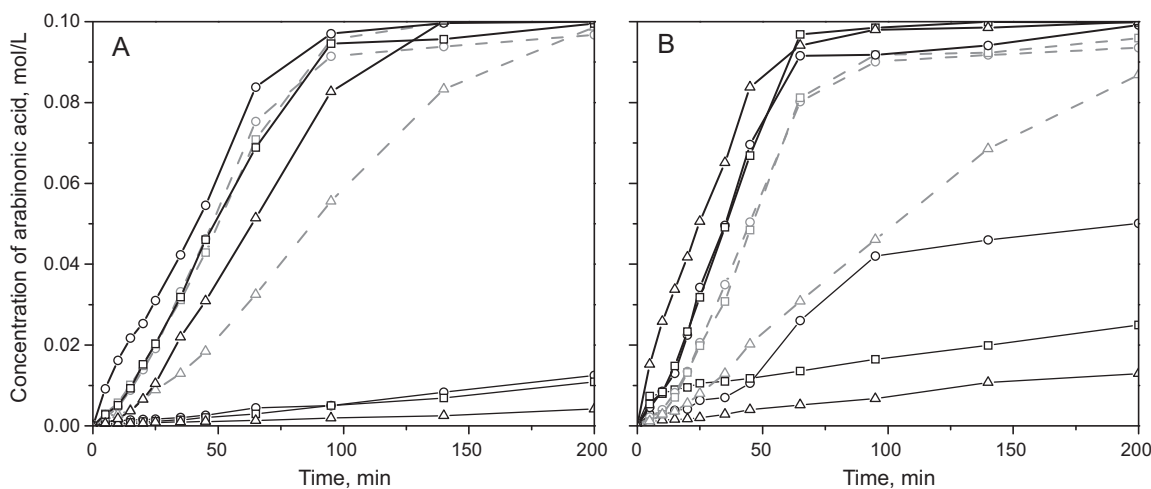


Fig. 10. Selective oxidation of arabinose to arabinonic acid over mono- and bimetallic Pd–Au catalysts supported on alumina (A) and ceria (B) at 60 °C, pH 8 and oxygen flow rate of 2.5 ml/min. Samples calcined in oxygen marked as (○) reduced in hydrogen (□) and treated in formaldehyde (△).

Table 3

Normalized rates and selectivity to arabinonic acid for Pd, Au and Pd–Au catalysts at 60 °C, pH 8 and oxygen flow rate of 2.5 ml/min.

Support	Catalyst					
	Pd		Au		Pd–Au	
	TOF (s ^{−1})	Select. to arabinonic acid	TOF (s ^{−1})	Select. to arabinonic acid at 50% conv.	TOF (s ^{−1})	Select. to arabinonic acid at 50% conv.
Al ₂ O ₃ –O	0.008	0.66	0.093	0.80	0.149	0.81
Al ₂ O ₃ –H	0.006	0.55	0.094	0.86	0.122	0.85
Al ₂ O ₃ –FMD	0.003	0.37	0.027	0.86	0.094	0.90
CeO ₂ –O	0.049	0.91	0.092	0.82	0.171	0.75
CeO ₂ –H	0.081	0.80	0.101	0.78	0.143	0.77
CeO ₂ –FMD	0.029	0.85	0.090	0.86	0.275	0.90

ples were less active in comparison with Au and Pd–Au, exhibiting only 20% conversion after 200 min (Fig. 10). It is also important to note that Pd/CeO₂ treated in O₂ at 300 °C showed an abrupt increase in catalytic activity after 45 min leading to 50% conversion after 200 min (see Fig. 10B). The type of catalyst treatment also influenced arabinose oxidation. All catalyst samples reduced in formaldehyde at room temperature showed low activity with the exception of Pd–Au/CeO₂. This could be related to the gold metal particle size, since smaller gold particles were detected for samples reduced in formaldehyde at room temperature than for those treated in O₂ and H₂ at relatively high temperature (300 °C). Note, that no leaching of metals (palladium or gold) was observed in all studied catalysts during aqueous phase oxidation of arabinose according to ICP analysis done before and after reaction.

Table 3 presents the normalized rates and selectivity to arabinonic acid at 50% conversion for Pd, Au and Pd–Au catalysts. Arabinolactone was the second product. The values for Pd samples are presented after the reaction time of 200 min because they displayed low conversion values. Selectivity was defined as the total number of moles of product *i* formed per total number of moles of arabinose converted for the given reaction time and turnover frequency (TOF) as the number of moles of product per mole of exposed catalytic site per unit time. Assuming each surface atom constitutes an active centre, the TOF can then be given as,

$$TOF = \frac{n_{Ara}}{n_{Me}Dt}$$

where n_{Ara} is number of moles of the product, arabinonic acid, n_{Me} is the number of moles of the metal, D is dispersion and t is time. In the current work, the TOF values were calculated as the number of moles of product per mole of exposed catalytic site per unit time during the first 45 min taking into account the metal dispersion D (Table 3). For Pd catalysts, the number of surface metal atoms in a supported metal catalyst was estimated by chemisorption of CO while for Au and Pd–Au catalysts, the number of surface metal atoms was derived through estimation of gold particle size by transmission electron microscopy (TEM). The maximum TOF was observed for Pd–Au samples, with Pd–Au/CeO₂ treated in formaldehyde being the most active with a TOF value of 0.275 s^{−1}. Because of the observed TOF for Pd–Au exceeding that of pure Au samples, it can be presumed that the synergetic effect of Pd on the activity of Au contributed to the higher activity of the bimetallic catalysts.

There is a consistency in this behavior with oxidation of other sugars and alcohols such as D-lactose and glycerol reported in literature [23–27]. Comparison between Au and Pd catalysts revealed that Au catalysts were more active and selective for the production of the first reaction product, lactobionic acid than Pd. Bimetallic Pd–Au catalysts in the oxidation of glycerol had also higher selectivity to glyceric acid compared with the monometallic Au.

4. Conclusions

Aqueous phase oxidation of arabinose to arabinonic acid on mono and bimetallic Pd–Au catalysts was carried out focusing on the dependence of the support nature and sample pretreatment on the catalytic properties. Bimetallic Pd–Au catalysts have demonstrated higher activity and selectivity in comparison with that for monometallic gold and palladium samples. Thus, the presence of mixed Au–Pd species is a key factor for higher activity of these catalysts in oxidation of arabinose similar to oxidation of different alcohols and other saccharides described in the literature. As a rule, bimetallic catalysts supported on ceria are characterized with higher activity than supported on alumina being less dependent on the sample pretreatment. Indeed, the Pd–Au/CeO₂ catalyst treated in formaldehyde manifests the highest activity in the studied reaction.

Systematic study of bimetallic Pd–Au catalysts supported on alumina and ceria by TEM, XPS and UV–vis spectroscopy revealed some tendencies in the formation of palladium–gold species. More pronounced mutual interactions between gold and palladium were observed on alumina. These two metals being supported together on alumina were not practically reduced in formaldehyde in contrast with monometallic samples. The reduction of Pd–Au/Al₂O₃ catalyst in hydrogen results in the formation of well mixed metallic Au–Pd species with possible formation of Au–Pd alloy resistant to reoxidation in air at room temperature. On the other hand, the calcination of the same Pd–Au/Al₂O₃ sample in oxygen flow leads to formation of some Au–Pd alloys covered with a thin PdO layer, resembling a core–shell structure. According to the data obtained, it can be concluded that the interaction of Au and Pd with reducible ceria competes with mutual interactions between these metals. Complete mixing of gold and Pd species supported on ceria was not reached through any sample treatment. Along with formation of Au–Pd alloy there are PdO and gold species forming core–shell structures.

Catalytic activity of gold species supported on ceria and alumina is almost the same. Formation of Au–Pd alloys did not change significantly activity of alumina based catalyst, while core–shell structures formed by Au–Pd alloys and thin layers of PdO or Au species are characterized with high activity. Therefore, it can be concluded that gold metallic species and Au–Pd alloys are mainly responsible for activation of arabinose while an easy redox transformation of Pd species can provoke oxygen activation. Thus, core–shell structures formed by gold species or Au–Pd alloy covered with PdO film manifest synergetic effect in the selective arabinose oxidation by molecular oxygen.

Acknowledgments

The authors would like to express their gratitude to E. Flores, P. Casillas, V. García, F. Ruis, E. Aparicio, G. Vilchis Hurtado, M. Sainz, J. Peralta and J. Palomaris Sánchez for their kind technical assis-

tance in experimental work. This research project was supported by DGAPA–PAPIIT (UNAM, Mexico) through Grants No. IN 224510 and Environmental Nanotechnology University Program (PUNTA-UNAM). This work is also part of the activities at Åbo Akademi University Process Chemistry Centre within the Finnish Centre of Excellence Program (2006–2011) by the Academy of Finland.

References

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–2463.
- [2] J.J. Bozell, J.E. Holladay, D. Johnson, J.F. White, "Top Value Added Candidates from Biomass" Volume II: Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, 2007.
- [3] P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 49 (2007) 197–340.
- [4] S. Willför, B. Holmbom, *J. Wood Sci. Technol.* 38 (2004) 173–179.
- [5] B.T. Kusema, C. Xu, P. Mäki-Arvela, S. Willför, B. Holmbom, T. Salmiand, D.Y. Murzin, *J. Chem. Reactor Eng.* 8 (A44) (2010) 1–16.
- [6] C. Baatz, U. Prüße, *Catal. Today* 122 (2007) 325–329.
- [7] A.K. Singh, J. Srivastavaand, S. Rahmani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 271 (2007) 151–160.
- [8] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647–1650.
- [9] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, G. Scari, *J. Catal.* 211 (2002) 464–469.
- [10] F. Porta, L. Prati, *J. Catal.* 224 (2004) 397–403.
- [11] C.L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Catal. Today* 103 (2005) 203–212.
- [12] A. Gaiassi, L. Prati, *Catal. Today* 141 (2009) 378–384.
- [13] D.I. Enache, D.W. Knight, G.J. Hutchings, *Catal. Lett.* 103 (2005) 43–52.
- [14] C. Milone, R. Ingoglia, A. Pistone, G. Neri, S. Galvagno, *Catal. Lett.* 87 (2003) 201–209.
- [15] V.Z. Radkevich, T.L. Senko, K. Wilson, L.M. Grishenko, A.N. Zaderkoand, V.Y. Diyuk, *Appl. Catal. A: Gen.* 335 (2008) 241–251.
- [16] S. Biella, M. Rossi, *Chem. Commun.* 3 (2003) 378–379.
- [17] S. Biella, G.L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, *Catal. Today* 72 (2002) 43–49.
- [18] M. Comotti, C.D. Pina, R. Matarrese, M. Rossi, *Angew. Chem.* 43 (2004) 5812–5815.
- [19] A. Mirescu, U. Prüße, *Catal. Commun.* 7 (2006) 11–17.
- [20] C. Baatz, U. Prüße, *J. Catal.* 249 (2007) 34–40.
- [21] N. Thielecke, M. Aytemir, U. Prüße, *Catal. Today* 121 (2007) 115–120.
- [22] C. Baatz, N. Decker, U. Prüße, *J. Catal.* 258 (2008) 165–169.
- [23] A. Mirescu, U. Prüße, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 644–652.
- [24] B.T. Kusema, B.C. Campo, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, Yu.D. Murzin, *Appl. Catal. A: Gen.* 386 (2010) 101–108.
- [25] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Catal. Lett.* 99 (2005) 181–185.
- [26] N. Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 256 (2006) 21–28.
- [27] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 210–214.
- [28] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319–388.
- [29] A.M. Venezia, V. La Parola, V. Nicoli, G. Deganello, *J. Catal.* 212 (2002) 56–62.
- [30] K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, N. Iverlund, S. Järas, *J. Catal.* 231 (2005) 139–150.
- [31] A.M. Venezia, R. Murania, G. Pantaleo, G. Deganello, *J. Catal.* 251 (2007) 94–102.
- [32] C. Campbell, C. Peden, *Science* 309 (2005) 713–714.
- [33] A. Corma, M.E. Domine, *Chem. Commun.* 31 (2005) 4042–4044.
- [34] A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. Garcia, *Chem. Commun.* 30 (2006) 3178–3180.
- [35] T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today* 19 (1994) 247–284.
- [36] V.V. Kriventsov, I.L. Simakova, A. Simakov, E. Smolentseva, F. Castillon, M. Estrada, E. Vargas, E.P. Yakimchuk, D.P. Ivanov, D.G. Aksenov, D.V. Andreev, B.N. Novgorodov, D.I. Kochubey, S. Fuentes, *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res. A* 603 (2009) 185–187.
- [37] S. Ivanova, V. Pitchon, Y. Zimmermann, C. Petit, *Appl. Catal. A: Gen.* 298 (2006) 57–64.
- [38] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta, *Catal. Today* 117 (2006) 62–68.
- [39] O.V. Komova, A.V. Simakov, G.A. Kovalenko, N.A. Rudina, T.V. Chuenko, N.A. Kulikovskaya, *Kinet. Catal.* 48 (2007) 803–811.
- [40] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *J. Catal.* 158 (1996) 354–355.
- [41] A.A. Herzing, A.F. Carley, J.K. Edwards, G.J. Hutchings, C.J. Kiely, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1492–1501.
- [42] J.K. Edwards, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *J. Catal.* 236 (2005) 69–79.
- [43] F.-W. Chang, H.-Y. Yu, L.S. Roselin, H.-C. Yang, T.-C. Ou, *Appl. Catal. A: Gen.* 302 (2006) 157–167.
- [44] S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Catal. Today* 72 (2002) 63–78.
- [45] P.A.P. Nascente, S.G.C. de Castro, R. Landers, G.G. Kleiman, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 4659–4666.
- [46] S. Marx, A. Baiker, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6191–6201.
- [47] <http://www.saltlakemetals.com/PalladiumInfo1.htm>.
- [48] T. Salama, T. Shido, R. Ohnishi, M.J. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3688–3694.
- [49] W. Chen, J. Zhang, W. Cai, *Scripta Mater.* 48 (2003) 1061–1066.
- [50] A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, A.N. Kharlanov, D.I. Kochubey, N. Bogdanchikova, A.Y. Stakheev, *J. Mol. Struct.* 642 (2002) 129–136.
- [51] J.F. Boily, T.M. Seward, *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (2005) 3773–3789.
- [52] C.D. Tait, D.R. Janecky, P.S.Z. Rogers, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 1253–1264.
- [53] A.S. Sass, V.A. Shvets, G.A. Savelyeva, V.B. Kazanskii, *Kinet. Catal.* 26 (1985) 1149–1156.
- [54] P.O. Nilson, M.S. Shivaraman, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12 (1979) 1423–1427.
- [55] G. Perez, S. Fuentes, V. Petranovskii, A. Simakov, *Catal. Lett.* 110 (2006) 53–60.
- [56] G. Perez, F. Castillon, A. Simakov, H. Tiznado, F. Zaera, S. Fuentes, *Appl. Catal. B: Environ.* 69 (2007) 219–225.
- [57] I.V. Tuzovskaya, N.E. Bogdanchikova, A.V. Simakov, V.V. Gurin, A.N. Pestryakov, M. Avalos, M.H. Farias, *Chem. Phys.* 338 (2007) 23–32.



Gold catalysts supported on nanostructured Ce–Al–O mixed oxides prepared by organic sol–gel

Elena Smolentseva^a, Andrey Simakov^{a,*}, Sergey Beloshapkin^b, Miguel Estrada^c, Eunice Vargas^d, Vladimir Sobolev^e, Roman Kenzhin^e, Sergio Fuentes^a

^a Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107 Carretera Tijuana a Ensenada, C.P. 22860, Ensenada, Baja California, Mexico

^b Materials and Surface Science Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland

^c Posgrado en Física de Materiales, Centro de Investigación Científico y de Educación Superior de Ensenada, C.P. 22860, Ensenada, B.C., Mexico

^d Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Área Nanotecnología, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C., Mexico

^e Borekov Institute of Catalysis, C.P. 630090, Novosibirsk, Russia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 July 2011

Received in revised form 2 December 2011

Accepted 5 December 2011

Available online 13 December 2011

Keywords:

Gold
Nanoparticles
Ceria–alumina
Mixed oxides
Sol–gel
Transient analysis

ABSTRACT

Nanostructured ceria–alumina mixed oxides containing different concentrations of ceria (10 and 30 wt.%) were prepared by the sol–gel method using organo-metallic precursors of alumina and ceria. The size of alumina and ceria particles in the prepared Ce–Al–O mixed oxides was smaller than that of pure alumina or ceria. The gold catalysts (3 wt.% Au) supported on ceria–alumina mixed oxides by deposition–precipitation (DP) using HAuCl₄ and urea were characterized by several techniques: TEM, XPS and UV–vis spectroscopy, and temperature programmed reduction/oxidation (TPR/TPO). The catalytic activity of prepared Au/CeO₂–Al₂O₃ catalysts in CO oxidation was higher than that of Au/Al₂O₃ and Au/CeO₂ catalysts. Nanostructured ceria incorporated into an alumina matrix has been found quite effective for gold species activation in CO oxidation. In fact, transient analysis of CO oxidation provided an estimate of the relative content of (Au–ceria vacancy) active sites in catalysts. Obtained values are in good agreement with the order of activity for tested samples and gold dispersion according to EXAFS data.

Crown Copyright © 2011 Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the past decades highly dispersed gold nanospecies supported on various metal oxides have been reported to be active in many reactions including low temperature CO oxidation [1,2] and the water gas shift (WGS) reaction [3–5]. The catalytic activity of these gold catalysts strongly depends on the gold particle size, method of gold deposition, pretreatment conditions and nature of the supports [2]. The reducible support plays a decisive role in the formation and distribution of oxygen vacancies as well as in gold particle dispersion and shape, which are directly reflected on catalytic activity [2]. As a rule, gold nanoparticles supported on TiO₂, Fe₂O₃ [6], Co₃O₄ [7] or MgO [8] are active in CO oxidation.

Gold supported on nanocrystalline bulk ceria was recently found to exhibit excellent activity in CO oxidation [9–11] and the WGS reaction [12–14]. Deposition of ceria over porous materials is another way to prepare nanostructured ceria. As an example, application of alumina covered with ceria as support for gold catalysts drastically enhances the catalytic activity of gold species in CO

oxidation, in comparison with gold catalysts supported on pure ceria or alumina [15]. Authors explained this effect by (i) the higher dispersion of gold on CeO₂/Al₂O₃ in contrast with the dispersion on Al₂O₃ and (ii) a strong promoting effect of ceria on the oxidation state of gold species. As previously shown [16], gold catalysts supported on alumina–ceria mixed oxides prepared by co-precipitation exhibit higher activity in the NO + CO reaction than gold supported on pure ceria. Similar tendencies were found for other noble metals supported on CeO₂/Al₂O₃ oxides [17,18]. On the other hand, highly active and stable gold catalysts were prepared for the WGS reaction by applying mixed ceria–alumina support, synthesized by mechano-chemical activation of the mixture of pure ceria and alumina [19]. However, mechano-chemical activation is less effective than co-precipitation [16] or the sol–gel technique [20,21] in increasing ceria dispersion. The synthesis of mixed oxides by sol–gel is well known to confer important structural, textural and chemical characteristics to noble metal catalysts, due to a better control of oxide–oxide interactions at the molecular scale. In addition, the sol–gel process permits to obtain highly homogeneous materials by incorporation of several components in a single-step synthesis [22]. Furthermore, application of the sol–gel technique enhances the formation of structural defects in oxides used as supports thus improving the catalytic activity [23].

* Corresponding author. Tel.: +52 646 174 46 02x360; fax: +52 646 174 46 03.
E-mail address: andrey@cnyun.unam.mx (A. Simakov).

The aim of the present work was to investigate the effect of ceria in nanostructured ceria–alumina mixed oxides prepared by sol–gel on the behavior of Au/Ce–Al–O catalysts in room-temperature CO oxidation.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Nanostructured Ce–Al–O mixed oxides with different content of ceria (10 and 30 wt.%) close to that in [15] were prepared by the sol–gel method from organo-metallic precursors following a procedure reported previously in [20,21]. A solution of cerium (III) 2,4-pentanedionate hydrate (Alfa-Aesar) in ethanol with moderate agitation was added to a mixture of aluminum sec-butoxide (Alfa-Aesar) in 2-methyl-2,4-pentanediol (Alfa-Aesar), left in reflux for 3 h with moderate agitation at 90 °C. Hydrolysis was attained by addition of deionized water. The obtained gel was aged for 10 h. Samples were dried under vacuum (about 10^{-3} Torr) at 100 °C for 12 h and then heated in an N₂ atmosphere up to 450 °C and maintained for 12 h, with a later treatment in O₂ at 650 °C for 4 h for decomposition of organic precursors.

Alumina prepared by sol–gel from organic precursors according to the procedure described above and commercial CeO₂ (Alfa-Aesar) were used as supports as well.

Gold (3 wt.%) was supported by deposition–precipitation using urea as a precipitation agent as in [24,25]. Four grams of support were added to 400 ml of an aqueous solution of HAuCl₄ (1.6×10^{-3} M) and urea (0.42 M). The initial pH of the solution was ~2. The suspension was vigorously stirred at 80 °C for 4 h. Then the suspension was filtered and washed with ammonium hydroxide (25 M) for 30 min. After stirring with ammonium hydroxide the pH of the solution was ~10. Finally, samples were washed in water until they reached pH 7, then filtered, and dried at room temperature for 24 h. The mixed support and catalyst samples are encoded as Ce(N)–Al and Au/Ce(N)–Al, where N (10 or 30) manifests ceria content (10 or 30 wt.%), respectively.

2.2. Sample characterization

The obtained gold samples were chemically analyzed with an inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using a Varian Liberty 110 ICP Emission Spectrometer. Typically, 30 mg of sample were dissolved in 20 ml of (H₂SO₄:HCl:HNO₃ = 6:6:3) acids and the sample was heated to 150 °C. The specific surface area of the samples was determined using the BET method by nitrogen thermal adsorption measurements in a Gemini 2600 Micromeritics device. Before analysis, samples were heated in Ar flow to 300 °C for 1 h.

X-ray diffraction (XRD) analysis was done with a Philips X'pert diffractometer equipped with a curved graphite monochromator applying Cu K_α ($\lambda = 0.154$ nm) radiation. Transmission electron microscopy (TEM) was performed with a JEOL 2010 Microscope. The sample was dispersed in isopropanol and dropped on a copper grid coated with carbon film. To determine the mean diameter of gold particles more than 200 particles were chosen. The mean diameter (d_m) of particles was calculated using the well-known procedure of particle size distribution histograms with the following formula: $d_m = \sum_i (x_i d_i) / \sum_i x_i$, where x_i is the number of particles with diameter d_i .

XPS data were obtained by a Kratos AXIS 165 spectrometer using monochromatic AlK_α radiation ($h\nu = 1486.58$ eV) and fixed analyzer pass energy of 20 eV. All measured binding energies (BE) were referred to the C1s line of adventitious carbon at 284.8 eV.

Spectrum deconvolution was done with background estimation using Shirley software.

UV–vis diffuse reflectance spectra (UV–vis DRS) were recorded at room temperature for gold samples treated in different gases (H₂, O₂ or He) with continuous temperature increase from 50 up to 350 °C with a ramp rate of 20 °C/min using a Varian Cary 300 Scan Spectrophotometer equipped with a standard diffuse reflectance unit. Teflon PTF Halon (Varian) was used as a reference. Each UV–vis DR spectrum presented below was obtained by subtraction of the fresh sample spectrum from the spectrum for the sample treated at different temperatures.

Temperature-programmed reduction (TPR), oxidation (TPO) and decomposition in helium flow (TPD) of freshly prepared gold samples were obtained under linear sample heating with a ramp rate of 20 °C/min up to 350 °C using gas mixtures 3% H₂ + He; 20% O₂ + He or 99% of pure helium, respectively, and in-line gas phase analysis with an HPR20 mass spectrometer (Hiden). The relative content of desorbed products was estimated taking into account all possible mass-fragments according to the Hiden mass-library, while hydrogen and oxygen uptake was calculated using reference gas mixtures.

FTIR spectrometer Nexus-760 with *in situ* cell from Harrick was used for DRIFT analysis of CO adsorbed at –40 °C. Before CO adsorption sample was pre-reduced *in situ* in flow of hydrogen (5 vol.%) diluted with helium with temperature increase up to 350 °C with ramp rate of 10 °C/min. Then sample in FTIR cell was purged with helium with simultaneous decrease of sample temperature to 25 °C. Further decrease of sample temperature up to –40 °C was carried out under evacuation with mechanical pump. The residual pressure was 10^{-3} Torr. The trap at –190 °C was used in order to avoid sample poisoning with oil vapor. CO adsorption (5 Torr) in the presence of oxygen (1 Torr) was performed at –40 °C. The FTIR spectra were recorded in K.M. units using MTC detector cooled by liquid nitrogen. The spectrum of sample before adsorption was used as a reference. All gases before entrance to FTIR cell were passed through a trap cooled at liquid nitrogen before admission to the IR cell. Gas phase components were controlled in line by HPR-20 mass spectrometer.

A catalytic activity test of CO oxidation at 25 °C was performed in a laboratory-made Pyrex flow reactor with gas mixture of UHP grade 1% CO + 0.5% O₂ + 0.5% Ar + He (80 ml/min) obtained by mixing pure components using massflow controllers (Matheson) and in-line mass spectroscopic analysis (HPR 20, Hiden). Residence time was about 10 g_{CAT} h mol CO^{–1}. Before the catalytic test, the catalyst was pre-reduced in hydrogen mixture (3% H₂ + He) or pre-oxidized in oxygen mixture (20% O₂ + He) with a temperature increase up to 350 °C with a ramp rate of 20 °C/min. Then the sample was purged by helium with a temperature decrease to 25 °C. Catalytic activity was expressed as value of CO consumed (mol) normalized on sample weight (g), surface gold atoms (mol) estimated from TEM or from EXAFS data. Carbon balance calculated as the CO consumed/CO₂ formed ratio was equal to 1 with the exception of the first ~15 s of contact of the reaction mixture with the catalyst bed. The CO, O₂ and CO₂ concentration were calculated using reference gas mixtures.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of supports

3.1.1. X-ray diffraction

XRD patterns of the studied supports are presented in Fig. 1. The pattern of alumina is characterized by the presence of two-theta peaks at 36.9°, 45.8° and a more intense peak at 66.8° corresponding to the (222), (400) and (440) crystallographic planes, respectively. The XRD pattern of commercial ceria shows pronounced

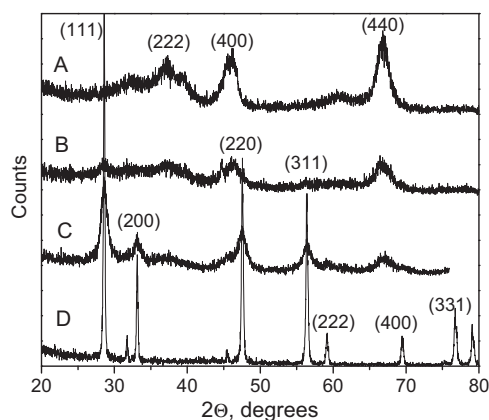


Fig. 1. XRD patterns of samples: (A) Al_2O_3 , (B) Ce(10)-Al , (C) Ce(30)-Al and (D) CeO_2 .

and narrow two-theta signals at 28.6° , 33.1° , 47.5° , 56.4° , 59.2° , 69.5° , 76.8° and 79.1° , which could be indexed to the (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1) and (4 2 0) planes of the fluorite cubic ceria structure, respectively (see Fig. 1). The estimated size of ceria particles was about 43 nm. The value was obtained from the width of diffraction peak at 28.6° using Scherrer's formula. In XRD patterns of mixed oxides peaks were confirmed corresponding to alumina and ceria as well. Note that peak widths for mixed samples were different from those for individual oxides. An estimation of the size for alumina particles using the peak at 66.8° gave the following values: 6.4 nm, 5.5 nm and 5.1 nm for Al_2O_3 , Ce(10)-Al and Ce(30)-Al samples, respectively. In turn, the size of ceria particles was about 3.2 nm and 9.0 nm for the Ce(10)-Al and Ce(30)-Al samples, respectively (Fig. 2). The ceria particles from the mixed oxides obtained in this work were smaller in size than those reported in [15] for ceria supported on alumina prepared by impregnation or for ceria mechano-chemically activated with alumina [19]. On the other hand, presently obtained values are comparable with the size (4–8 nm) of ceria–alumina mixed oxides prepared by co-precipitation [16] and by sol–gel [26,27].

Thus, the incorporation of ceria into the alumina matrix via the sol–gel method resulted in a decrease in ceria particle size but did not significantly affect the size of alumina particles. However, the introduction of ceria into alumina led to an increase in BET surface

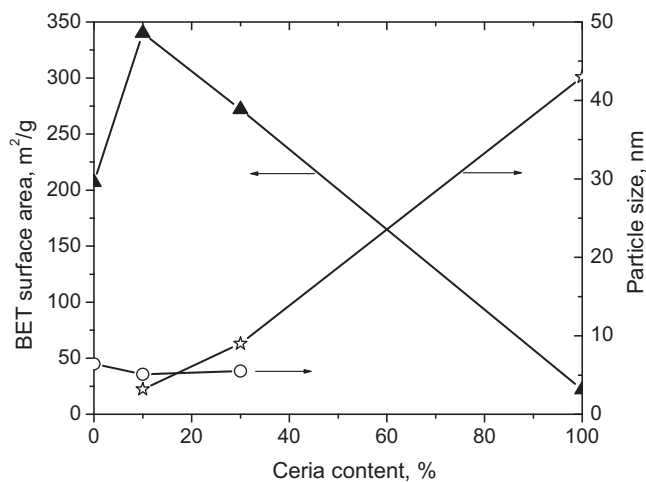


Fig. 2. The BET surface area (▲) and particle size of ceria (☆) and alumina (○) oxides estimated from peak width of CeO_2 (1 1 1) and Al_2O_3 (4 4 0) for CeO_2 , Al_2O_3 and Ce(N)-Al samples.

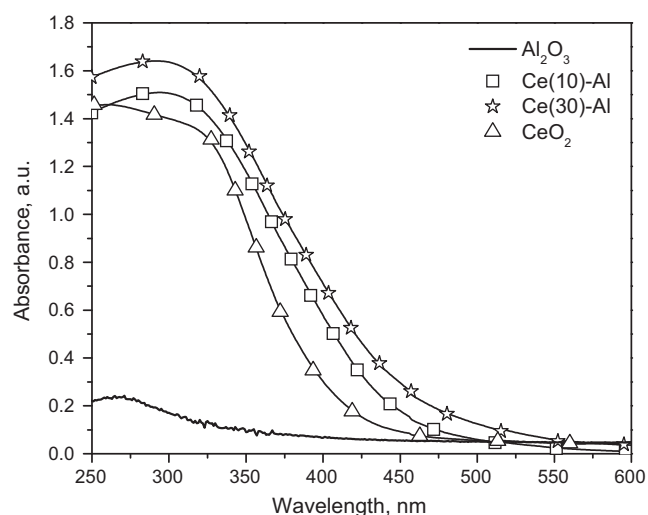


Fig. 3. UV–vis DR spectra of studied supports.

area of the mixed oxides in contrast with that for pure alumina (see Fig. 2).

3.1.2. UV–vis DR spectra

Fig. 3 shows the UV–vis DR spectra of prepared supports. Pure alumina displayed an absorption band at around 260 nm, likely due to the presence of structural defects in the sol–gel material [20]. The UV–vis DR spectra for CeO_2 and Ce-Al samples were similar to each other and showed adsorption starting at around 500 nm [28]. The DR spectra of the samples after Kubelka–Munk treatment are shown in Fig. 4. The intersection between the linear fit and the photon energy axis gives the value of the band-gap energy (E_{gap}) according to the procedure described in [29]. The value for band-gap energy of the commercial ceria sample was estimated as 3.55 eV. It is well known that the value of the band-gap energy for ceria depends on sample preparation and size of ceria crystals. Ultra fine ceria particles of about 5 nm in size are characterized by band-gap energy equal to 3.0 eV [30]. On the other hand, the ceria nanoparticles of 2.6 and 4.1 nm synthesized by the microemulsion method reveal different values of band-gap energy (3.44 and 3.38 eV, respectively) [31]. The band-gap energy for ceria nanocrystals of 2.6–6.9 nm is estimated at around 3.4 eV in [32]. As shown in [27] ceria–alumina supports prepared by sol–gel from inorganic precursors with ceria particles of 3.2 and 2.1 nm are characterized by band-gap energy values of 2.92 and 3.00 eV, respectively.

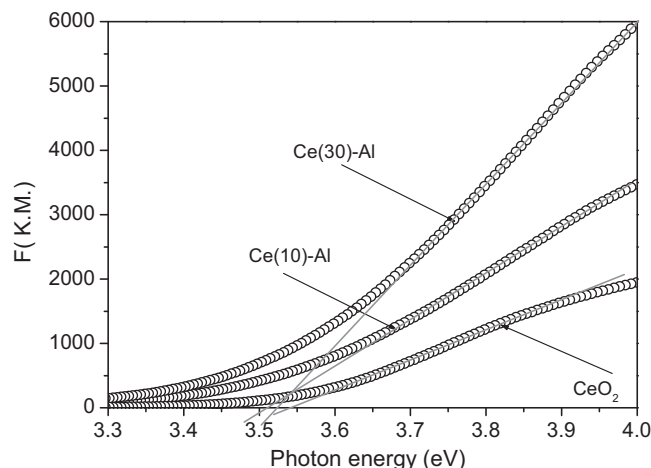


Fig. 4. UV–vis spectra of studied supports transformed in Kubelka–Munk function.

However, the Ce(10)–Al and Ce(30)–Al samples prepared in this work revealed similar values of band-gap energy equal to 3.51 and 3.52 eV respectively, comparable with the value for commercial ceria which is 3.55 eV, in contrast with the drastic difference in ceria particle size for the mentioned samples. The ceria–alumina interaction may affect the value of the band-gap energy, because ceria in Ce–Al–O mixed oxides is mostly embedded into alumina.

3.2. Characterization of catalysts

During the deposition–precipitation procedure changes in color intensity of gold solutions were observed. The initial bright-yellow color changed to an inconspicuous yellow, the rate of change being dependent on the support. As a rule, these changes were faster for the samples including ceria than with pure alumina because of the more rapid anchoring of gold species on ceria than on alumina. Among other important factors that must be taken into account during the preparation of gold catalysts is the isoelectric point (IEP) of the supports [33]. The IEP of alumina and ceria used in this work was approximately 7–8 and 6.7–8.6, respectively. Mixed oxides may exhibit IEP values intermediate to those of the corresponding pure oxides [34]. Indeed, according to [15], $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mixed oxides show an IEP equal to 8.14. The pH value for the final solution was about 8 after 4 h of gold deposition. This value is closer to the IEP of ceria. Therefore, it is possible to expect a more complete deposition of gold hydroxide species on ceria rather than on alumina [33].

3.2.1. TEM analysis

The gold particle size distribution for samples treated in different media (H_2 or O_2) estimated from TEM images is presented in

Fig. 5. 15 micrographs were taken for each sample in order to make estimation well because of low contrast between ceria and gold in TEM. More than 200 particles were measured for each sample. The average particle size depends on both the support used and the nature of the gases used for sample treatments. The gold metal particles were formed due to both chemical reduction and thermal decomposition of the gold precursor. In addition, according to our data obtained with mass-spectrometry, chemical reduction of the gold precursor proceeded through interaction with hydrogen and/or with other reducing compounds (urea, ammonia), which were present on the sample surface due to the preparation procedure (data will be presented in Section 3.2.3). Metal gold particles may be expected to form more rapidly at low temperature under reduction than under oxidation, in particular on inert supports. Indeed, for non-reducible supports such as alumina, pretreatment conditions of the sample dramatically affected gold particle size, while gold metal particles supported on reducible oxides such as ceria were approximately of the same diameter if either reduced or oxidized. The latter could be explained by a stronger chemical interaction of gold species with ceria than with alumina. In the case of reducible supports such as ceria there is one more type of gold species interaction with the support which should be taken into account [35]. As described in [36], freshly formed metal gold species strongly interact with the vacancies in partly reduced ceria. In turn, partial reduction of ceria may be catalyzed in the presence of gold species on the ceria surface as observed in [12,13,35] and this was also shown experimentally in our work (data will be presented below).

In the case of mixed oxides non-uniform distribution of particle size was observed probably due to the interaction of gold species with both alumina and ceria. Indeed, reduced and oxidized

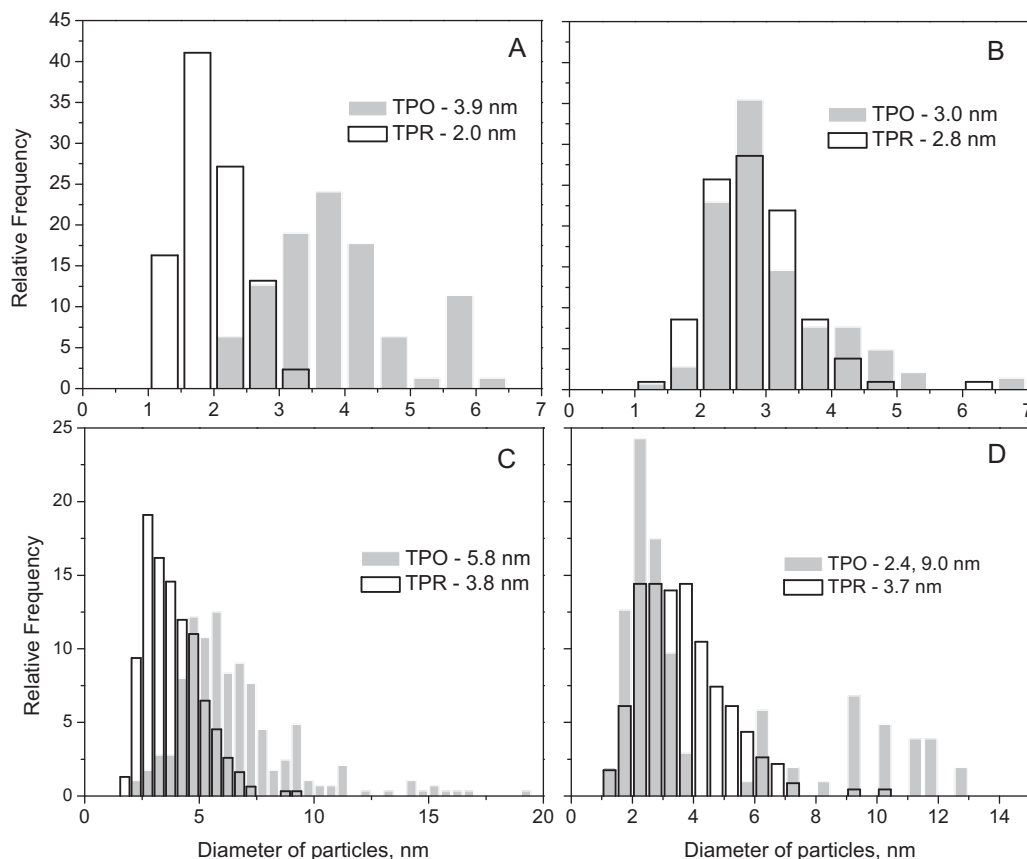


Fig. 5. Gold particle size distribution for gold including samples heated at 350 °C in hydrogen (TPR) and in oxygen (TPO) according to TEM analysis: (A) Au/Al₂O₃, (B) Au/CeO₂, (C) Au/Ce(10)–Al and (D) Au/Ce(30)–Al.

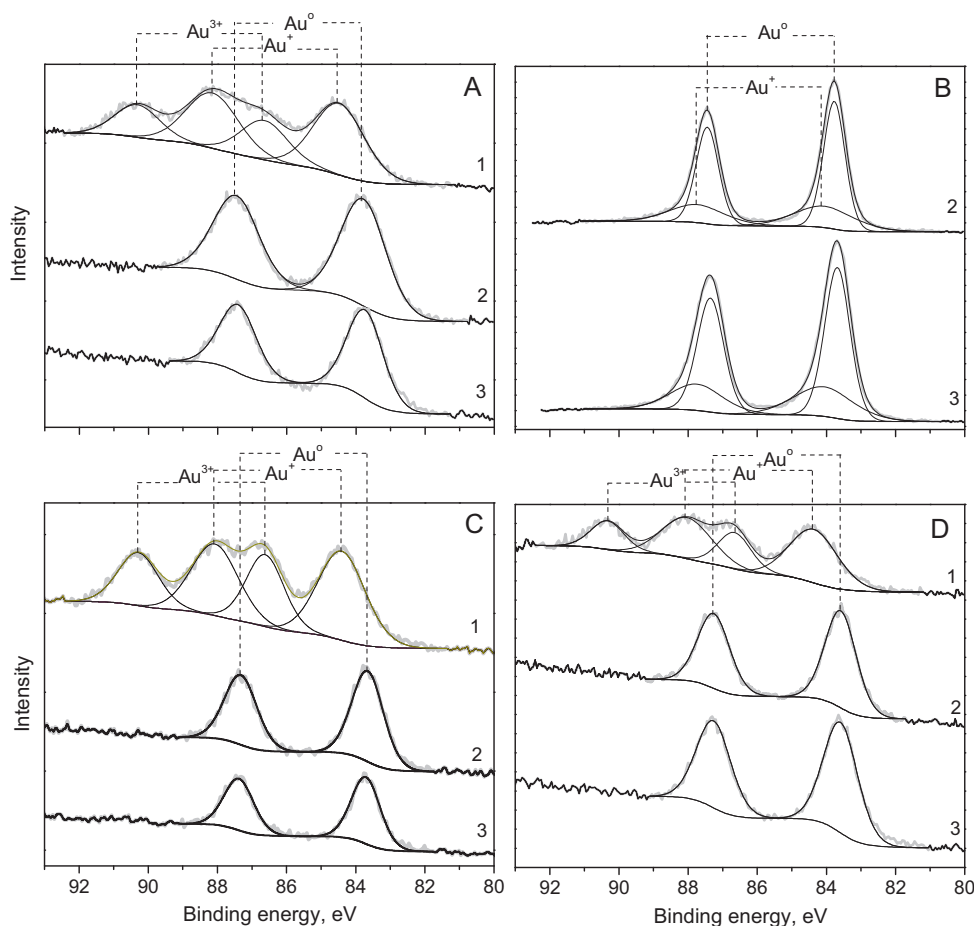


Fig. 6. Au 4f XPS spectra of samples: (A) Au/Al₂O₃, (B) Au/CeO₂, (C) Au/Ce(10)–Al and (D) Au/Ce(30)–Al. XPS spectra presented for untreated samples (1), samples calcined in oxygen at 350 °C (2) and reduced in hydrogen at 350 °C (3).

Au/Ce–Al samples displayed a bimodal distribution of gold metal particles.

3.2.2. XPS analysis

The XPS spectra of gold catalysts either untreated or heated in oxygen or in hydrogen at 350 °C are presented in Fig. 6. The Au 4f spectra, characterized by the two spin-orbit components, Au 4f_{7/2} and Au 4f_{5/2} separated by 3.67 eV, exhibited three doublets attributed to different gold species. The curve fitting of spectrum Au 4f indicates Au 4f_{7/2} components at BE value around 83.8; 84.5 and 86.6 eV, which can be attributed to Au⁰, Au⁺ and Au³⁺ according to [37–39]. Note that untreated gold catalysts were characterized by the presence of cationic gold species (Au⁺ and Au³⁺). No metallic gold species were found in these samples, which is in good agreement with our EXAFS analysis of these samples presented in [40,41]. It is shown that the gold catalysts supported on nanostructured Ce–Al–O mixed oxides are characterized with the presence of Au³⁺ species only located on the support surface

in slightly disordered octahedral oxygen coordination even after sample heating at 150 °C. The following distances and coordination numbers are $R_{\text{Au-O}} \sim 1.99 \text{ \AA}$, CN ~ 5.6 –5.8; $R_{\text{Au-O-Al}} \sim 3.06 \text{ \AA}$, CN ~ 2.2 –2.3; $R_{\text{Au-O-Au}} \sim 3.69$ –3.72 Å, CN ~ 2.1 –2.3. The high coordination number for gold cations in these samples, when calcined even at 150 °C, displayed high stability of gold cations due to the preparation procedure. Indeed, sample washing with concentrated ammonia solution results in the stabilization of cationic gold species [42]. The presence of Au⁺ cations detected in XPS spectra of freshly prepared samples may be explained by partial distortion/decomposition of gold hydroxide in the high vacuum XPS chamber; this was also observed in [43]. The FWHM values of Au³⁺ species for untreated Au/Ce(N)–Al samples (see Table 1) were low in contrast with those for Au/Al₂O₃, which also correlates with the higher relative content of Au⁺ presented on pure alumina than on mixed oxides. These data manifested the stronger gold hydroxide distortion on pure alumina than on mixed oxides.

Table 1
XPS data of Au 4f_{7/2} binding energies values, eV referred to as C 1s (284.8 eV) for studied samples.

Sample	Type of sample pretreatment		
	Untreated	Oxygen	Hydrogen
Au/Al ₂ O ₃	Au ⁺ (84.5; 1.7) Au ³⁺ (86.6; 1.6)	Au ⁰ (83.8; 1.5)	Au ⁰ (83.7; 1.2)
Au/CeO ₂	–	Au ⁰ (83.8; 0.7) Au ⁺ (84.1; 2.04)	Au ⁰ (83.7; 0.9) Au ⁺ (84.1; 2.04)
Au/Ce(10)–Al	Au ⁺ (84.4; 1.6) Au ³⁺ (86.6; 1.3)	Au ⁰ (83.6; 1.1)	Au ⁰ (83.7; 1.0)
Au/Ce(30)–Al	Au ⁺ (84.4; 1.6) Au ³⁺ (86.7; 1.1)	Au ⁰ (83.6; 0.9)	Au ⁰ (83.6; 1.1)

In parentheses shown the peak position of Au species and the full width at half maximum (FWHM).

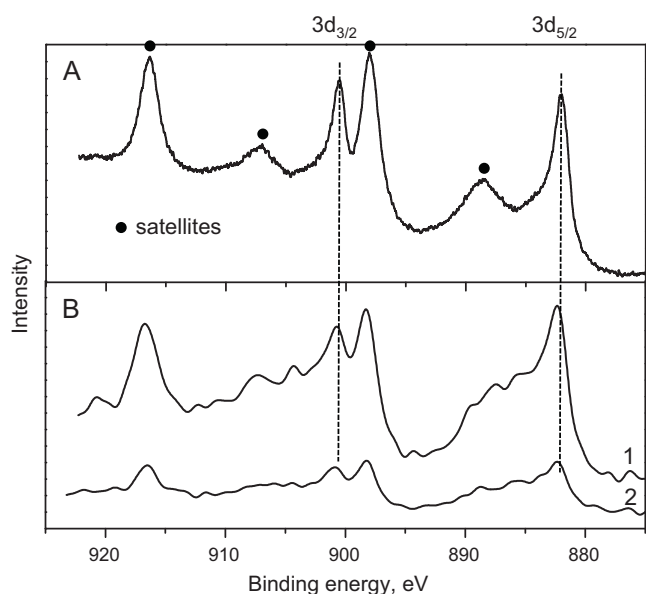


Fig. 7. Ce 3d XPS spectra for Au/CeO₂ (A) and Au/Ce(N)-Al (B) samples. Curve 1 – Au/Ce(10)-Al, curve 2 – Au/Ce(30)-Al.

The reduction or oxidation of Au/Al₂O₃, Au/Ce(10)-Al and Au/Ce(30)-Al samples led to the formation of metallic gold species only (Fig. 6A, C and D). EXAFS analysis of these samples [41] reveals the following distances and coordination numbers: $R_{\text{Au-Au}} \sim 2.82\text{--}2.84 \text{ \AA}$, CN $\sim 5.8\text{--}6.3$. According to XPS data some portion of Au⁺ cations was still present in oxidized and even in reduced Au/CeO₂ samples (Fig. 6B). The high FWHM value for Au⁺ cations in the treated Au/CeO₂ sample compared with the data for untreated samples implied that these cations were formed within the thin layer probably located in the gold-ceria interface as was also mentioned in [36,43]. The absence of such species in the catalysts based on mixed oxides could be caused by the low content of ceria.

The XPS spectra of Ce 3d for samples Au/CeO₂ and Au/Ce(N)-Al are pictured in Fig. 7. Two components of Ce 3d_{5/2} and Ce 3d_{3/2} separated by 18.5 eV were observed. The peaks in the spectra with satellite lines (marked in the figure) correspond to Ce⁴⁺ in CeO₂ [37]. The XPS spectra for both bulk ceria and ceria-alumina mixed oxides were practically the same. However, the intensity of the spectra for the mixed oxides was low in contrast with bulk ceria, probably due to the low concentration of ceria in mixed oxides. The noticeable changes in the XPS spectra of the Ce 3d region were not

found in untreated gold catalysts or after reduction in hydrogen and calcination in oxygen (figure not shown).

3.2.3. TPR and TPO data

Transformation under reduction or oxidation of gold species supported on different supports was studied by TPR with hydrogen or by TPO with oxygen. The typical TPR and TPO profiles for the Au/CeO₂ sample are shown in Fig. 8. The in-line analysis of the gas phase products with mass-spectrometer during the TPR/TPO experiment allowed to detect not only hydrogen or oxygen uptake with a sample temperature increase but desorption of water, CO₂, ammonia and nitrogen oxides. Some portion of desorbed water and CO₂ could be caused by removal of these compounds from the sample being pre-exposed to air. In addition, simultaneous desorption of water, CO₂ and nitrogen within the temperature interval of 75–200 °C could also correspond to thermal decomposition of urea or its reaction with gold hydroxide. Urea can be present on the sample surface due to its intercalation into gold hydroxide particles as described for nickel hydroxide particles in [44]. Hydrogen uptake occurred within the temperature interval of 200–250 °C (Fig. 8A) with formation of gold metal particles (see section UV-vis data). Any hydrogen uptake was observed on bare supports in 25–350 °C temperature interval (data not shown here). Hydrogen consumption was accompanied with desorption of ammonia and of the products of its oxidation. Ammonia seems to have been adsorbed on the sample surface during sample washing with ammonia aqueous solution. In addition, some portion of ammonia could have been formed due to thermal decomposition of urea within the temperature interval of 75–200 °C. Ammonia desorption seems to be caused by transformation of cationic gold species, which strongly interact with ammonia, into metallic gold species, which were characterized by low affinity with ammonia. Indeed, ammonia desorption was observed exactly at the same temperature interval as hydrogen consumption. Experimentally measured hydrogen uptake for the Au/CeO₂ catalyst exceeded the amount required for the reduction of only the gold precursor. Hydrogen uptake estimation revealed that in addition to gold species reduction, partial reduction of ceria also occurred, which has also been observed in [5,12,13,45]. In addition to gold species reduction with hydrogen, reduction with ammonia takes place too. As an example, desorption of nitrogen and nitrous oxide evidences that ammonia oxidation proceeded even in a hydrogen atmosphere. Appearance of the ammonia oxidation products under such conditions may be explained by the reaction of ammonia with an oxidant such as gold hydroxide. Indeed, in the TPO profile the amount of nitrogen oxides and nitrogen was higher than that in the TPR profile because ammonia oxidation occurred by gas phase oxygen as well. Note that the temperature interval of

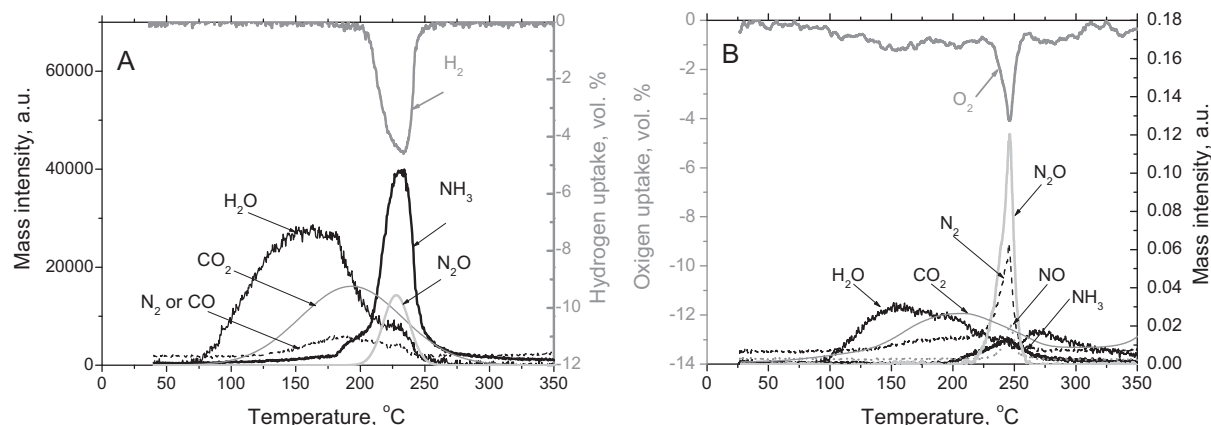


Fig. 8. TPR (A) and TPO (B) profiles for Au/CeO₂ catalyst.

oxygen consumption coincided with that for ammonia oxidation products (see Fig. 8B).

Similar TPR and TPO profiles were obtained for all studied samples. The temperature interval of gold precursor thermal decomposition with desorption of CO₂ and water (75–200 °C) and its reduction with formation of metallic gold species and desorption of ammonia and products of its oxidation (200–250 °C) was similar for TPR and TPO experiments, while the relative contribution of desorbed products was different.

Note that hydrogen uptake was observed at temperature higher than that for similar catalytic systems prepared by co-precipitation or mechano-chemical activation [19,35,46,47]. Samples prepared in the current work were thoroughly washed with ammonia aqueous solution, in contrast with those described in the literature. Elimination of chlorine with ammonia solution from the sample surface probably resulted in high stabilization of gold species, which was also described in [42]. On the other hand, Ce–Al–O mixed oxides prepared by the sol–gel technique were characterized by fine distribution of components and relatively high content of structural defects, which can interact with gold species strongly.

3.2.4. UV–vis DR spectra

UV–vis DR spectra for gold hydroxide as reference sample prepared by two different routes are shown in Fig. 9. The sample prepared via hydrolysis of HAuCl₄ with NH₄OH showed a characteristic band at around 360 nm which could be assigned to the band of charge transfer (BCT) between gold and oxygen (dotted line), and was previously described in [48,49]. In the spectrum of the sample prepared with NaHCO₃, in addition to the BCT there was adsorption at around 600 nm (dashed line). The latter band may be assigned to the surface plasmon peak for gold metal particles [50,51]. The red shift of the plasmon peak position from 520 to 600 nm seems to be caused by gold nanoparticles located inside Au(OH)₃ crystals, which have a different dielectric function as that for air [52]. Note that when HAuCl₄ was hydrolyzed with NaHCO₃ in contrast with NH₄OH, partial reduction of the gold species took place.

UV–vis DR spectra for fresh samples and for samples thermally treated with different gases within the temperature range of 50–350 °C are shown in Figs. 10–13. The spectra for fresh samples were characterized by an adsorption band at around 380 nm. Coincidence of the band position for the fresh Au/Al₂O₃ catalyst and massive gold hydroxide indicates that this band could be ascribed to the BCT band between gold and oxygen due to the presence of gold hydroxide species. It is in a good agreement with our EXAFS data for these samples [41]. The distance Au–O (1.99 Å) found for samples heated up to 150 °C is close to that in gold hydroxide in contrary with data obtained in [25]. Difference in the EXAFS

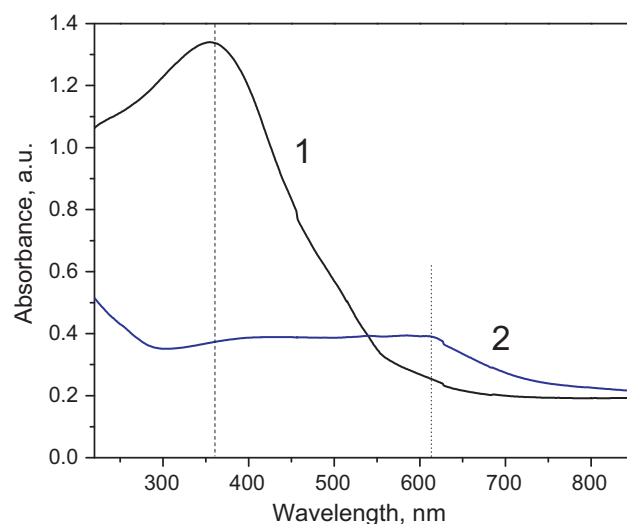


Fig. 9. UV–vis spectra of Au(OH)₃ samples prepared by hydrolysis of aqueous solution of HAuCl₄ with NH₄OH (curve 1) and with NaHCO₃ (curve 2) at room temperature.

parameters found for gold deposit in [41] and in [25] could be explained by different duration of DP procedure (4 h and 16 h, respectively), which do affect strongly on the structure of gold deposit.

The temperature rise up to 150 °C led to an increase in BCT intensity, which could be explained by the further structural transformations of gold hydroxide. Indeed, desorption of CO₂ and water as the products of gold precursor thermal decomposition were detected within this temperature interval both in the TPR and TPO profiles (Fig. 8). Note that the BCT intensity increase was most pronounced in the spectra for reduced Au/Ce(10)–Al and Au/Ce(30)–Al samples (see Figs. 11 and 12, respectively).

The UV–vis DR spectra of all samples drastically changed after treatments with hydrogen, helium or oxygen at temperatures above 200 °C with the appearance of a plasmon band within the 530–620 nm interval. The changes in the spectra at temperatures below 200 °C depended on the nature of the support, being more pronounced for the Au/Al₂O₃ sample, and on the treatment of the sample. As a rule, reduced samples were characterized by a more rapid increase of plasmon peak intensity than samples after treatment with oxygen or helium (see Figs. 10–13). The beginning of gold nanoparticle formation coincided with the onset of hydrogen uptake according to the TPR profiles shown in Fig. 8.

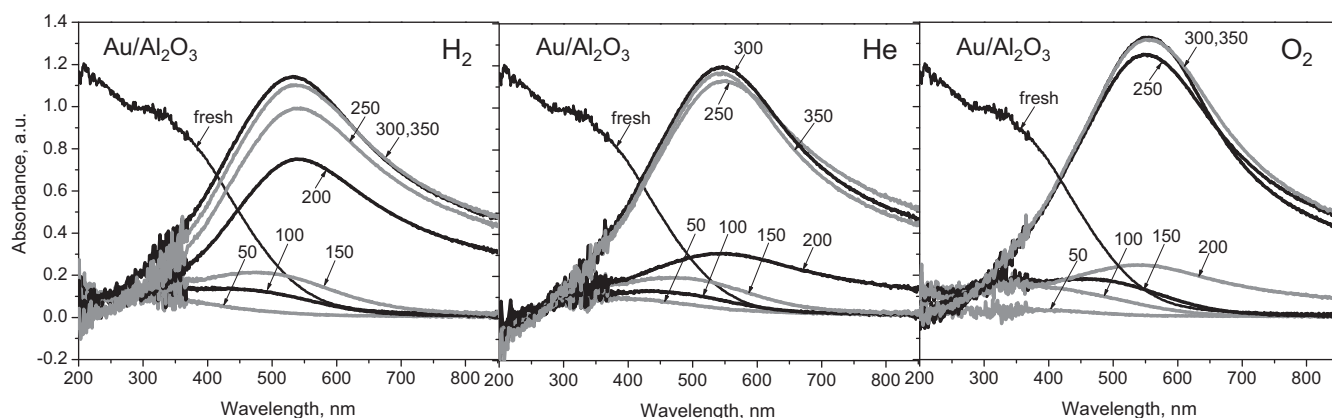


Fig. 10. UV–vis spectra of Au/Al₂O₃ catalyst vs temperature of treatment in hydrogen, helium and oxygen, respectively. Temperatures of treatments are pictured for each spectrum.

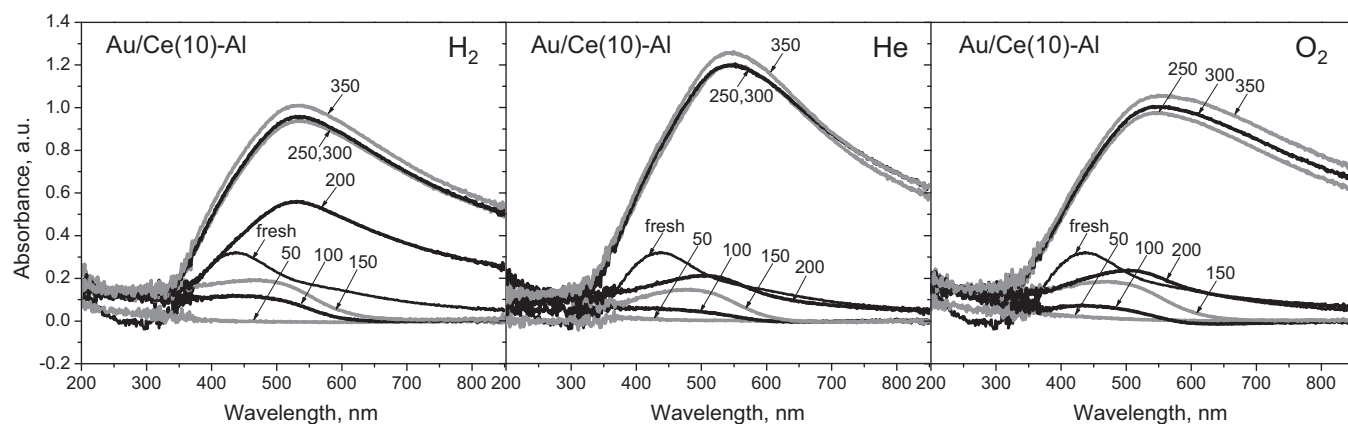


Fig. 11. UV-vis spectra of Au/Ce(10)-Al catalyst vs temperature of treatment in hydrogen, helium and oxygen, respectively. Temperatures of treatments are pictured for each spectrum.

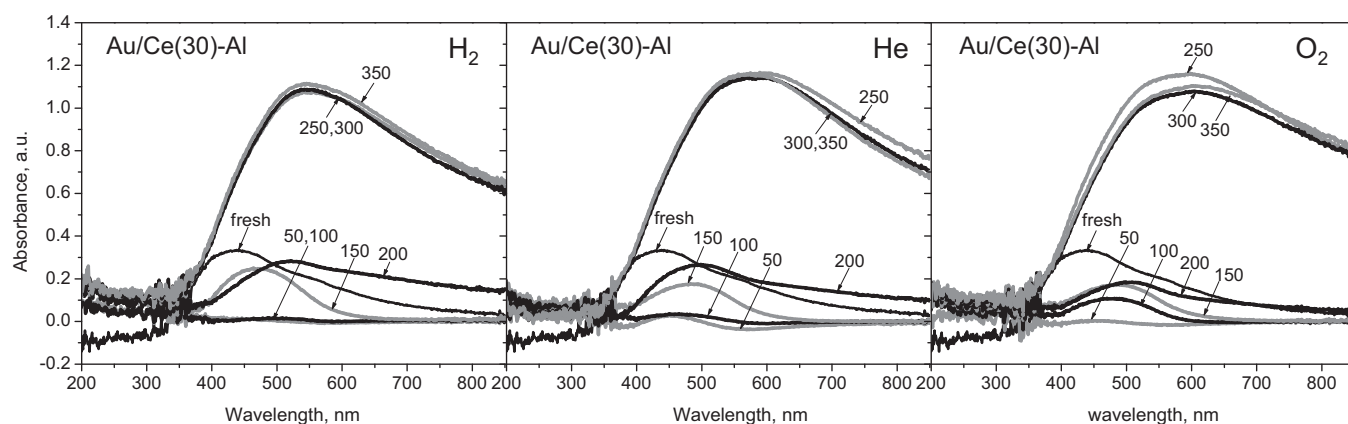


Fig. 12. UV-vis spectra of Au/Ce(30)-Al catalyst vs temperature of treatment in hydrogen, helium and oxygen, respectively. Temperatures of treatments are pictured for each spectrum.

No drastic changes in the UV-vis DR spectra of all samples were observed in the temperature interval of 250–350 °C (Figs. 10–13) which correlates well with the TPR, TPD and TPO data. According to the TPR/TPO experiments, hydrogen/oxygen uptake was practically finished at 250–270 °C and no products were desorbed to the gas phase.

The position of the plasmon peak in UV-vis spectra for samples after different treatments is presented in Table 2. A red shift of

the plasmon peak was observed in UV-vis spectra with increasing ceria relative content in the samples (see Table 2). The position of the plasmon peak may depend on various factors: (i) the dielectric function of the medium surrounding the particles, ϵ_0 , and (ii) gold particle size, as described in [52]. However, no correlation was observed between average particle size and position of the plasmon peak. Therefore, for these samples the position of the plasmon peak may primarily depend on the dielectric properties of the medium

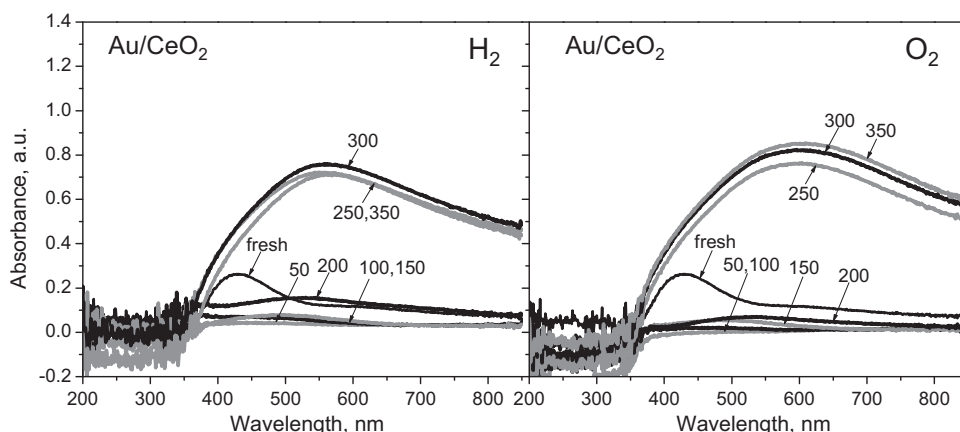


Fig. 13. UV-vis spectra of Au/CeO₂ catalyst vs temperature of treatment in hydrogen and oxygen, respectively. Temperatures of treatments are pictured for each spectrum.

Table 2
Position of plasmon peak (Au⁰) according to UV–vis data.

Catalysts	Plasmon peak (Au ⁰), nm		
	Reduced sample	Sample treated in He	Oxidized sample
Au/Al ₂ O ₃	534	543	550
Au/CeO ₂	562	–	605
Au/Ce(10)–Al	529	544	554
Au/Ce(30)–Al	540/600	540/605	548/619

surrounding the gold metal particles. Indeed, for samples based on mixed oxides two plasmon peaks were observed, particularly for Au/Ce(30)–Al, which could be explained by the presence of gold particles stabilized both on alumina and ceria surface sites (see Table 2 and Fig. 12).

3.3. FTIR spectra of CO adsorbed on pre-reduced catalysts

The FTIR spectra collected during CO + O₂ adsorption at –40 °C on pre-reduced Au/Al₂O₃ and Au/Ce(30)–Al catalysts are illustrated in Fig. 14 (left and right), respectively. CO + O₂ adsorption on Au/Al₂O₃ catalyst led to the appearance of peak centered at 2105 cm^{–1}, which was assigned to CO adsorbed on Au⁰ step sites on metallic gold nanoparticles according to [53–56]. The further CO adsorption resulted in the peak red shift to 2103 cm^{–1} as it was also found in [53,54]. Similar peak centered at 2105 cm^{–1} was observed on Au/Ce(30)–Al catalyst at the beginning of CO + O₂ adsorption. Thus, only metallic gold species were found on the surface of both pre-reduced samples. The difference in intensity of this peak for these two catalysts seems to be referred to higher content of well dispersed metallic gold species on Ce–Al–O mixed oxides rather than on pure alumina. In contrast to Au/Al₂O₃ sample CO + O₂ adsorption on Au/Ce(30)–Al sample led to the appearance of other two peaks with low intensity at 2343 cm^{–1} and 2170 cm^{–1}. According to [53,56] these peaks were assigned to CO₂ and CO adsorbed on the support surface, respectively. Appearance of CO₂ implies that CO was oxidized partly over Au/Ce(30)–Al catalyst even at –40 °C. During further adsorption the peak centered at 2152 cm^{–1} was observed. Similar peak found in [53,56] was referred to CO adsorption on Au¹⁺ cationic gold species. One can see that appearance of cationic gold species was accompanied with remarkable

increase of CO₂ peak intensity (Fig. 14, right). Therefore, formation of CO₂ was accelerated dramatically in the presence of cationic gold species.

The data obtained by FTIR of CO adsorbed are in a good agreement with model of CO oxidation over gold catalyst supported on reducible oxides [2]. According to that model reducible support plays key role in the oxygen activation on its vacancies located close to gold species. Adsorption of oxygen on these sites results in the formation of activated oxygen species with partial charge transfer from nearest gold species and creation of positively charged gold species. Indeed, in contrast to Au/Al₂O₃ catalyst pre-reduced ceria including catalysts are characterized with the presence of partly reduced ceria species according to our TPR data mentioned above and those described in the literature [5,12,13,45]. Remarkable increase of CO₂ formation in the presence of cationic gold species manifests the key role of redox transformations in the system “metal gold species – ceria oxygen vacancy” to “cationic gold species – activated oxygen species”.

3.4. CO oxidation test

Results of catalytic activity in CO oxidation at room temperature on gold catalysts after different treatments are shown in Fig. 15. The nature of the supports and the pretreatment (O₂ or H₂) of catalysts drastically affected the activity of samples. The gold catalysts supported on single oxides such as alumina and ceria were characterized by a relatively low activity, in contrast with gold supported on Ce(N)–Al mixed oxides (see Fig. 15). In addition, the activity level strongly depended on the pretreatment of ceria-including catalysts in contrast with the Au/Al₂O₃ sample (see Fig. 15). The level of activity for Au/Al₂O₃ catalyst after

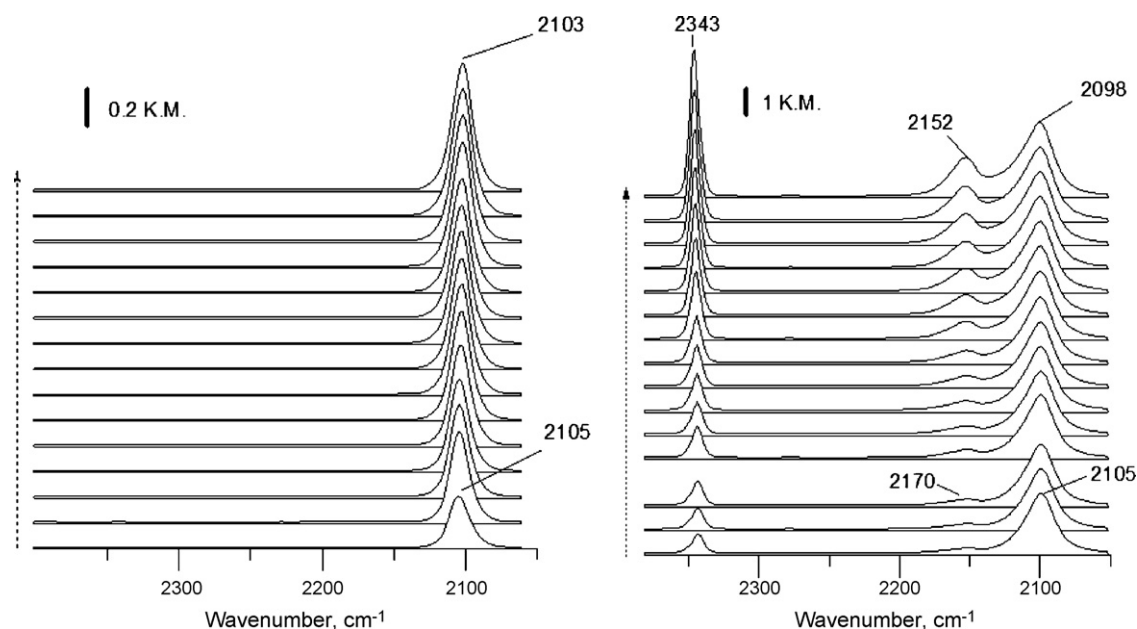


Fig. 14. FTIR spectra of CO adsorbed at –40 °C on pre-reduced Au/Al₂O₃ (left) and Au/Ce(30)–Al (right) samples. Spectra were collected each 15 s.

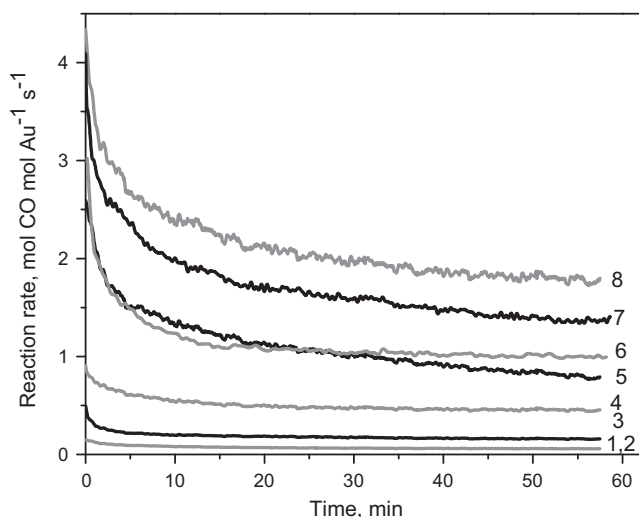


Fig. 15. Reaction rate of CO oxidation at room temperature over catalysts after different pretreatments: (1) Au/Al₂O₃-TPR, (2) Au/Al₂O₃-TPO, (3) Au/CeO₂-TPR, (4) Au/CeO₂-TPO, (5) Au/Ce(10)-Al-TPR, (6) Au/Ce(30)-Al-TPR, (7) Au/Ce(30)-Al-TPO, (8) Au/Ce(10)-Al-TPO. The reaction rate was calculated with proposition that only gold atoms located on the surface of gold metal particles are participating in the reaction.

treatments in hydrogen and oxygen (curves 1 and 2, respectively) was practically equal. The highest activity was observed for preoxidized ceria including samples. Obtained values of catalytic activity (0.22–1.95 mol CO mol Au⁻¹ s⁻¹) were characterized by a higher order of magnitude than those reported in [57] for Au/CeO₂ (0.056 mol CO mol Au⁻¹ s⁻¹), for gold catalysts supported on ceria

prepared as nanorods (0.045 mol CO mol Au⁻¹ s⁻¹) [58] and for gold supported on CeO₂-Al₂O₃ mixed oxides prepared by impregnation of alumina with ceria precursor (0.019 mol CO mol Au⁻¹ s⁻¹) [15]. Another frequent way to express catalytic activity is the value of CO consumption normalized on catalyst weight. Values obtained in the current work (6.82×10^{-6} – 3.42×10^{-4} mol CO s⁻¹ g_{cat}⁻¹) are comparable or higher than those for Au/CeO₂ (1.2×10^{-6} – 7.4×10^{-6} mol CO s⁻¹ g_{cat}⁻¹) reported in [9,59–61]. Taking into account the value of the coordination number for Au atoms in the Au/Ce(N)-Al sample (about 6) measured in [41], dispersion of gold species could be estimated by about 50% using the correlation between the coordination number and gold dispersion found for supported gold nanoparticles in [62]. Therefore, the catalytic activity of Au/Ce(N)-Al samples could be more exactly estimated in terms of the CO consumed normalized on 50% of all gold atoms in the studied catalysts. These values presently obtained for Au/CeO₂ supported on commercial ceria (0.044–0.103 mol CO mol Au⁻¹ s⁻¹) are comparable with the literature data for a similar system, while values for Au/Ce(N)-Al catalysts (0.15–0.21 mol CO mol Au⁻¹ s⁻¹) supported on nanostructured mixed oxides prepared by sol-gel are higher than those presented in the literature.

The difference in activity of gold catalysts supported either on pure oxides (ceria or alumina) or on ceria-alumina mixed oxides may be explained after transient analysis of the reaction mixture in contact with sample. The concentration profiles obtained for CO, CO₂ and oxygen on different pre-reduced catalysts after the switch from helium to the reaction mixture are presented in Fig. 16. Curves are marked as CO^{out}, CO₂ and O₂^{out}. For comparison, concentration profiles of CO and oxygen incoming into the reactor are also pictured as COⁱⁿ and O₂ⁱⁿ curves, respectively. Later profiles were simulated using an argon profile as a tracer, like in [63,64]. For

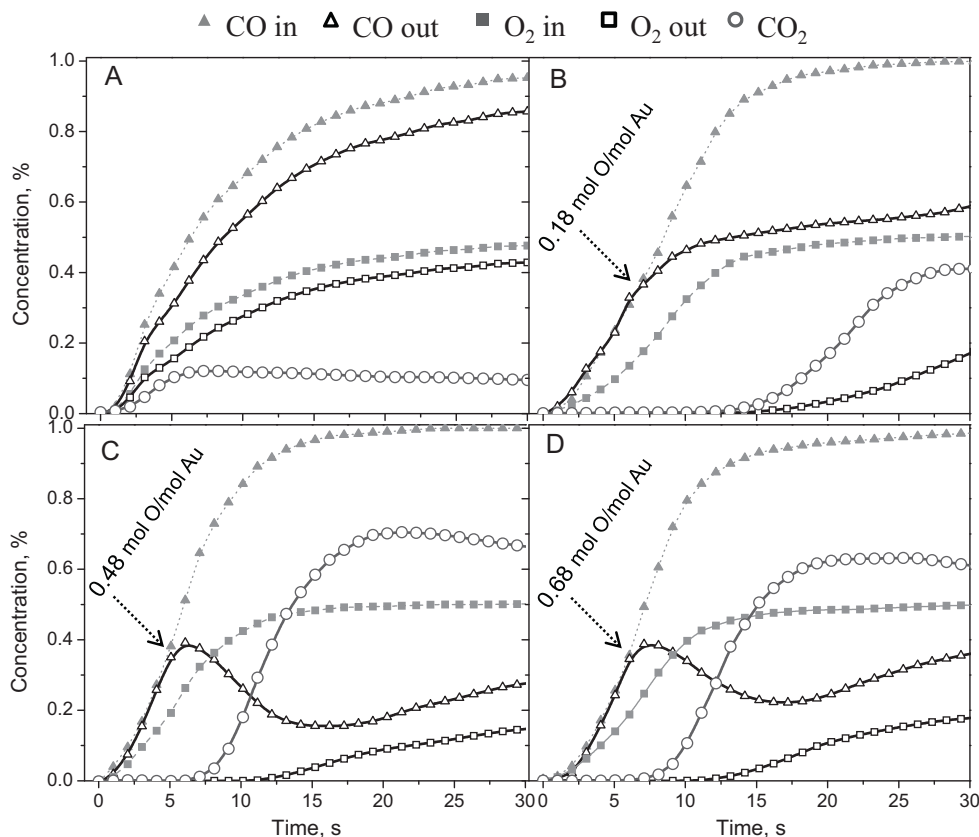


Fig. 16. CO, CO₂ and O₂ profiles during switch from helium to reaction mixture at 25°C over catalysts prereduced *in situ* in hydrogen: (A) Au/Al₂O₃, (B) Au/CeO₂, (C) Au/Ce(10)-Al and (D) Au/Ce(30)-Al.

all ceria-containing catalysts there was an induction period during that CO initially did not react with the catalyst, which is illustrated by the similarity CO^{in} and CO^{out} curves (Fig. 16B–D). However, there is a large difference for the oxygen curves, which indicates oxygen consumption. Only after adsorption on the catalyst of a definite portion of oxygen, CO consumption started with CO_2 formation (see arrows in Fig. 16B–D). The *in situ* reduced catalysts contained only metallic gold species characterized by lower CO oxidation activity than oxidized gold species [10,43]. In order to start CO oxidation, metallic gold species must be activated by oxygen (see Section 3.3). The oxygen adsorption onto ceria vacancies formed under catalyst pre-reduction in hydrogen, located close to the gold metallic species, resulted in the formation of oxygen species and positively charged gold species active in CO oxidation. Estimated values of oxygen adsorbed before the start of the reaction (arrow in Fig. 16) were equal to 0.18 mol O/mol Au for Au/CeO₂, 0.48 mol O/mol Au for Au/Ce(10)–Al and 0.68 mol O/mol Au for Au/Ce(30)–Al. It should be emphasized, that these values are close to the values of gold dispersion according to EXAFS data obtained for these catalysts in [40,41]. All ceria-including catalysts showed the delay in appearance of CO_2 in the gas phase. It could be assigned to well known effect of strong CO_2 chemisorption on reduced ceria [65,66]. Amount of CO_2 adsorbed was estimated by calculation of carbon balance. After catalytic activity test samples were heated with the ramp rate of 20 °C/min up to 350 °C in He flow. Quantity of CO_2 desorbed coincided well with that adsorbed during first 15 s of sample contact with reaction mixture. In the case of the Au/Al₂O₃ catalyst, CO_2 was formed immediately with simultaneous consumption of both CO and oxygen. However, the level of activity for Au/Al₂O₃ was much lower probably due to the difficulty of oxygen/gold activation in the ceria-free system (Fig. 16A). Obtained values of adsorbed oxygen may be considered an estimate of the relative content of (Au–ceria vacancy) active sites in catalysts, and these values are in good agreement with the order of activity for tested samples and gold dispersion according to estimations based on EXAFS data.

4. Conclusions

Nanostructured ceria–alumina mixed oxides with different content of ceria prepared by sol–gel technique from organo-metallic precursors were more effective in the formation of catalytically active gold species for CO oxidation compared with similar oxides prepared by other techniques such as co-precipitation or mechano-chemical activation. The incorporation of ceria into alumina resulted in a decrease in ceria particle size but did not significantly affect the size of alumina particles. However, the introduction of ceria into alumina led to an increase in the BET surface area of mixed oxides in contrast with that for pure alumina. Deposition of gold using urea and thoroughly washing of freshly prepared catalysts with ammonia solution perhaps also played an important role, providing a fine dispersion of gold species on the defect-rich surface of nanostructured oxides. Transient analysis of CO oxidation results in estimation of the relative content of (Au–ceria vacancy) active sites in catalysts. These data are in good agreement with the order of activity for tested samples and gold dispersion values previously obtained with EXAFS data.

Thus, the gold catalysts based on nanostructured ceria–alumina mixed oxides prepared by sol–gel are characterized by high content of active sites including gold species and ceria vacancies. The following factors: preparation procedure of nanostructured mixed oxides by sol–gel, deposition–precipitation of gold precursor with urea and washing of freshly prepared gold catalysts with ammonia solution play an important role in the formation of gold species with high catalytic activity in CO oxidation.

Acknowledgments

The authors thank E. Flores, P. Casillas, V. Garcia, M. Sainz, F. Ruiz, G. Vilchis, E. Aparicio, J. Peralta, J. Palomares, and M. Vega for technical support. M.I. Perez Montfort corrected the English version of the manuscript. This research project was supported by DGAPA-PAPIIT (UNAM, México) through Grant IN 224510. The authors also wish to acknowledge the Environmental Nanotechnology University Program (PUNTA-UNAM) and CONACYT grant 50547 for their support.

References

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, J. Catal. 115 (1989) 301–309.
- [2] G.C. Bond, D.T. Thompson, Catal. Rev. Sci. Eng. 41 (1999) 19–388.
- [3] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, Appl. Catal. A: Gen. 134 (1996) 275–283.
- [4] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, J. Catal. 188 (1999) 176–185.
- [5] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, J. Catal. 158 (1996) 354–355.
- [6] S. Tsubota, T. Nakamura, K. Tanaka, M. Haruta, Catal. Lett. 56 (1998) 131–135.
- [7] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, J. Catal. 144 (1993) 175–192.
- [8] D.A.H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, M. Haruta, J. Catal. 177 (1998) 1–10.
- [9] S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J.M.L. Nieto, V.F. Puntes, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 2538–2540.
- [10] J. Guzman, S. Carrettin, A. Corma, JACS 127 (2005) 3286–3287.
- [11] U.R. Pillai, S. Deevi, Appl. Catal. A: Gen. 299 (2006) 266–273.
- [12] Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Chem. Eng. 93 (2003) 41–53.
- [13] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Science 301 (2003) 935–938.
- [14] X. Wang, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, M. Perez, J. Evans, J. Chem. Phys. 123 (2005) 221101–221105.
- [15] M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, Tz. Venkov, Hr. Klimev, J.A. Odriozola, J. Mol. Catal. A: Chem. 252 (2006) 142–149.
- [16] L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, A.M. Venezia, D. Andreeva, Appl. Catal. B: Environ. 65 (2006) 101–109.
- [17] R. Ramirez-Lopez, L. Balderas-Tapia, I. Elizalde-Martinez, T. Viveros, Chem. Eng. Comm. 196 (2009) 1189–1197.
- [18] A. Martinez-Arias, M. Fernández-García, L.N. Salamanca, R.X. Valenzuela, J.C. Conesa, J. Soria, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 4038–4046.
- [19] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, J.W. Sobczak, G. Avdeev, T. Tabakova, Appl. Catal. A: Gen. 333 (2007) 153–160.
- [20] G. Perez, S. Fuentes, V. Petranovskii, A. Simakov, Catal. Lett. 110 (2006) 53–60.
- [21] G. Perez, F. Castillon, A. Simakov, H. Tiznado, F. Zaera, S. Fuentes, Appl. Catal. B: Environ. 69 (2007) 219–225.
- [22] J.B. Miller, E.I. Ko, Catal. Today 35 (1997) 269–292.
- [23] A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez, X. Bokhimi, J. Mol. Catal. 167 (2001) 91–99.
- [24] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 7634–7642.
- [25] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, Appl. Catal. A: Gen. 291 (2005) 62–72.
- [26] A.P. Ferreira, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, S. Damyanova, J.M.C. Bueno, Appl. Catal. A: Gen. 388 (2010) 45–56.
- [27] M.A. Centeno, C. Portales, I. Carrizosa, J.A. Odriozola, Catal. Lett. 102 (2005) 289–297.
- [28] G. Ranga Rao, H. Ranjan Sahu, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 113 (2001) 651–658.
- [29] A. Escobedo Morales, E. Sanchez Mora, U. Pal, Revista Mexicana de Física S 53 (2007) 18–22.
- [30] A. Corma, P. Atienzar, H. Garcia, J.-Y. Chane-Ching, Nature Mater. 3 (2004) 394–397.
- [31] T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, Chem. Mater. 9 (1997) 2197–2204.
- [32] Y.-W. Zhang, R. Si, Ch.-Sh. Liao, Ch.-H. Yan, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 10159–10167.
- [33] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, Appl. Catal. A: Gen. 267 (2004) 191–201.
- [34] http://en.wikipedia.org/wiki/Isoelectric_point.
- [35] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, Catal. Today 72 (2002) 51–57.
- [36] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta, Catal. Today 117 (2006) 62–68.
- [37] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer/Corporation Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1992, p. 179.
- [38] A.M. Visco, F. Neri, G. Neri, A. Donato, C. Milone, S. Galvagno, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 2869–2873.
- [39] F.-W. Chang, H.-Y. Yu, L.S. Roselin, H.-C. Yang, T.-C. Ou, Appl. Catal. A: Gen. 302 (2006) 157–167.
- [40] V.V. Kriventsov, I.L. Simakova, A. Simakov, E. Smolentseva, F. Castillon, M. Estrada, E. Vargas, D.P. Ivanov, B.N. Novgorodov, D.I. Kochubey, S. Fuentes, Nucl. Instr. Method Phys. Res. A 603 (2009) 185–187.

- [41] A.V. Simakov, V.V. Kriventsov, I.L. Simakova, E. Smolentseva, F. Castillon, M. Estrada, E. Vargas, E.P. Yakimchuk, D.P. Ivanov, D.G. Aksenov, D.V. Andreev, B.N. Novgorodov, D.I. Kochubey, S. Fuentes, *Surf. Invest. J. X-ray Synchrotron Neutron Tech.* 4 (2010) 630–635.
- [42] S. Ivanova, V. Pitchon, Y. Zimmermann, C. Petit, *Appl. Catal. A: Gen.* 298 (2006) 57–64.
- [43] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2096–2126.
- [44] O.V. Komova, A.V. Simakov, G.A. Kovalenko, N.A. Rudina, T.V. Chuenko, N.A. Kulikovskaya, *J. Kinet. Catal.* 48 (2007) 803–811.
- [45] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 57–68.
- [46] B. Campo, M. Volpe, S. Ivanova, R. Touroude, *J. Catal.* 242 (2006) 162–171.
- [47] Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon, *J. Catal.* 256 (2008) 338–344.
- [48] T. Salama, T. Shido, R. Ohnishi, M.J. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3688–3694.
- [49] V.W.-W. Yam, C.-L. Chan, C.-K. Li, K.M.-C. Wong, *Coord. Chem. Rev.* 216–217 (2001) 173–194.
- [50] E. Smolentseva, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, A. Simakov, M. Avalos, M. Farias, J.A. Diaz, V. Gurin, A. Tompos, *Int. J. Mod. Phys.* 19 (2005) 2496–2501.
- [51] W. Chen, J. Zhang, W. Cai, *Scr. Mater.* 48 (2003) 1061–1066.
- [52] I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Simakov, V. Gurin, A. Pestryakov, M. Avalos, M. Farias, *Chem. Phys.* 338 (2007) 23–32.
- [53] G. Avgouroulos, M. Manzoli, F. Boccuzzi, T. Tabakova, J. Papavasiliou, T. Ioannides, V. Idakiev, *J. Catal.* 256 (2008) 237–247.
- [54] M. Manzoli, F. Vindigni, A. Chiorino, T. Tabakova, V. Idakiev, F. Boccuzzi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 91 (2007) 213–221.
- [55] M. Manzoli, F. Boccuzzi, A. Chiorino, F. Vindigni, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 245 (2007) 308–315.
- [56] F. Menegazzo, F. Pinna, M. Signoretto, V. Trevisan, F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, *Appl. Catal. A: Gen.* 356 (2009) 31–35.
- [57] V. Aguilar-Guerrero, B.C. Gates, *J. Catal.* 260 (2008) 351–357.
- [58] Y. Guan, M. Ligthart, G.D. Elzinga, J.-P.A.Z. Pieterse, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, unpublished results.
- [59] S.-Y. Lai, Y. Qiu, S. Wang, *J. Catal.* 237 (2006) 303–313.
- [60] A.M. Venezia, G. Pantaleo, A. Longo, G. Di Carlo, M. Casaletto, F.L. Liotta, G. Deganello, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2821–2827.
- [61] S.A.C. Carabineiro, S.S.T. Bastos, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.J. Delgado, J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. A: Gen.* 381 (2010) 150–160.
- [62] J.T. Miller, A.J. Kropf, Y. Zha, J.R. Regalbuto, L. Delannoy, C. Louis, E. Bus, J.A. van Bokhoven, *J. Catal.* 240 (2006) 222–234.
- [63] S.L. Shannon, J.G. Goodwin, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 3–26.
- [64] R.J. Berger, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, G.B. Marin, J. De Wilde, M. Olea, D. Chen, A. Holmen, L. Lietti, E. Tronconi, Y. Schuurman, *Appl. Catal. A: Gen.* 342 (2008) 3–28.
- [65] Z. Song, W. Liu, H. Nishiguchia, *Catal. Commun.* 8 (2007) 725–730.
- [66] E.V. Kondratenko, Y. Sakamoto, K. Okumura, H. Shinjoh, *Catal. Today* 164 (2011) 46–51.