

**IPICYT**

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Nanocatalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-X (X = Ni, Fe, Cu) y su  
aplicación en la producción/purificación sustentable  
de H<sub>2</sub> y en la oxidación de CO a baja temperatura**

Tesis que presenta

**Mariana Hinojosa Reyes**

Para obtener el grado de

**Doctora en Nanociencias y Materiales**

**Directores de la Tesis:**

**Dr. Vicente Rodríguez González**

**Dr. Rodolfo Zanella Specia**

San Luis Potosí, S.L.P., 10 de Agosto de 2015



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Nanocatalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-X (X = Ni, Fe, Cu) y su aplicación en la producción/purificación sustentable de H<sub>2</sub> y en la oxidación de CO a baja temperatura**” presentada para obtener el Grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Mariana Hinojosa Reyes** y aprobada el **9 de julio de 2015** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

Dr. Vicente Rodríguez González  
Director de la tesis

---

Dr. Rodolfo Zanella Specia  
Director de la tesis

---

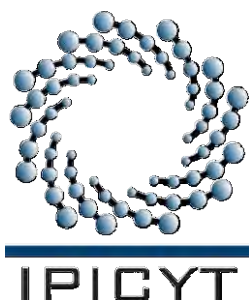
Dr. Miguel Ávalos Borja  
Miembro del Comité Tutorial

---

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz  
Miembro del Comité Tutorial

---

Dr. Haret Codratian Rosu Barbus  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nuevos Materiales y Catálisis Heterogénea Ambiental de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., y en los Laboratorios Universitarios de Nanotecnología Ambiental (LUNA) y Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) UNAM, bajo la dirección del Dr. Vicente Rodríguez González y del Dr. Rodolfo Zanella Specia.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (232522), del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., y del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

Este trabajo de investigación fue financiado con los proyectos de investigación SEP CONACYT-CB-2011/169597, CB-2009/130407, DGAPA-PAPIIT- 103513 e Infraestructura 2014/225945.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. certifica que en el Acta 001 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 10 días del mes de agosto del año 2015, se reunió a las 12:20 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Miguel Avalos Borja	Presidente	IPICYT
Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Secretario	IPICYT
Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus	Sinodal	IPICYT
Dr. Rodolfo Zanella Specia	Sinodal externo	UNAM
Dr. Vicente Rodríguez González	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

### DOCTORA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

### Mariana Hinojosa Reyes

sobre la Tesis intitulada:

*Nanocatalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-X (X = Ni, Fe, Cu) y su aplicación en la producción/purificación sustentable de H<sub>2</sub> y en la oxidación de CO a baja temperatura*

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vicente Rodríguez González  
Dr. Rodolfo Zanella Specia (UNAM)

El Jurado, después de deliberar, determinó

### APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 13:52 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convenga, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 10 días del mes de agosto de 2015.



*Dr. Marcial Bonilla Marín*  
Dr. Marcial Bonilla Marín  
Secretario Académico

*Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez*  
Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez  
Jefa del Departamento del Posgrado

*... Para Arantxa ...*

*Agradezco a Dios... por haberme dado la fortaleza y dedicación para lograr esta etapa de mi vida y por permitirme abordar todos los retos con mucha sabiduría y paciencia.*

*Agradezco a mi familia chiquita: a David por todo el apoyo incondicional, ratos de esparcimiento y distracción, por el espacio y tiempo compartido, por todos los buenos y malos momentos que hemos pasado juntos, te quiero mucho. Para Arantxa, que aunque ahorita no entiendes la magnitud de este logro, te dedico todo esto... eres mi motor... A Jessy, mi fiel e incondicional compañera...*

*No puedo dejar de mencionar a mi familia grande: a mi Mamá, sin palabras, gracias infinitas por todo. A mi papá, aunque ya no te tocó conocer esta etapa, estoy segura que estás muy orgulloso. A mis hermanos Jorge, Laura y Martha, simplemente por ser mis hermanos, mi ejemplo a seguir, por el apoyo y por siempre estar ahí, en todo momento. A mis cuñados, Martha, Jorge y Moy, gracias por ser parte de mi familia, también los admiro mucho. A mis sobrinos: Mimi, Nano, Max, Moy y Jorgito, por llenar la casa de risas y sobre todo mucho ruido, los quiero mucho...*

*A mis amigas Nancy y Fátima, por siempre escucharme, las quiero mucho...*

*A los señores Ernesto Torres y Leticia Gaytán por el apoyo que siempre me han manifestado.*

*Se cierra un ciclo, pero estoy segura que inicia una nueva etapa, llena de muchos retos por superar... Todo lo demás se queda dónde debe estar...*

## Agradecimientos

Primeramente quiero agradecer al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría y doctorado, a los profesores que contribuyeron en mi aprendizaje y a todas las personas que de alguna u otra manera me brindaron sus servicios amablemente.

También quiero agradecer al Dr. Vicente Rodríguez González por haberme asesorado durante esta etapa y sobre todo por la flexibilidad en el horario para así poder disfrutar de mi hija. De la misma manera quiero agradecer al Dr. Rodolfo Zanella Specia, por también haberme asesorado durante esta etapa y sobre todo por la confianza brindada para formar parte de su equipo de trabajo.

Igualmente agradezco al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz, al Dr. Haret Codratian Rosu Barbus y al Dr. Miguel Ávalos Borja, por todas las aportaciones, sugerencias, observaciones y correcciones realizadas a este trabajo doctoral.

Asimismo, quiero agradecer al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por permitirme el uso de su infraestructura para poder llevar a cabo la preparación de mis muestras y su respectiva caracterización. Conjuntamente quiero agradecer a los técnicos de la División de Materiales Avanzados: Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra, Dra. Gladis Judith Labrada Delgado, M.C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y M.C. Ana Iris Peña Maldonado, por todo el apoyo técnico brindado durante este proceso.

Quiero agradecer especialmente al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM y a los Laboratorios Universitarios de Nanotecnología Ambiental y Caracterización Espectroscópica, LUNA y LUCE, por permitirme realizar gran parte de mis experimentos.

Al proyecto: “Aprovechamiento de la energía solar para la depuración de contaminantes empleando materiales nanoestructurados. Proyecto Bilateral UAM-IPICYT Proyectos de Cooperación interuniversitaria UAM-Santander con América Latina y a la Dra. Carolina Belver por la estancia de investigación desarrollada.

No hubiera sido lo mismo si no hubiera tenido el apoyo en el CCADET de Viridiana Maturano Rojas, Alberto Sandoval, Toño Aguilar, Selene Islas, Lina Calzada, Celina Barrios, Adriana Ballesteros, muchas gracias por el apoyo incondicional y asesoramiento, es algo que siempre les estaré agradecida.

También agradezco a Misael Cisneros y al Dr. Agileo Hernández Gordillo por su ayuda y asesoramiento durante los experimentos fotocatalíticos.

Casi para terminar, agradezco a Yuritzi Arredondo y Gonzalo Galaz, por la confianza brindada y por su hospitalidad en cada llegada al DF, siempre me hacen pensar que hay mucha gente buena y bonita en el mundo.

## Contenido

<i>Constancia de aprobación de la tesis</i>	<i>ii</i>
<i>Créditos institucionales</i>	<i>iii</i>
<i>Acta de examen</i>	<i>iv</i>
<i>Dedicatorias</i>	<i>v</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>vi</i>
<i>Lista de Figuras</i>	<i>vii</i>
<i>Lista de Tablas</i>	<i>xii</i>
<i>Abreviaturas</i>	<i>xiii</i>
<i>Resumen</i>	<i>xv</i>
<i>Abstract</i>	<i>xvii</i>
<b>Contribución del trabajo doctoral</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>2</b>
1.1. Importancia de los catalizadores de oro soportado sobre TiO <sub>2</sub>	3
1.2. Nanopartículas de oro como catalizadores	4
1.2.1. Métodos de preparación de nanopartículas de oro	5
1.2.1.2. Depósito – precipitación (DP) de nanopartículas de oro	8
1.2.1.3. Tratamiento térmico	9
1.3. Dióxido de titanio, TiO <sub>2</sub> , como soporte catalítico	10
1.3.1. Antecedentes del método sol – gel	13
1.3.1.1. Etapas del método sol – gel	15
1.3.1.2. Agentes dopantes	17
1.4. Reacción de oxidación de CO	21
1.4.1. Mecanismos de reacción propuestos	22
1.5. Reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGSR, <i>por sus siglas en inglés</i> )	26
1.5.1. Mecanismos de reacción	30
1.6. Ruptura fotocatalítica de la molécula de agua ( <i>water splitting</i> )	33
1.6.1. Fundamento fotocatalítico de la WS	34
1.6.2. Mecanismo de reacción	36
1.6.3. Agentes donadores de electrones o sistemas sacrificantes	36
1.6.4. Fotocatalizadores para la WS	37
1.7. Referencias bibliográficas	39
<b>Hipótesis</b>	<b>46</b>
<b>Objetivo general</b>	<b>47</b>
<b>Objetivos específicos</b>	<b>47</b>
<b>Capítulo 2. Metodología experimental</b>	<b>48</b>
2.1. Síntesis sol – gel de catalizadores dopados de TiO <sub>2</sub>	48
2.2. Depósito – precipitación de nanopartículas de oro	50

2.2.1. Preparación de sistemas monometálicos	50
2.2.2. Preparación de sistemas bimetálicos	52
2.2.3. Tratamiento térmico	53
2.3. Reacciones evaluadas	53
2.3.1. Reacción de oxidación de CO	53
2.3.2. Reacción <i>water-gas shift</i>	54
2.3.3. <i>Water splitting</i>	54
2.3.3.1. Calibración del sistema	55
2.3.3.2. Estabilidad del sistema	56
2.4. Técnicas de caracterización	56
2.5. Referencias bibliográficas	59
<hr/>	
<b>Capítulo 3. Resultados y discusión de la reacción de oxidación de CO</b>	<b>60</b>
3.1. Sistema Au/TiO <sub>2</sub> -Fe	60
3.1.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Fe	60
3.1.2. Reacción de oxidación de CO	67
3.1.2.1. Optimización del tratamiento térmico <i>in situ</i>	67
3.1.2.2. Efecto del contenido de hierro	68
3.1.2.3. Pruebas de desactivación	69
3.1.2.4. Caracterización superficial <i>in situ</i> , espectroscopia DRIFTS	70
3.2. Sistema Au/TiO <sub>2</sub> -Ni	76
3.2.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni	76
3.2.2. Reacción de oxidación de CO	82
3.2.2.1. Optimización del tratamiento térmico <i>in situ</i>	82
3.2.2.2. Efecto del contenido de níquel	83
3.2.2.3. Pruebas de desactivación	84
3.2.2.4. Caracterización superficial <i>in situ</i> , espectroscopia DRIFTS	85
3.3. Resumen	90
3.4. Conclusiones	92
3.5. Referencias bibliográficas	93
<hr/>	
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión de la reacción <i>water-gas shift</i></b>	<b>96</b>
4.1. Sistema Au/TiO <sub>2</sub> -Ni	96
4.1.1. Evaluación catalítica durante la reacción <i>water-gas shift</i>	96
4.1.2. Caracterización estructural y superficial de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni	99
4.1.3. Caracterización <i>in situ</i> superficial mediante espectroscopia DRIFTS	106
4.2. Resumen	111
4.3. Conclusiones	113
4.4. Referencias bibliográficas	114
<hr/>	
<b>Capítulo 5. Resultados y discusión de la reacción de <i>water splitting</i></b>	<b>116</b>



5.1. Caracterización superficial y estructural de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni	116
5.2. Evaluación de los fotocatalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni en la reacción WS	122
5.2.1. Curva de calibración para la cuantificación de hidrógeno	122
5.2.2. Calibración del volumen óptimo de hidracina	122
5.3. Sistema agua – etanol	123
5.4. Sistema agua – hidracina	125
5.5. Efecto de la atmósfera de tratamiento térmico en el fotocatalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Ni	128
5.6. Estabilidad de los sistemas fotocatalíticos durante la WS	129
5.6.1. Sistema agua – etanol con el fotocatalizador TiO <sub>2</sub> -Ni	129
5.6.2. Sistema agua – hidracina con el fotocatalizador Au/TiO <sub>2</sub>	130
5.6.2.1. Evolución de la hidracina durante la prueba de estabilidad	131
5.6.2.2. Estabilidad del fotocatalizador Au/TiO <sub>2</sub> en el sistema agua	132
5.6.2.3. Mecanismo de producción de hidrógeno utilizando el sistema agua – hidracina	133
5.7. Resumen	134
5.8. Conclusiones	137
5.8. Referencias bibliográficas	138
<hr/> <b>Conclusiones generales</b>	140
<hr/> <b>Perspectivas</b>	142
<hr/> <b>Anexo 1. Resultados adicionales de la WGS</b>	143
A.1. Sistemas bimetálicos Au-X/TiO <sub>2</sub> -Ni	143
A.1.1. Sistema Au-Co/TiO <sub>2</sub> -Ni	143
A.1.1.2. Sistema Au-Ru/TiO <sub>2</sub> -Ni	145
A.2. Sistema Au/TiO <sub>2</sub> -Cu	148
A.2.1. Evaluación catalítica durante la reacción de <i>water – gas shift</i>	148
A.2.2. Caracterización estructural y superficial de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Cu	150
A.3 Referencias bibliográficas	153
<hr/> <b>Anexo 2. Producción científica</b>	154
<i>Artículos de investigación</i>	154
<i>Premios y distinciones</i>	154
<i>Comunicaciones en congresos</i>	154
<hr/>	

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1</b>	Artículos publicados por año. Palabras buscadas: Au, TiO <sub>2</sub> , catalysts. Fuente: <i>Web of Science</i> . (Junio 2015).
<b>Figura 1.2</b>	Mecanismo la formación de nanopartículas de oro mediante el método de depósito – precipitación. a) pH 5 – 8, b) depósito, c) precipitación [11].
<b>Figura 1.3</b>	Etapas del método sol-gel, figura modificada de referencia [44].
<b>Figura 1.4</b>	Artículos publicados por año. Palabras buscadas: oxidation CO, catalysis. Fuente: <i>Web of Science</i> . (Junio 2015).
<b>Figura 1.5</b>	Mecanismo de reacción de oxidación de CO sobre catalizadores de oro.
<b>Figura 1.6</b>	Mecanismo de reacción de oxidación de CO con participación del soporte.
<b>Figura 1.7</b>	Artículos publicados por año. Palabras buscadas: water was shift reaction, Au. Fuente: <i>Web of Science</i> . (Junio 2015).
<b>Figura 1.8</b>	Mecanismos de a) carbonato/carboxilato para la WGSR inversa, b) carbonato/carboxilato para la WGSR y c) mecanismo universal para la WGSR.
<b>Figura 1.9</b>	Artículos publicados por año. Palabras buscadas: water splitting, gold nanoparticles. Fuente: <i>Web of Science</i> . (Junio 2015).
<b>Figura 1.10</b>	Representación esquemática de la ruptura fotoasistida de la molécula de agua.
<b>Figura 1.11</b>	Esquema fotocatalítico representativo de la producción de hidrógeno.
<b>Figura 2.1</b>	Montaje experimental del método sol-gel para la preparación de TiO <sub>2</sub> dopado.
<b>Figura 2.2</b>	Representación esquemática del sistema de producción de hidrógeno.
<b>Figura 3.1</b>	Difractogramas de rayos X de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -Fe.
<b>Figura 3.2</b>	a) Modos vibracionales Raman y b) Corrimiento Raman del modo vibracional E <sub>g</sub> de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -Fe.
<b>Figura 3.3</b>	Termogramas de la reducción a temperatura programada de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Fe.
<b>Figura 3.4</b>	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Fe.
<b>Figura 3.5</b>	Análisis XPS Al K $\alpha$ , espectro fotoelectrónico del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Fe 5.
<b>Figura 3.6</b>	Espectros XPS del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Fe 5 de a) O 1s, b) Ti 2p, c) Au 4f y d) Fe 2p.
<b>Figura 3.7</b>	Optimización de las condiciones de tratamiento térmico <i>in situ</i> durante la reacción de oxidación de CO utilizando el catalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Fe 1.
<b>Figura 3.8</b>	Catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Fe tratados térmicamente a 400 °C con flujo de aire durante la reacción de oxidación de CO.
<b>Figura 3.9</b>	Prueba de desactivación a 10 °C de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> -Fe 1 tratados térmicamente a 400 °C con flujo de Aire.

<b>Figura 3.10</b>	Espectros DRIFTS de Au/TiO <sub>2</sub> -Fe 1 con tratamiento térmico <i>in situ</i> a 400°C con flujo de aire, durante la adsorción de CO a temperatura ambiente, 25 °C.
<b>Figura 3.11</b>	Espectros DRIFTS de Au/TiO <sub>2</sub> -Fe 1 con tratamiento térmico <i>in situ</i> a 400°C con flujo de aire, durante la desorción de CO con incremento en la temperatura, 50 a 400 °C.
<b>Figura 3.12</b>	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Fe1 después del experimento DRIFTS.
<b>Figura 3.13</b>	Espectros DRIFTS de Au/TiO <sub>2</sub> con tratamiento térmico <i>in situ</i> a 400°C con flujo de aire, durante la adsorción de CO a temperatura ambiente, 25 °C.
<b>Figura 3.14</b>	Espectros DRIFTS de Au/TiO <sub>2</sub> con tratamiento térmico <i>in situ</i> a 400°C con flujo de aire, durante la desorción de CO con incremento en la temperatura 50 a 400 °C.
<b>Figura 3.15</b>	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> después del experimento DRIFTS.
<b>Figura 3.16</b>	Difractogramas de rayos X de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -Ni.
<b>Figura 3.17</b>	a) Modos vibracionales Raman y b) Corrimiento Raman del modo vibracional E <sub>g</sub> de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -Ni.
<b>Figura 3.18</b>	Termogramas de la reducción a temperatura programada de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni.
<b>Figura 3.19</b>	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni.
<b>Figura 3.20</b>	Análisis XPS Al Kα, espectro fotoelectrónico del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 5.
<b>Figura 3.21</b>	Espectros XPS del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 5 de: a) O 1s, b) Ti 2p, c) Au 4f, d) Ni 2p y e) ajuste de orbital Ni 2p <sub>3/2</sub> .
<b>Figura 3.22</b>	Optimización de las condiciones de tratamiento térmico <i>in situ</i> durante la reacción de oxidación de CO utilizando el catalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 1.
<b>Figura 3.23</b>	Catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni tratados térmicamente a 300 °C con flujo de H <sub>2</sub> durante la reacción de oxidación de CO.
<b>Figura 3.24</b>	Prueba de desactivación a 10 °C del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 1 tratado térmicamente a 300 °C con flujo de H <sub>2</sub> .
<b>Figura 3.25</b>	Espectros DRIFTS de Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 1 con tratamiento térmico <i>in situ</i> a 300 °C con flujo de H <sub>2</sub> , durante la adsorción de CO a temperatura ambiente, 25 °C.
<b>Figura 3.26</b>	Espectros DRIFTS de Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 1 con tratamiento térmico <i>in situ</i> a 300 °C con flujo de H <sub>2</sub> , durante la desorción de CO con incremento de temperatura de 50 a 300 °C.
<b>Figura 3.27</b>	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 1 después del experimento DRIFTS.

<b>Figura 3.28</b>	Espectros DRIFTS de Au/TiO <sub>2</sub> con tratamiento térmico <i>in situ</i> a 300 °C con flujo de H <sub>2</sub> , durante la adsorción de CO a temperatura ambiente, 25 °C con flujo de a) 40 mL/min y b) 60 mL/min.
<b>Figura 3.29</b>	Espectros DRIFTS de Au/TiO <sub>2</sub> con tratamiento térmico <i>in situ</i> a 300 °C con flujo de H <sub>2</sub> , durante la desorción de CO con incremento en la temperatura, 50 a 400 °C.
<b>Figura 3.30</b>	Caricatura del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Fe durante la reacción de oxidación de CO.
<b>Figura 4.1</b>	Catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni tratados térmicamente a 300 °C con flujo de aire durante la conversión de CO durante la WGS.
<b>Figura 4.2</b>	Comparación de la actividad catalítica durante la WGS del Au/TiO <sub>2</sub> -Ni contra el soporte TiO <sub>2</sub> -Ni 1 y los catalizadores de referencia, tratados térmicamente a 300 °C con flujo de aire.
<b>Figura 4.3</b>	Conversión de CO durante la WGS variando las condiciones del tratamiento térmico <i>in situ</i> .
<b>Figura 4.4</b>	Efecto de la variación de la concentración de a) níquel y b) oro durante la WGS con tratamiento térmico <i>in situ</i> 300 °C / Aire.
<b>Figura 4.5</b>	Difractogramas de rayos X de los soportes TiO <sub>2</sub> -Ni.
<b>Figura 4.6</b>	Modos vibracionales Raman de catalizadores a) Au/TiO <sub>2</sub> -Ni y referencia TiO <sub>2</sub> , b) Corrimiento Raman del modo vibracional E <sub>g</sub> de los soportes y c) Corrimiento Raman del modo vibracional E <sub>g</sub> de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni.
<b>Figura 4.7</b>	Espectros UV-vis de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni.
<b>Figura 4.8</b>	Termogramas de la reducción a temperatura programada de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni.
<b>Figura 4.9</b>	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni.
<b>Figura 4.10</b>	Espectros DRIFTS de Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 1 durante la adsorción de CO a temperatura ambiente, 25 °C.
<b>Figura 4.11</b>	Espectros DRIFTS de Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 1 durante la desorción de CO con incremento en la temperatura 25 a 300 °C.
<b>Figura 4.12</b>	Espectros DRIFTS de Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 1 durante la simulación de la WGS con adsorción de CO y vapor de agua con incremento de temperatura 100 a 300 °C.
<b>Figura 4.13</b>	Espectros DRIFTS de TiO <sub>2</sub> -Ni 1 durante la adsorción de CO con incremento en la temperatura 25 a 300 °C.
<b>Figura 4.14</b>	Caricatura del catalizador Au/TiO <sub>2</sub> -Ni durante la reacción WGS.
<b>Figura 5.1</b>	Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores.
<b>Figura 5.2</b>	a) Modos vibracionales Raman y b) Corrimiento Raman del modo vibracional E <sub>g</sub> de los fotocatalizadores Au/TiO <sub>2</sub> .
<b>Figura 5.3</b>	Espectros UV-Vis de los fotocatalizadores.
<b>Figura 5.4</b>	Termogramas de la reducción a temperatura programada de los fotocatalizadores Au/TiO <sub>2</sub> .

<b>Figura 5.5</b>	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> .
<b>Figura 5.6</b>	Curva de calibración para la cuantificación de H <sub>2</sub> , volúmenes de H <sub>2</sub> inyectados: 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 5.0 y 10.0 mL.
<b>Figura 5.7</b>	Perfil de producción de H <sub>2</sub> en función del volumen de hidracina utilizando ZnS(en) <sub>0.5</sub> como fotocatalizador.
<b>Figura 5.8</b>	Producción de H <sub>2</sub> estandarizada a 0.05 g de fotocatalizador utilizando una solución agua-etanol (50%vol, 3.5M).
<b>Figura 5.9</b>	Producción de H <sub>2</sub> estandarizada a 0.05 g de fotocatalizador utilizando una solución agua-hidracina (0.25 %vol, 20 mM).
<b>Figura 5.10</b>	Producción de hidrógeno comparativa del Au/TiO <sub>2</sub> -Ni bajo distintas atmósferas de tratamiento térmico (aire o H <sub>2</sub> ) en los dos sistemas, agua-etanol y agua-hidracina.
<b>Figura 5.11</b>	Perfil de producción de H <sub>2</sub> durante 4 ciclos de reacción con TiO <sub>2</sub> -Ni usando la misma solución agua-etanol.
<b>Figura 5.12</b>	Perfil de producción de H <sub>2</sub> durante 4 ciclos de reacción con Au/TiO <sub>2</sub> usando la misma solución agua-hidracina.
<b>Figura 5.13</b>	Degradación de la hidracina en función del tiempo para el fotocatalizador Au/TiO <sub>2</sub> en el sistema agua-hidracina durante 96 h de reacción.
<b>Figura 5.14</b>	Perfil de producción de H <sub>2</sub> durante 2 ciclos de reacción con Au/TiO <sub>2</sub> usando agua.
<b>Figura 5.15</b>	Diagrama ilustrativo de la producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando el catalizador Au/TiO <sub>2</sub> e hidracina como agente de sacrificio.
<b>Figura A.1</b>	Catalizadores Au-Co/TiO <sub>2</sub> -Ni 1 tratados térmicamente a 300 °C con flujo de H <sub>2</sub> durante la conversión de CO durante la WGS.
<b>Figura A.2</b>	Conversión de CO durante la WGS variando las condiciones del tratamiento térmico <i>in situ</i> .
<b>Figura A.3</b>	Prueba de desactivación a 200 °C de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 1y Au-Co/TiO <sub>2</sub> -Ni 1 tratados a 300 °C con flujo de H <sub>2</sub> .
<b>Figura A.4</b>	Catalizadores Au-Co/TiO <sub>2</sub> -Ni 1 tratados térmicamente a 300 °C con flujo de H <sub>2</sub> durante la conversión de CO durante la WGS.
<b>Figura A.5</b>	Conversión de CO durante la WGS variando las condiciones del tratamiento térmico <i>in situ</i> .
<b>Figura A.6</b>	Prueba de desactivación a 200 °C de los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 1y Au-Co/TiO <sub>2</sub> -Ni 1 tratados a 300 °C con flujo de H <sub>2</sub> .
<b>Figura A.7</b>	Catalizadores Au /TiO <sub>2</sub> -Cu tratados térmicamente a 300 °C con flujo de aire durante la conversión de CO durante la WGS.
<b>Figura A.8</b>	Conversión de CO durante la WGS variando las condiciones del tratamiento térmico <i>in situ</i> .
<b>Figura A.9</b>	Comparación de la actividad catalítica durante la WGS del Au/TiO <sub>2</sub> -Cu contra los catalizadores de referencia, tratados térmicamente a 300 °C con flujo de aire.
<b>Figura A.10</b>	Difractogramas de rayos X de los soportes TiO <sub>2</sub> -Cu.

- 
- Figura A.11** Modos vibracionales Raman de los soportes a) TiO<sub>2</sub>-Cu y referencia TiO<sub>2</sub> y b) Corrimiento Raman del modo vibracional E<sub>g</sub> de los soportes TiO<sub>2</sub>-Cu.
- 
- Figura A.12** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Cu.
-

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.1</b>	Estructuras cristalinas del $\text{TiO}_2$ y sus propiedades fisicoquímicas representativas.
<b>Tabla 1.2</b>	Catalizadores mono- y bimetálicos sintetizados y evaluados durante el trabajo doctoral.
<b>Tabla 2.1</b>	Relaciones molares de reactivos para la preparación de los catalizadores deseados.
<b>Tabla 2.2</b>	Soportes utilizados para el depósito de nanopartículas de oro por el método DPU.
<b>Tabla 3.1</b>	Propiedades fisicoquímicas de los soportes $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ .
<b>Tabla 3.2</b>	Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ .
<b>Tabla 3.3</b>	Reacción de oxidación de CO, comparación con la literatura.
<b>Tabla 4.1</b>	Propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica durante la WGSR de los catalizadores $\text{Au/TiO}_2\text{-Ni}$ .
<b>Tabla 4.2</b>	Reacción de desplazamiento de vapor de agua, comparación con la literatura.
<b>Tabla 5.1</b>	Propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores de oro.
<b>Tabla 5.2</b>	Cuadro comparativo de producción de hidrógeno en los dos sistemas.
<b>Tabla 5.3</b>	Producción fotocatalítica de hidrógeno, comparación con la literatura.

## Abreviaturas

<b>Au</b>	Oro
<b>AuNPs</b>	Nanopartículas de oro
<b>BC</b>	Banda de conducción
<b>BV</b>	Banda de valencia
<b>CO</b>	Monóxido de carbono
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>DPU</b>	Depósito – precipitación con urea
<b>DRIFTS</b>	Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier de reflectancia difusa
<b>Eg</b>	Energía de banda prohibida
<b>FWHM</b>	Anchura a media altura
<b>GC-MS</b>	cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa
<b>GC-TCD</b>	Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica
<b>GC-TCD</b>	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama
<b>HAADF</b>	Campo oscuro angular de alto ángulo
<b>HC</b>	Hidrocarburos
<b>HPLC</b>	cromatografía de líquidos de alta resolución
<b>HTS</b>	Catalizadores de temperatura alta
<b>ICP</b>	Plasma de acoplamiento inductivo
<b>JCPDS</b>	Comité Conjunto de Estándares de Difracción
<b>LTS</b>	Catalizadores de temperatura baja
<b>MTS</b>	Catalizadores de temperatura media
<b>NHE</b>	Electrodo normal de hidrógeno
<b>NOx</b>	Óxidos de nitrógeno
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>SEM-EDS</b>	Microscopía electrónica de barrido – energía dispersiva de rayos X
<b>SOx</b>	Óxidos de azufre
<b>SPR</b>	Resonancia del plasmón superficial
<b>STEM</b>	Microscopía electrónica de barrido y transmisión



<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titanio
<b>TOF</b>	Frecuencia de regeneración de la superficie
<b>TPR</b>	Reducción a temperatura programada
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>WGSR</b>	Reacción de desplazamiento de vapor de agua
<b>WS</b>	Disociación del agua
<b>XPS</b>	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X

## Resumen

Debido al estilo de vida de las sociedades actuales, los automóviles representan una parte inseparable de la vida diaria, sin embargo, generan altas cantidades de emisiones tales como: monóxido de carbono, hidrocarburos, compuestos orgánicos volátiles, óxidos de nitrógeno, entre otros. La emisión de CO es mayoritaria y representa un peligro para los seres vivos y ecosistemas, ya que es un producto de combustión incompleta. Una manera de contrarrestarlo es completando su oxidación a dióxido de carbono, pues este último es inofensivo, ya que existe naturalmente en la atmósfera.

Una posible solución a esta problemática ambiental es el desarrollo de energías alternas a partir de recursos renovables, desde este punto de vista, el hidrógeno resulta ser la energía del futuro pues se puede obtener a partir del agua, además de que su eficiencia energética es superior a la de combustibles fósiles y el único producto de su combustión es vapor de agua.

En este sentido, en esta investigación doctoral se abordaron tres reacciones: 1) oxidación de CO, 2) reacción de desplazamiento de vapor de agua (*water – gas shift*) y 3) la ruptura de la molécula de agua (*water splitting*), las cuales fueron catalizadas por materiales nanoestructurados basados en dióxido de titanio modificado con níquel, cobre o hierro, a concentraciones óptimas para lograr el dopaje y/o formación de óxidos mixtos. Estos soportes, TiO<sub>2</sub>-Ni, TiO<sub>2</sub>-Cu y TiO<sub>2</sub>-Fe, además fueron modificados superficialmente con nanopartículas de oro de aproximadamente 3 nm de diámetro. El oro nanométrico se caracteriza por su alta afinidad por el monóxido de carbono y por su capacidad de actuar como trampa de electrones durante el proceso fotocatalítico.

Los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Fe y Au/TiO<sub>2</sub>-Ni mostraron una alta estabilidad y actividad catalítica durante la reacción de oxidación de CO, alcanzando conversiones del 70 y 90 %, respectivamente, a temperaturas inferiores a la ambiente. Además, por espectroscopia infrarroja *in situ* (DRIFTS) se determinó la

fuerte sinergia tanto del níquel como del hierro durante la quimisorción de CO, creando nuevos sitios de adsorción en el hierro y la especie puenteada, Ni(CO)<sub>2</sub>.

Durante la purificación/producción de hidrógeno mediante la WGS, los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni tuvieron un alto desempeño catalítico resultando en una conversión de CO 1.7 veces superior a los catalizadores de referencia, Au/TiO<sub>2</sub> y Au/P25. Mostrando nuevamente un efecto sinérgico del níquel durante la quimisorción de CO formando la especie puenteada Ni(CO)<sub>2</sub> y nanopartículas metálicas.

La producción fotocatalítica de hidrógeno se hizo utilizando hidracina como agente de sacrificio (20 mM). Para esta reacción, el fotocatalizador Au/TiO<sub>2</sub> mostró la mayor actividad con una producción de hidrógeno de 48.5 μmol/h, es decir 5 veces superior a su fotólisis. Además, exhibió una estabilidad temporal por al menos 4 ciclos de reacción continuos y un agotamiento de la hidracina del 25% después de 100 horas de reacción, indicando que esta actúa como agente regenerador de electrones.

Los resultados aquí obtenidos muestran que estos catalizadores pueden ser excelentes candidatos para ser aplicados en tecnologías catalíticas, tales como convertidores catalíticos de los vehículos automotores, así como para la generación fotoasistida de hidrógeno como fuente alterna de energía.

## Abstract

Nowadays, the modern societies are based on the use of cars which are an essential part of daily life. However, these vehicles generate high amounts of emissions such as carbon monoxide, hydrocarbons, volatile organic compounds, nitrogen oxides, among others. Of all these emissions, CO is the principal pollutant and represents a hazard compound to living beings and ecosystems. One way to diminish a hazardous effect is to complete its oxidation to carbon dioxide at room temperature.

A possible solution to this serious environmental problem is the generation of clean alternative energy from renewable resources. From this point of view, hydrogen is the energy of the future because it can be obtained from water, and its energy efficiency is higher than that of fossil fuels and the only product of combustion is steam water.

In this sense, this doctoral research is focussed in three important environmental reactions: 1) catalytic CO oxidation, 2) water – gas shift and 3) photocatalytic water splitting, which were catalyzed by nanostructured materials based on titania modified with nickel, copper or iron, at optimal concentrations to achieve doping and/or mixed oxides formation. This supports, namely TiO<sub>2</sub>-Ni, TiO<sub>2</sub>-Cu, and TiO<sub>2</sub>-Fe, also were superficially modified with gold nanoparticles about 3 nm in diameter. Nanometric gold is characterized by its high carbon monoxide affinity and its ability to act as an electron trap during the photocatalytic process.

Au/TiO<sub>2</sub>-Fe and Au/TiO<sub>2</sub>-Ni catalysts show a high stability and catalytic activity during the CO oxidation reaction, achieving conversions of 70 and 90 %, respectively, at room or lower temperatures. Furthermore, the *in situ* infrared spectroscopy (DRIFTS) allows to determinate a strong synergy of both nickel and iron during the CO quimisorption. The new adsorption sites in the iron and bridged species, Ni(CO)<sub>2</sub>, are responsible for enhancing the oxidation at lower temperature.

In the hydrogen purification/production by the WGSR, the Au/TiO<sub>2</sub>-Ni catalyst had a high catalytic performance, resulting in a CO conversion 1.7 times higher than the reference catalysts, Au/TiO<sub>2</sub> and Au/P25. A synergistic effect of nickel during the CO quimisorption that forms bridged species Ni(CO)<sub>2</sub> and metallic nanoparticles. Once again, the Ni species are responsible for the enhancement of the catalytic activity.

Photocatalytic hydrogen production was carried out using hydrazine as scavenger agent (20 mM). The Au/TiO<sub>2</sub> photocatalyst shows the highest H<sub>2</sub> production, 48.5 μmol/h, which is 5 times higher than the photolysis. In addition, it exhibits a stability during 4 reaction continuous cycles and with a hydrazine depletion of only 25% after 100 reaction hours, which indicates that N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> acts as electron regenerating agent.

The nanocatalysts reported in this thesis could be excellent candidates for applications in catalytic technologies, such as catalytic converters for motor vehicles, as well as photoassisted generation of hydrogen as an alternative energy source.

## Contribución del trabajo doctoral

La catálisis desde la revolución industrial ha tenido un papel importante en los procesos industriales. A partir de los años 80's cobró auge en la remediación ambiental. Los catalizadores empezaron a evolucionar buscando procesos más limpios, que generen productos de alta pureza con el mínimo de productos tóxicos como subproductos. Su reutilización o regeneración empezó a ser importante debido al costo de los metales nobles como principales sitios activos así como la búsqueda de nuevo sistemas con metales menos costosos. El oro ha mostrado ser muy activo para reacciones de oxidación inducidas a baja temperatura así como para la generación de hidrógeno por métodos limpios.

En el presente trabajo doctoral se estudiaron las propiedades catalíticas y fotocatalíticas de nanopartículas de oro altamente dispersas sobre  $\text{TiO}_2$  sol – gel con propiedades reductoras gracias al dopaje con cationes Fe, Ni y Cu. Inicialmente se estudian las propiedades fisicoquímicas de los nanocatalizadores por técnicas como DRX, XPS, STEM – HAADF, UV-vis y fisisorción de  $\text{N}_2$ . (i) Una reacción importante para determinar el rol de las AuNPS es la oxidación de CO inducida a baja temperatura, en dicha reacción además de estudiar el tratamiento de activación óptimo, se estudian el papel de las vacancias del soporte y la sinergia con las AuNPs en las condiciones en que ocurre la reacción. (ii) La purificación y producción de hidrógeno es estudiada en presencia de CO, tecnología que puede generar corrientes de  $\text{H}_2$  de alta pureza para su uso en celdas solares y finalmente (iii) la producción de hidrógeno en fase acuosa es estudiada por medio de la reacción de ruptura del agua, potencializada por dos moléculas orgánicas: el etanol y la hidracina. Varios sitios activos superficiales y generados durante la reacción son identificados como promotores de estas reacciones de importancia ambiental y energética.

La multifuncionalidad de estos materiales que pueden ser activos para reacciones en fase gas y en medio acuoso activados por temperatura o por medio de irradiación UV, puede extenderse por ejemplo a la degradación de arsénico en efluentes mineros y en varias otras reacciones de importancia ambiental e industrial.



# Capítulo 1.

Introducción



## 1. Introducción

Debido a la urbanización y estilo de vida, los vehículos se han convertido en una parte inseparable de nuestra vida diaria. Más de 50 millones de carros son manufacturados al año, por lo tanto, millones de toneladas de gasolina son quemadas causando contaminación. Por lo tanto, el transporte motorizado es uno de los mayores contribuyentes de contaminación ambiental en el mundo (64 %). Los principales contaminantes son monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno (NOx). Siendo la emisión de CO mayoritaria respecto a los otros gases, además de ser un producto de combustión incompleta [1] representando un peligro para las personas y animales pues se fija en la hemoglobina de la sangre, formando el compuesto carboxihemoglobina impidiendo el transporte de oxígeno en el organismo. La manera de eliminar el CO es oxidarlo a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el cual es inofensivo y se encuentra de manera natural en la atmósfera [2, 3], esta oxidación se puede realizar mediante tecnologías catalíticas a baja temperatura.

Como una posible solución a esta problemática de contaminación ambiental, se han propuesto nuevas fuentes de energía limpia, es decir, libres de residuos tóxicos, escalamiento viable, fácil almacenamiento y de bajo costo. De esta manera, el hidrógeno resulta ser una energía alternativa del futuro, ya que su calor de combustión con oxígeno ( $14.2 \times 10^4$  kJ/kg) es bastante superior al de combustibles fósiles clásicos como la gasolina ( $\sim 4.5 \times 10^4$  kJ/kg) e idealmente su combustión solo produce vapor de agua [4].

Con base en lo anterior, en este trabajo doctoral, nos enfocaremos al estudio de nanoestructuras Au/TiO<sub>2</sub> que permitan catalizar y disminuir el impacto ambiental de las siguientes tres reacciones: 1) *oxidación de CO a baja temperatura*, con la finalidad de completar su oxidación a CO<sub>2</sub> y ser aplicada en convertidores catalíticos, y a la purificación y/o producción de hidrógeno mediante 2) *la reacción de desplazamiento de vapor de agua* (Water-gas shift reaction, WGSR, *por sus siglas en inglés*), para la obtención de hidrógeno de alta pureza y finalmente a la obtención de hidrógeno mediante la 3) *ruptura fotocatalítica de la molécula de agua* (Water splitting, WS, *por sus siglas en inglés*).

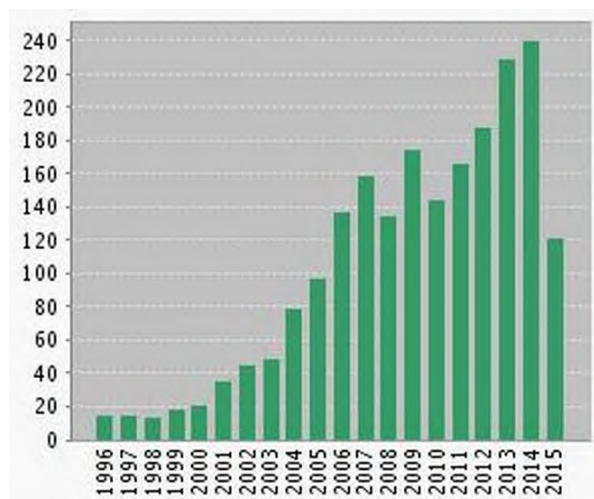


Estas reacciones serán catalizadas por nanopartículas de oro (AuNPs) soportadas sobre dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). En las dos primeras reacciones, las AuNPs se encargarán de quimisorber al CO y el  $\text{TiO}_2$  actuará como soporte reducible, mientras que en la tercera reacción, el  $\text{TiO}_2$  actuará como semiconductor y las AuNPs actúan como trampas de los electrones fotoexcitados, reduciendo los protones  $\text{H}^+$  para la fotogeneración de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ).

A continuación, se hizo una revisión del estado del arte de las propiedades tanto del oro como del dióxido de titanio y sus métodos de síntesis.

### 1.1. Importancia de los catalizadores de oro soportado sobre $\text{TiO}_2$

En la Figura 1.1 se muestra la importancia que siguen teniendo los catalizadores de oro soportados sobre dióxido de titanio, asimismo se corrobora el interés de las AuNPs dentro de la catálisis heterogénea, detectándose que durante 2014 se publicaron más de 200 artículos.



**Figura 1.1.** Artículos publicados por año. Palabras buscadas: Au,  $\text{TiO}_2$ , catalysts. Fuente: *Web of Science*. (Junio 2015).

## 1.2. Nanopartículas de oro como catalizadores

El oro desde la antigüedad se utiliza en trabajos de acuñamiento y joyería y destaca por muchas de sus propiedades químicas y físicas. Tiene un número atómico,  $Z = 79$  y una configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ , pertenece al grupo 11 (IB) de la tabla periódica de los elementos al igual que la plata y el cobre. El oro es único entre los elementos metálicos pues presenta resistencia a la corrosión y oxidación. Además, exhibe las propiedades de brillo, dureza, ductibilidad, maleabilidad y alta conductividad térmica y eléctrica. Es el metal más electronegativo, comparado con el selenio y ligeramente más electropositivo que el azufre y yodo, su alta electronegatividad propicia la formación del ion  $\text{Au}^-$  y su coordinación con moléculas para formar complejos. Incluso su afinidad electrónica es mayor que la del oxígeno [5, 6].

Históricamente, el oro en bulto había sido considerado inerte, pero a partir de su sorprendente actividad catalítica mostrada durante la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas cuando este fue soportado nanométricamente (2 – 3 nm) [7, 8]. A partir de este descubrimiento se ha estudiado y ha resultado ser activo en otras reacciones de interés ambiental [9], como por ejemplo, *epoxidación de propileno*, la cual es una reacción de alto impacto económico para la fabricación de poliuretano y polioles [10], la reacción de *water-gas shift* para la producción/purificación de hidrógeno como reacción intermedia para la producción industrial de amoníaco y/o para su uso en celdas de combustible [11], fotocátalisis para la degradación o mineralización de fármacos [12], la reacción de ruptura fotocatalítica de la molécula de agua, mejor conocida como *water splitting* para producción de hidrógeno [13], reacción de *hidrogenación de hidrocarburos insaturados*, por ejemplo hidrogenación de butadieno a buteno [14], acetileno a etileno [15], entre otras muchas aplicaciones. Cabe mencionar que el oro tiene ventajas sobre nanopartículas de otros metales, como por ejemplo: rutenio, platino, paladio, rodio, entre otros, debido a un menor costo económico y las más bajas temperaturas a las que se puede catalizar varias reacciones.

Es importante mencionar que las propiedades catalíticas del oro dependen de 1) método de preparación, 2) tamaño de partícula, 3) soporte, entre otras.

- 1) *Método de preparación*: De este factor depende la dispersión de las nanopartículas y la actividad catalítica. Por ejemplo, para obtener catalizadores con nanopartículas de oro altamente dispersas es recomendable el método de impregnación húmeda, pero si se desea un catalizador catalíticamente activo es recomendable el método de depósito – precipitación, este último tiene la ventaja de que se puede utilizar para una amplia variedad de soportes [16].
2. *Tamaño de partícula*: La excelente actividad catalítica de las partículas pequeñas (~3 nm) es debida a la alta fracción de átomos superficiales de baja coordinación pues conforme disminuye el tamaño de la partícula, disminuye la longitud de enlace entre los átomos de oro, resultado de la rehibridación de los orbitales de valencia *s-p-d*, lo que aumenta la densidad electrónica en el orbital *d*, aumentando la separación entre los orbitales *s* y *d* [17].
3. *Soporte*: Los soportes reducibles ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , etc.) captan oxígeno ( $\text{O}_2$ ) mejorando el rendimiento catalítico, aumentando el transporte de los reactantes al sitio de reacción. Adicionalmente, el soporte estabiliza especies químicas a lo largo de la reacción por efectos de polarización o formación directa de enlaces ( $\text{O}_2 - \text{Au} - \text{soporte}$ ). Ejemplos de soportes no reducibles son:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  [18].

Otro parámetro importante es la morfología o la estructura de nanopartículas bimetalicas, donde la finalidad de estas últimas consiste en disminuir la cantidad de oro utilizado.

### 1.2.1. Métodos de preparación de nanopartículas de oro

Los métodos de síntesis más utilizados para la preparación de nanopartículas se dividen en dos tendencias: “de arriba hacia abajo” y “de abajo hacia arriba”. La

primera consiste en la partición de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. La segunda tendencia, “de abajo hacia arriba”, consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución [19], como por ejemplo:

*Impregnación:* Es un método clásico que consiste en el llenado de los poros del soporte con una solución del precursor metálico (normalmente una sal) en el que el volumen puede ser el necesario para llenar el volumen de poros o bien un exceso de volumen que luego de un periodo de maduración es removido por evaporación, de tal forma que el precursor metálico y su contra-ion permanecen sobre la superficie del soporte. Posteriormente viene un proceso de secado [20] y calcinación bajo atmósferas reductoras u oxidantes, para la obtención final de nanopartículas depositadas en el soporte [21, 22]. Las sales de oro más utilizadas son:  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ ,  $(\text{KAu}(\text{CN})_2)$  o  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  [23, 24] y los soportes tradicionales son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [25], entre otros. La desventaja que presenta este método es que las interacciones entre el metal y soporte no son controlables, para ello se utilizan agentes estabilizantes, como por ejemplo ácido cítrico o sacarosa [26].

*Intercambio iónico:* En este proceso de intercambio catiónico o de protones, los cationes son reemplazados por otros cationes en la superficie o dentro de la estructura del soporte, reemplazados por los cationes del metal activo, metales nobles, grupos 8 – 10. Una vez hecha la dispersión, se sigue una calcinación y reducción con hidrógeno para la obtención de partículas muy pequeñas. Este método ha resultado ser muy efectivo en zeolitas [27]

*Coprecipitación:* Este método es adecuado cuando se requiere la formación de partículas bimetálicas o aleaciones. A grandes rasgos consiste en precipitar simultáneamente al menos dos compuestos metálicos en solución acuosa. La solución acuosa contiene a las sales de los respectivos cationes metálicos (provenientes de nitratos o cloruros) y estos precipitan dentro del reactivo

precipitante (carbonato o bicarbonato de amonio) a un pH determinado, con el fin de lograr un producto que contenga a todos los cationes en la misma estructura. Una vez realizado esto, se lleva a cabo un secado y posterior calcinación a temperaturas en el intervalo de 200 a 800 °C [27].

*Depósito – Precipitación:* Este método, consiste en el depósito de un óxido hidratado o de un hidróxido sobre la superficie de un soporte, como resultado de un aumento gradual y homogéneo del pH de la solución en la que el soporte es suspendido. La obtención de nanopartículas se logra luego de un tratamiento térmico del material obtenido bajo atmósferas oxidantes o reductoras dependiendo de las propiedades que se quieran obtener. Este método tiene ventajas respecto a la coprecipitación o impregnación porque los remanentes de la fase activa quedan en superficie y no dentro del soporte y por lo tanto pueden ser eliminados mediante lavados químicos [28, 29, 30].

*Deposición en fase vapor:* Este método consiste en el transporte de un compuesto volátil de oro el cual reacciona con la superficie del soporte para formar un precursor de las especies activas. Por ejemplo  $\beta$ -dicetona dimetilo(III) o acetilacetato de oro han sido ampliamente aplicados en diversos soportes como sílice, alúmina o dióxido de titanio [31].

*Implantación de iones:* En este método, un complejo de oro en solución reacciona con la superficie del soporte formando especies de oro que son activas catalíticamente. Por ejemplo, los compuestos de  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$  y  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$  han sido injertados sobre la superficie de hidróxidos precipitados para generar catalizadores activos en la reacción de oxidación de CO [32].

*Uso de aleaciones amorfas:* Estas aleaciones son formadas por el rápido y extremo enfriamiento de un líquido fundido, como consecuencia tienen área superficial pequeña y son de uso limitado en catálisis pues están propensas a recristalizar. Por este método se han preparado materiales catalíticos como Cu/ThO<sub>2</sub> y Cu/ZrO<sub>2</sub>, los cuales son efectivos durante la síntesis de metanol [27].

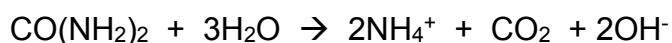
A continuación, se abundará en el método de depósito – precipitación, pues fue el método empleado en esta investigación doctoral, debido a la reproducibilidad del método, dispersión y tamaño de las nanopartículas de oro y la alta actividad catalítica que provee en diferentes reacciones.

### 1.2.1.2. Depósito – precipitación (DP) de nanopartículas de oro

La importancia de sintetizar nanopartículas de oro soportadas sobre dióxido de titanio es que tanto el oro como el TiO<sub>2</sub> por separado son inertes en las reacciones que involucran la oxidación de CO, pero juntos, Au/TiO<sub>2</sub>, muestran un efecto sinérgico, por ejemplo, durante la reacción de oxidación de CO [33, 34, 35], en donde se ha reportado que el tamaño óptimo de nanopartícula de oro es de 2 a 3 nm.

Como su nombre lo indica, el agente precipitante, desempeña un papel muy importante, por ejemplo, Haruta y colaboradores desarrollaron este método utilizando hidróxido de sodio (DP NaOH) [36, 37], mientras que Zanella y colaboradores utilizaron urea (DPU) [38, 39]. La principal desventaja es que con DP NaOH se logra un depósito del 35% de la solución precursora, mientras que con DPU se logra el 100 %. Además que a concentraciones mayores al 13 % p/p se obtienen partículas mucho más grandes (~ 10 nm) que con DPU (3 nm).

Geus y colaboradores [40, 41] seleccionaron a la urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) como agente precipitante, para la preparación de catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub>, pues permite una liberación controlada y homogénea de hidroxilos dentro de la solución a una temperatura de 80 °C, evitando que el pH incremente localmente y que el metal precipite en la solución, de acuerdo con la siguiente reacción:



De manera general, la solución precursora de oro se agita conjuntamente con el soporte y la urea a 80 °C (liberación de hidroxilos) durante un periodo de 16 horas.

Posteriormente el sólido es separado y lavado para eliminar los residuos de la reacción, finalmente se seca y se somete a tratamiento térmico.

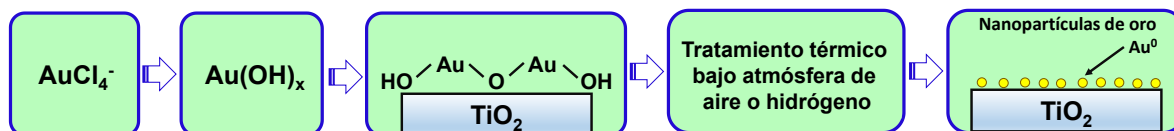
### 1.2.1.3. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico es indispensable, pues es necesario reducir las nanopartículas metálicas  $M^{+n}$  [42] a  $M^0$ , ya que en la mayoría de los casos, una vez terminada la síntesis (secado), estas se encuentran en su forma  $M^{+n}$ . Además, el tratamiento térmico tiene influencia sobre el tamaño de las nanopartículas, los factores que lo determinan son [43]:

- El tipo de gas; siendo el hidrógeno y el argón los que producen nanopartículas de menor tamaño, comparadas con el aire.
- La relación (masa de la muestra) / (flujo del gas); que cuando esta disminuye, el tamaño de la partícula también disminuye, lo cual podría estar asociado con una mejor eliminación del agua durante el tratamiento térmico.
- La rampa de temperatura; se ha demostrado que el oro presente queda totalmente reducido entre las temperaturas de 150 °C y 200 °C [42], por lo que las condiciones para alcanzar estas temperaturas son críticas para poder obtener nanopartículas de bajo diámetro y mientras más lenta sea la rampa de calentamiento, más pequeñas serán las partículas.

Cabe mencionar que aunque el aire es una mezcla oxidante, la reducción del oro es posible debido a la descomposición del precursor de oro con el oxígeno y la formación de  $Au_2O_3$ , el cual al ser inestable ( $\Delta H_f = +19.3$  kJ/mol) se descompone y forma  $Au^0$ . Por lo tanto, utilizando una atmósfera de hidrógeno o de aire se obtienen nanopartículas de oro reducidas ( $Au^0$ ).

A manera de resumen, el método DP se puede describir de acuerdo al siguiente diagrama, ver Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Mecanismo la formación de nanopartículas de oro mediante el método de depósito – precipitación. a) pH 5 – 8, b) depósito, c) precipitación [12].

### 1.3. Dióxido de titanio, $\text{TiO}_2$ , como soporte catalítico

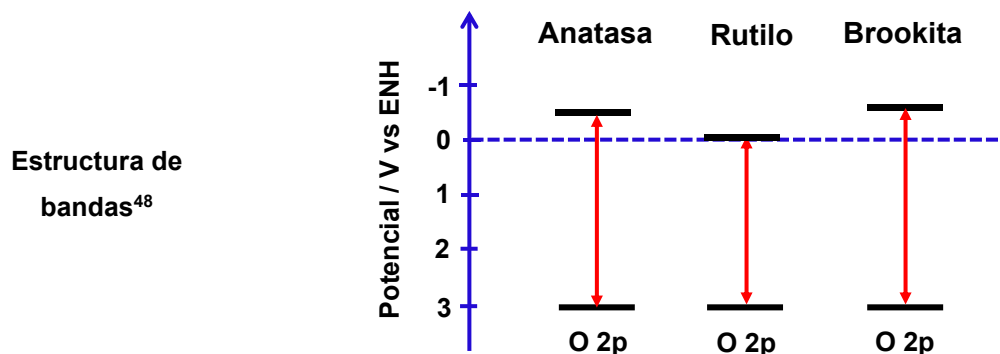
Cómo se ha mencionado anteriormente, el soporte juega un papel primordial dentro de las reacciones catalíticas de oxidación de CO y producción de hidrógeno mediante *water-gas shift* y *water splitting*. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en su fase cristalina anatasa, ha sido seleccionado por ser un soporte reducible dentro de las dos primeras reacciones y además es un excelente semiconductor con una energía de banda prohibida óptima para disociar la molécula de agua y producir hidrógeno cuando es irradiado con luz UV (1.23 V).

El  $\text{TiO}_2$ , ha sido ampliamente utilizado debido a la estabilidad de su estructura química, baja toxicidad, y sus propiedades ópticas, físicas, eléctricas y catalíticas [44]. Existen tres formas cristalinas de este material: anatasa, rutilo y brookita, ver Tabla 1.1. La anatasa tiene una estructura cristalina que corresponde al sistema tetragonal y es utilizada principalmente como fotocatalizador. El rutilo tiene una estructura cristalina tetragonal y este tipo de  $\text{TiO}_2$  es utilizada principalmente como pigmentos de pinturas. La brookita tiene una estructura cristalina ortorrómbica y es utilizada para la protección de superficies metálicas [45].



Tabla 1.1. Estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub> y sus propiedades fisicoquímicas representativas.

	Anatasa	Rutilo	Brookita
<b>Estructura cristalina</b> <sup>46</sup>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
<b>Constantes de red (Å)</b> <sup>46</sup>	a = 4.59 c = 2.96	a = 3.78 c = 9.51	a = 9.18 b = 5.45 c = 5.14
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b> <sup>46</sup>	4.13	3.79	3.99
<b>Energía de banda prohibida (eV)</b> <sup>47</sup>	3.2	3.0	3.3



Entre las principales aplicaciones que ha tenido el TiO<sub>2</sub>, históricamente destacan las siguientes: en 1964, Kato y colaboradores publicaron su trabajo donde la utilizaron como suspensión para la oxidación fotocatalítica de tetralin [49]. McLintock y colaboradores estudiaron la oxidación fotocatalítica de etileno y propileno en presencia de oxígeno adsorbido sobre TiO<sub>2</sub> [50]. Pero el descubrimiento más importante que promovió extensivamente su campo dentro de los fotocatalizadores fue el “Efecto Fujishima-Honda”, descrito en 1972, este fenómeno involucra la electrólisis del agua, a partir de un electrodo de TiO<sub>2</sub> y otro de Pt inmersos en una solución electrolítica acuosa. A partir de este sistema era

posible la generación de corriente eléctrica [51]. En 1977, Frank y Bard examinaron la reducción de  $\text{CN}^-$  en agua utilizando esta tecnología [52]. Schrauzer y colaboradores mejoraron estos experimentos con arena de desierto y minerales para reducir nitrógeno [53]. En 1978, la primera reacción orgánica fotosintética fue presentada como alternativa a la reacción de Kolbe ( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) en presencia de  $\text{TiO}_2$  [54]. En 1985, Matsunga y colaboradores reportaron su actividad fotocatalítica como un efectivo microbicida durante la desactivación de *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* y *Escherichia coli* [55]. En 1986, Fujishima y colaboradores utilizaron  $\text{TiO}_2$  para foto-destruir tumores cerebrales (células HeLa) [56]. En 1991, O'Regan y Grätzel reportaron la eficiencia de las celdas solares contenida en partículas nanométricas de  $\text{TiO}_2$  cubiertas con cromóforos orgánicos activos bajo luz visible [57]. En 1995, Fujishima y colaboradores encontraron que películas de  $\text{TiO}_2$  cubiertas con sílice adquirían propiedades superhidrofílicas después de radiación con luz UV [58]. En 1997 Haruta y colaboradores utilizaron diferentes técnicas para depositar Au y Pt sobre  $\text{TiO}_2$  y estos catalizadores resultaron ser activos a temperaturas inferiores a 273 K durante la reacción de oxidación de CO [59]. En 1998, Wang y colaboradores desarrollaron superficies altamente hidrofílicas de  $\text{TiO}_2$  con excelentes propiedades anti-espuma y de autolimpieza [60]. En 2002, Watson y colaboradores utilizaron la técnica sol-gel para el recubrimiento de partículas magnéticas con  $\text{TiO}_2$ , el cual puede ser separado fácilmente de un reactor de lecho por medio de la aplicación de un campo magnético externo [61]. En 2004, Sonawane y colaboradores reportaron películas de  $\text{TiO}_2$ -Fe que podían degradar naranja de metilo al 95% tras su exposición al sol de 3 a 4 h [62]. En 2005, Sreethawong y colaboradores sintetizaron  $\text{TiO}_2$  nanocristalino mesoporoso utilizando la técnica sol-gel combinado con un surfactante. Evaluaron su actividad fotocatalítica durante la producción de hidrógeno en una solución agua-metanol [63]. En 2008, Diamandescu y colaboradores reportaron la síntesis hidrotérmica de Fe-Eu codopado bajo condiciones suaves y su evaluación durante la degradación fotocatalítica de fenol bajo radiación solar [64]. Mizukoshi y colaboradores prepararon  $\text{TiO}_2$ -rutilo mediante oxidación anódica usando un electrolito de ácido sulfúrico. El dopaje con azufre juega un papel muy importante ya que acorta la

energía de banda prohibida promoviendo su actividad fotocatalítica bajo luz visible durante la degradación de azul de metileno [65]. Kaewgun y colaboradores sintetizaron partículas de  $\text{TiO}_2$  polimórficas, las cuales fueron activas bajo radiación visible utilizando un proceso sol basado en agua seguido de un proceso con el solvente N-metilpirrolidona bajo condiciones ambientales. Su actividad fotocatalítica fue 3.3 veces mayor que el  $\text{TiO}_2$  comercial [66]. Finalmente, Rocha y colaboradores llevaron a cabo un tratamiento utilizando fotocatalisis heterogénea ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$ ) mediante la aplicación de luz blanca y negra para la eficiente degradación y mineralización de lodos contaminados con hidrocarburos poliaromáticos [67]. A la fecha el dióxido de titanio, sigue aplicándose en diversos campos científicos, tecnológicos e industriales.

### 1.3.1. Antecedentes del método sol – gel

Debido a las numerosas aplicaciones que tiene el  $\text{TiO}_2$ , existen varios métodos para su preparación, entre los que destacan son descomposición química (CSD, *por sus siglas en inglés*), método químico húmedo, sol-gel, síntesis sonoquímica, entre otros, sin embargo, el más utilizado es el método sol-gel debido a la obtención a bajas temperaturas de polvos cristalinos de  $\text{TiO}_2$  de alta pureza y tamaño nanométrico.

A grandes rasgos, este método consiste en la hidrólisis de una solución precursora para la obtención de una suspensión coloidal de partículas (sol) y posteriormente un gel compuesto de agregados de estas partículas. Finalmente este gel es tratado térmicamente para la obtención del material deseado.

El interés por el método sol – gel surge a mediados de 1800 con los investigadores Ebelmen y Graham por sus estudios de geles de sílice. Estos investigadores observaron que la hidrólisis de tetraetilortosilicato (TEOS) y  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , bajo condiciones ácidas llevaba a la formación de un material tipo vidrio de  $\text{SiO}_2$  [68]. Posteriormente, este método fue de poco interés tecnológico pues

estos vidrios sufrían ligeras fracturas hasta convertirse en polvos debido a la exposición ambiental, en menos de un año.

Para un periodo posterior entre 1800 y 1920, los geles tuvieron un interés considerable debido al fenómeno de formación de anillos de Liesegang, los cuales eran formados a partir de geles, la cual es debida a un fenómeno de precipitación constante [69, 70]. A partir de ello se hicieron varios estudios periódicos de precipitación que llevaba tanto a la formación de estos anillos o a cristales a partir de geles, sin embargo, los principios fisicoquímicos no fueron entendidos.

Continuando con la evolución de este método, entre 1950 y 1960 Roy y colaboradores [71] reconocieron la potencialidad para alcanzar altos niveles de homogeneidad química en geles coloidales, con los cuales lograron sintetizar un gran número de óxidos cerámicos de composiciones variadas (Al, Si, Ti, Zr, etc), los cuales no eran obtenidos con métodos tradicionales.

Durante el mismo periodo Iler's se convirtió en el pionero en trabajos de la química de la sílice, llevado al desarrollo comercial de polvos de sílice coloidal Du Pont's y esferas Ludox [72], mediante el método sol – gel. A partir de ello, una gran variedad de compuestos de importancia comercial fueron desarrollados tales como  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ , fibras de  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Incluso materiales ópticos como el ITO (óxido de indio-estaño) han sido desarrollados [73].

La motivación del método sol-gel radica en la alta homogeneidad y pureza de los materiales y a las bajas temperaturas de síntesis comparadas con otros métodos relacionados a la fundición de vidrios o desarrollo de polvos cerámicos. Otras ventajas del método son [74]:

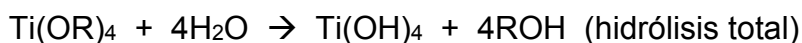
- Control efectivo del tamaño de partícula, forma y propiedades.
- La creación de productos especiales, tales como películas.
- Diseño estructural del material y de las propiedades a través de la adecuada selección de los precursores.

### 1.3.1.1. Etapas del método sol-gel

En esta sección se describirán las etapas que constituyen el método sol-gel, para ello es necesario introducir algunos conceptos básicos. Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa tiene partículas entre 1 y 1000 nm y las fuerzas gravitacionales son despreciables, solamente hay interacciones de corto alcance como van der Waals. Por su parte, un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido. Un gel, es una red rígida interconectada por poros submicrométricos y cadenas poliméricas mayores a un micrómetro [75].

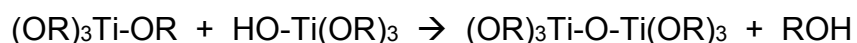
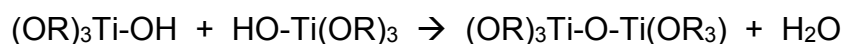
El proceso sol-gel involucra las siguientes etapas: hidrólisis, condensación, gelación, añejamiento, secado y estabilización química.

*Hidrólisis.* La hidrólisis consiste en la reacción del alcóxido con el agua o con una solución agua/etanol a un pH donde la precipitación no sea favorecida ( $2 < \text{pH} < 7$ ). Durante esta reacción los iones hidroxilo se enlazan con el átomo metálico, como se observa en la reacción:



Los precursores para la preparación del coloide consisten en un metal o metaloide rodeado por varios ligantes (alcóxido). Estos metal – alcóxidos son precursores que se eligen porque reaccionan rápidamente con el agua.

*Condensación:* Este proceso se lleva a cabo cuando dos moléculas parcialmente hidrolizadas se enlazan mediante mecanismos de competencia de alcoxolación, oxolación y olación (formación del gel), por ejemplo:



En estos dos ejemplos de condensación se libera una molécula de alcohol o de agua y esta reacción puede generar moléculas de mayor tamaño mediante el proceso de polimerización. En esta etapa se ha formado el gel.

*Gelación:* Con el tiempo, las partículas coloidales y especies de titanio crecen uniéndose entre sí hasta convertirse en una red tridimensional. Durante este proceso, la viscosidad incrementa bruscamente.

*Añejamiento:* Consiste en mantener el gel inmerso completamente en el líquido durante un periodo de tiempo que va desde horas hasta días. Durante este proceso, la policondensación continúa llevándose a cabo en la solución y se puede inducir una reprecipitación para lograr alguna textura deseada. Por lo tanto, la fuerza del gel incrementa con el tiempo de añejamiento, es decir, un gel con mayor tiempo de añejamiento, mostrará más fuerza contra el agrietamiento durante el proceso de secado.

*Secado:* Durante el secado, el líquido es removido de la estructura porosa interconectada. En este proceso, actúan las fuerzas capilares en los poros menores a 20 nm. Estas fuerzas causarán que el gel se agriete o se rompa catastróficamente, a menos que, el proceso de secado sea controlado mediante: 1) disminución de la energía superficial del líquido mediante la adición de surfactantes, 2) destilación supercrítica, o 3) obtención de una monodispersión de tamaño de poros, mediante el control de las velocidades de reacción de hidrólisis y condensación.

*Estabilización química:* Este proceso involucra la eliminación de los grupos OH<sup>-</sup> o deshidroxilación de la estructura porosa mediante un tratamiento térmico o calcinación. Esta etapa está acompañada por el proceso de sinterización o reducción parcial de la estructura porosa. En la Figura 1.3 se muestra esquematizado el proceso sol – gel.

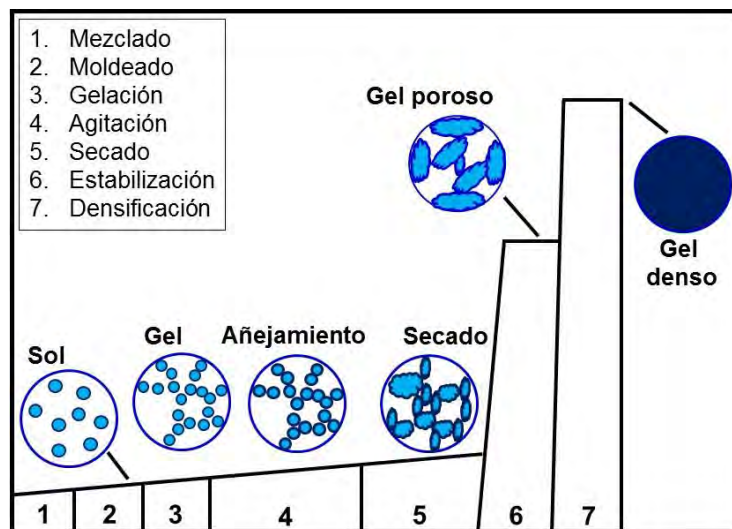


Figura 1.3. Etapas del método sol-gel, figura modificada de referencia [45].

### 1.3.1.2. Agentes dopantes

Aunque el  $\text{TiO}_2$  ha sido ampliamente utilizado como soporte de las AuNPs, los materiales dopados han sido una de las principales estrategias para mejorar la actividad, dispersión y estabilidad de estas [76]. En este trabajo se seleccionaron al níquel, cobre y hierro como agentes dopantes del  $\text{TiO}_2$  debido a la similitud de sus radios iónicos, Ni (0.78 Å), Cu (0.69 Å) y Fe (0.64 Å), respecto al Ti (0.68 Å), pues existe una diferencia mínima necesaria para que el dopaje ocurra. Brevemente se muestran las principales propiedades y aplicaciones de cada uno de los agentes dopantes:

*Níquel.* El óxido de níquel puede actuar como un soporte reducible y tiene un buen desempeño en varias reacciones tales como hidrogenación catalítica, reducción de Wolff-Kishner y Clemmensen, metanación por Fisher Tropsch, entre otros [77, 78, 79]. Además, Sreethawong y Jing *et al.* [80, 81] reportaron la síntesis de NiO soportado en  $\text{TiO}_2$  mesoporoso para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de metanol en solución acuosa. En 2009, Jang *et al.* [82] reportaron la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  a partir de metanol en solución acuosa utilizando níquel intercalado en nanotubos de titanato de níquel [83].

*Cobre:* El óxido de cobre es uno de los catalizadores más importantes y es ampliamente utilizado en catálisis ambiental, por ejemplo para oxidación de CO en la cual participan los oxígenos superficiales de la red de CuO ocasionando una mayor conversión hacia CO<sub>2</sub> [84]. También es usado en la reacción de combustión de metano [85], reducción selectiva de NO [86], descomposición de N<sub>2</sub>O [87] y tanto el óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O) como el óxido cúprico (CuO) son semiconductores tipo p, que han sido empleados como sensores de gas y en catálisis heterogénea debido a su bajo valor de energía de banda prohibida. Por su buena actividad catalítica y además tanto por su naturaleza no tóxica y precio accesible ha sido ampliamente explorado [88].

*Hierro:* En cuanto al hierro como catalizador destaca la estructura hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), basada en un empaquetamiento hexagonal de oxígeno donde el hierro ocupa 2/3 de las vacancias octahedrales. La hematita es tradicionalmente utilizada como catalizador, pigmentos, sensor de gases, en fabricación de electrodos, debido a su bajo costo, alta resistencia a la corrosión y baja toxicidad en el ambiente [89]. El Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> representa un buen catalizadores con actividad en reacciones tales como oxidación de CO, WGSR, oxidación de amoníaco [90], fotooxidación de agua [91], fotocatalisis [92], entre otras. Debido a estas propiedades se empleará como agente dopante del TiO<sub>2</sub> para ser evaluado en la reacción de purificación/producción de hidrógeno.

Para mejorar las propiedades y estabilidad del sistema monometálico, se optó por funcionalizar con nanopartículas bimetálicas la superficie de los catalizadores de níquel mediante un depósito secuencial, los metales utilizados fueron rutenio y cobalto, de los cuales se mencionan brevemente sus características y principales aplicaciones [93, 94]:

*Rutenio:* es un metal de transición poco abundante y sus aleaciones se ha empleado en numerosas aplicaciones prácticas, que van desde contactos eléctricos hasta catalizadores, por ejemplo hay investigaciones en las cuales se ha estudiado su aplicación en la remoción de NO, reacciones de metanación [95], WGSR [96, 97] o en la oxidación de CO [98]. También ha sido utilizado ampliamente como catalizador



de reacciones orgánicas, por ejemplo reacciones de metátesis [99, 100], hidrogenación de arenos [101], conversión de celobiosa a alcoholes tipo C6 (sorbitol, glicerina) [102], entre muchas otras. Su amplio uso radica en su alta reactividad química, siendo relativamente fácil de oxidar o reducir como función de las condiciones experimentales [103] además que no sufre daño en agua ni es corrosivo.

*Cobalto:* Este elemento destaca por su abundancia y/o bajo costo, ya que puede ayudar a la creación de nuevos catalizadores con eficiencia similar que aquellos que solo están basados en oro, platino u otros elementos. Cataliza la hidrodesulfuración de tiofeno [104], como ión ( $\text{Co}^{2+}$ ), tiene una importante actividad catalítica [105], el óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) participa durante la síntesis de compuestos orgánicos [106] además de numerosas reacciones orgánicas, tales como oxidación de alcoholes  $\text{RuCl}_3\text{-Co(OAc)}_2$  [107], polimerización de olefinas [108], generación de hidrógeno Ni-Co-B [109], detección/sensado de  $\text{H}_2$  y CO ( $\text{Co/In}_2\text{O}_3$ ) [110]. También participa con buena eficiencia en la reacción de oxidación de CO ya sea soportado  $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pt/CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  [111], o como soporte  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [112, 113].

Con base en lo anteriormente descrito, en la Tabla 1.2 se encuentran clasificados los catalizadores que fueron sintetizados en este trabajo doctoral y la reacción en la que fueron aplicados.

Tabla 1.2. Catalizadores mono- y bimetalicos sintetizados y evaluados durante el trabajo doctoral.

Superficie <sup>a</sup>	Soporte				Reacción
Au	TiO <sub>2</sub> -Ni 1.0	TiO <sub>2</sub> -Ni 2.5	TiO <sub>2</sub> -Ni 5.0	TiO <sub>2</sub> -Ni 10.0	WGSR*
Au	TiO <sub>2</sub> -Cu 1.0	TiO <sub>2</sub> -Cu 2.5	TiO <sub>2</sub> -Cu 5.0	TiO <sub>2</sub> -Cu 10.0	WGSR
Au	TiO <sub>2</sub> -Ni 1.0		TiO <sub>2</sub> -Ni 5.0		Ox. CO*
Au	TiO <sub>2</sub> -Fe 1.0		TiO <sub>2</sub> -Fe 5.0		Ox. CO
Au	TiO <sub>2</sub> -Ni 1.0				WS*
Au-Co (1.00:0.75) (1.00:1.00) (1.00:1.25)	TiO <sub>2</sub> -Ni 1.0				WGSR
Au-Ru (1.00:0.75) (1.00:1.00) (1.00:1.25)	TiO <sub>2</sub> -Ni 1.0				WGSR
Au	TiO <sub>2</sub>		P25		WGSR Ox. CO WS
	TiO <sub>2</sub>		P25		WS

<sup>a</sup>El oro se encuentra en un porcentaje en peso de 2% en todas las muestras.

\*WGSR, Reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGSR, por sus siglas en inglés).

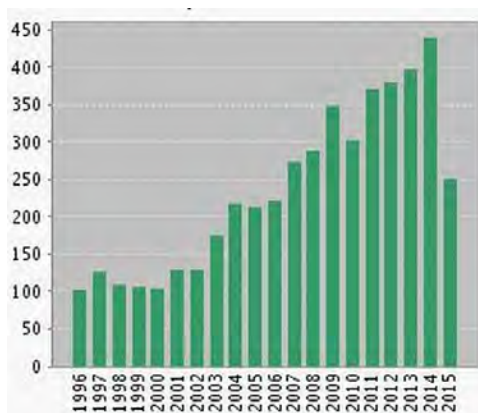
\*WS, Producción fotocatalítica de hidrógeno (Water splitting, *del inglés*).

\*Ox. CO, Reacción de oxidación de CO.

En las siguientes secciones se abundará sobre las características y fundamentos de las reacciones en las que fueron aplicados los catalizadores antes mencionados.

#### 1.4. Reacción de oxidación de CO

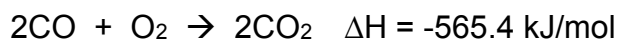
El interés científico de esta reacción se ve reflejado en la Figura 1.4, en este gráfico se observan la cantidad de artículos publicados por año, de acuerdo con la búsqueda: *oxidación de CO* y *catálisis*, hasta 2014 hubo una producción de casi 450 artículos referentes al tema. Esta información, indica que la comunidad científica sigue investigando sobre esto, ya sea sintetizando nuevos catalizadores o mejorando los parámetros de la reacción.



**Figura 1.4.** Artículos publicados por año. Palabras buscadas: oxidation CO, catalysis. Fuente: *Web of Science*. (Junio 2015).

El CO es producto de una combustión incompleta [114] y representa un gran peligro tanto para las personas como para los animales pues se fija en la hemoglobina de la sangre, formando el compuesto carboxihemoglobina impidiendo el transporte de oxígeno en el organismo, ya que el CO es 240 veces más afín que el oxígeno. Las características de este contaminante es que es un gas incoloro, inodoro e insípido y resulta mortal a concentraciones de 0.1% en volumen [115]. En general, este gas es perjudicial para todas aquellas formas de vida que respiran y además interfiere durante la respiración de plantas y fijación de nitrógeno. El monóxido de carbono es uno de los gases más reactivos en la atmósfera en concentraciones traza, tiene afectaciones en el clima y en la química atmosférica, asimismo, contribuye indirectamente con el calentamiento global y disminución de la capa de ozono.

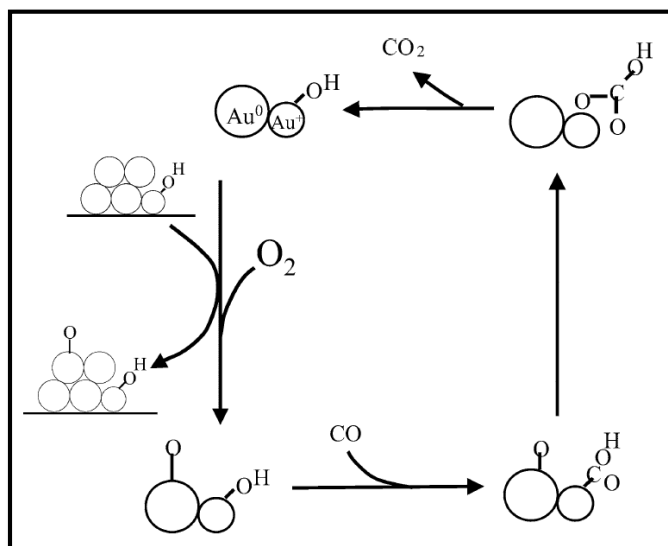
La manera de eliminar el CO es terminando la combustión, es decir oxidarlo para obtener dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el cual es inofensivo y se encuentra de manera natural en la atmósfera. Desde un punto de vista termodinámico, la reacción de oxidación de CO es muy lenta a condiciones ambiente, debido al único par de electrones [3, 116].



#### 1.4.1. Mecanismos de reacción propuestos

Debido al interés ambiental de esta reacción, varias investigaciones se han realizado a partir del descubrimiento de Haruta y colaboradores, quienes demostraron la alta actividad de nanopartículas de oro de entre 2 y 3 nm durante la oxidación de CO incluso a temperaturas inferiores a los 0 °C [33, 8]. Sin embargo, todavía existe incertidumbre sobre las causas que afectan la alta actividad de los catalizadores de oro, entre estos parámetros destacan el soporte de las nanopartículas, método de preparación, tamaño de nanopartícula de oro, presión de los gases reactantes, entre otros, por lo tanto hay información insuficiente sobre la naturaleza de los sitios activos del catalizador, para ello, hay varias propuestas donde se consideran varios aspectos como lo son la interface oro – soporte, efectos cuánticos, entre otros. Entre los mecanismos más estudiados destacan en el que la reacción ocurre solamente en las nanopartículas de oro y otro en el que interacciona el soporte y la nanopartícula.

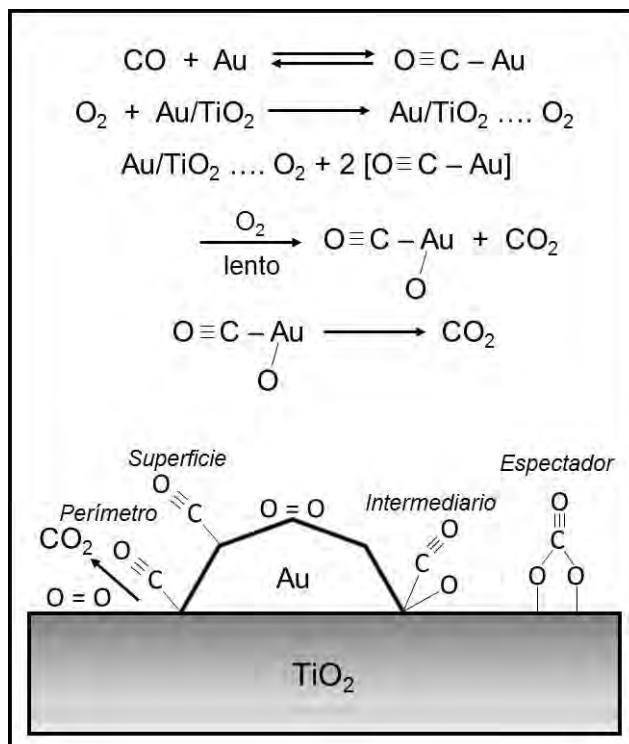
En la Figura 1.5, se observa el mecanismo propuesto por Hung y colaboradores, en el cual propone que la reacción procede por inserción del CO adsorbido dentro del enlace Au-OH para la formación del complejo hidroxicarbonilo. Posteriormente, este complejo es oxidado a bicarbonato, el cual es descarboxilado a Au-OH y CO<sub>2</sub>. Este mecanismo no involucra la formación de radicales OH o superóxidos, ni la participación del soporte. Por lo tanto, se sugiere que el oxígeno es disociativamente adsorbido sobre el Au, según cálculos DFT [117].



**Figura 1.5.** Mecanismo de reacción de oxidación de CO sobre catalizadores de oro.

Por otro lado, cuando el soporte es involucrado, se provee una explicación para el problema que se presenta con la quimisorción del oxígeno, por lo que se propone que el soporte sea quien active al oxígeno; mientras que el monóxido de carbono es quimisorbido en las nanopartículas de oro. La adsorción de los reactivos se presenta en la periferia de la nanopartícula, donde las dos especies adsorbidas puedan coincidir, es decir, en la interface. El estado de oxidación de la nanopartícula de oro es aún tema de discusión, ya que propone que se encuentre en estado metálico [118] o como especies catiónicas [119], ver Figura 1.6.

La manera en que el soporte activa la molécula de oxígeno a veces no es específica. Lo que si debe ser importante es que los sitios de adsorción del CO y del  $O_2$ , deben ser sitios adyacentes en el borde de la nanopartícula [118]; la región es determinada muchas veces por el tipo de soporte y el método de preparación de las nanopartículas de oro, donde es favorable la presencia de partículas que maximicen la longitud de la interface, tales como nanopartículas de tamaños pequeñas o de forma hemisférica.



**Figura 1.6.** Mecanismo de reacción de oxidación de CO con participación del soporte.

En soportes reducibles se han propuesto sitios de activación de la molécula de oxígeno más específicos [120], estos sitios son las vacancias presentes en la superficie del soporte. Estas vacancias pueden ser generadas como resultado de una desorción térmica o por reducción, estas vacancias suelen ser más comunes cerca de las nanopartículas de oro que en cualquier otra parte del soporte. Las moléculas de oxígeno se pueden adsorber en estas vacancias como especies de  $\text{O}_2^-$  y migrar hacia un sitio cercano a la nanopartícula de oro [121], si no es que ya se encuentran cerca de una. La especie  $\text{O}_2^-$  debe disociarse antes de reaccionar con una molécula de CO previamente adsorbida sobre la nanopartícula de oro.

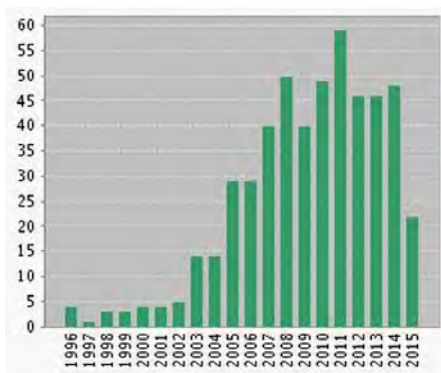
Debido al debate que existe sobre la adsorción del oxígeno durante la reacción de oxidación de CO, los óxidos mixtos han ganado importancia, pues ofrecen oportunidades para modular las propiedades de los materiales para crear sitios específicos. Si bien, las excelentes propiedades catalíticas del  $\text{TiO}_2$  ya han sido reportadas por varios grupos de investigación, su dopaje con metales beneficia

la actividad fotocatalítica [122]. Entre los efectos positivos del dopaje destacan incrementar el tiempo de vida de los catalizadores debido a la modificación de sus propiedades electrónicas, por generación de vacancias de oxígeno y modificación estructural del TiO<sub>2</sub>. Corma y colaboradores [123] mostraron el dopaje de TiO<sub>2</sub> con hierro y notaron un incremento de la fase rutilo y mayor densidad de vacancias de oxígeno, las cuales están involucradas en la activación de oxígeno durante la reacción de oxidación de CO [124].

Por otra parte, su dopaje con níquel ya ha sido estudiado durante la producción/purificación de hidrógeno mediante la reacción de *water-gas shift* donde claramente se observa que este dopaje tiene un efecto positivo durante la conversión de CO [125].

### 1.5. Reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGSR, por sus siglas en inglés)

El interés científico sobre la reacción de desplazamiento de vapor de agua, WGSR, para la purificación y/o producción de hidrógeno de alta pureza, se muestra en la Figura 1.7, esta gráfica se limitó a la búsqueda de palabras WGSR y nanopartículas de oro, indicando un auge desde el año 2005 y hasta la fecha con una publicación de alrededor de 50 artículos por año, por lo tanto, en este campo aún se siguen realizando investigaciones tanto para modificar los catalizadores (soportes) y/o los parámetros de la reacción.



**Figura 1.7.** Artículos publicados por año. Palabras buscadas: water-gas shift reaction, Au. Fuente: *Web of Science*. (Junio 2015).

Entre los diversos métodos de obtención de hidrógeno se describen a continuación los más importantes [126, 127]:

**Electroquímicos:** La producción de hidrógeno electrolítico emplea agua únicamente como materia prima, pero el consumo energético es muy elevado. Por ello, resulta en principio solo rentable para H<sub>2</sub> muy puro y/o en cantidades limitadas.

**Fotoquímicos:** Consiste en la disociación del agua sobre semiconductores utilizando luz solar. La eficiencia de este proceso viene determinada principalmente por las propiedades foto-físicas y la morfología del material semiconductor empleado.

**Biológicos:** La biomasa es oxidada parcialmente a temperaturas superiores a los 1000 °C, produciendo una fracción gaseosa junto a un residuo carbonoso que se



reduce para formar H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. La principal desventaja es la formación de ceniza que produce acumulación de sólido, taponamiento y desactivación [128].

Catalíticos: Consiste en el uso de catalizadores (óxidos metálicos) activados con temperatura, utilizando como materia prima hidrocarburos o agua.

En esta sección del trabajo, nos enfocaremos en los métodos catalíticos, pues solamente estamos interesados en las fuentes de producción que no involucren hidrocarburos, es decir, de fuentes de energía renovables [129], como lo es el agua. Puntualmente hablaremos sobre la reacción de desplazamiento de vapor de agua, WGSR, *water gas* hace referencia a la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono y esta reacción nos permite producir y purificar hidrógeno [130].



Cabe mencionar que en la actualidad, cerca del 95% del hidrógeno es producido a través de la reformación de crudos de aceites, carbón, gas natural y biomasa. Estos reformados contienen del 1 al 10% de monóxido de carbono, el cual puede degradar el funcionamiento de los electrodos de Pt utilizados en celdas de combustible.

Aunque esta reacción fue reportada desde 1888, se volvió popular como fuente de hidrógeno a través del proceso Haber para la producción de amoníaco. Representando una etapa para la remoción de monóxido de carbono (CO) de varias reacciones químicas tales como obtención de hidrógeno a partir de reformados de hidrocarburos o producción industrial de amoníaco o metanol.

Esta reacción involucra la reducción de la molécula de agua (H<sub>2</sub>O) y la oxidación del CO para producir CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, rompiendo la barrera energética de - 41.1 kJ/mol. Este método es uno de los más utilizados cuando se requiere hidrógeno de alta pureza para su uso en membranas sensibles para celdas de combustible.

Las variables que influyen sobre las velocidades de reacción son: temperatura, presión y el catalizador. Para esta última variable, Bosch y colaboradores [11], definieron tres grupos de catalizadores. El primero incluye a los

catalizadores que promueven la reacción a temperaturas de entre 350 y 450 °C, a estos se les conoce como HTS (High Temperature Shift, *por sus siglas en inglés*), por ejemplo, el óxido de hierro. El segundo grupo está formado a base de cobre – óxido de zinc y se les conoce como LTS (Low Temperature Shift, *por sus siglas en inglés*) ya que es utilizable a temperaturas relativamente bajas (190 – 250 °C). El tercer tipo opera a temperaturas medias respecto a los dos primeros, estos son llamados MTS (Medium Temperature Shift, *por sus siglas en inglés*), ya que su rango de trabajo está entre 275 y 350 °C y su composición se basa generalmente en óxidos de hierro modificados con cobre – zinc. Sin embargo, estos catalizadores, presentan la desventaja de ser pirofóricos y este problema se ve reflejado cuando se requiere almacenar el H<sub>2</sub> producido en la reacción [131]. Otras desventajas son por un lado la sinterización térmica de los cristalitas del catalizador. Además, los catalizadores tipo HTS sufren una rápida desactivación, ya que a altas temperaturas ocurre una sinterización térmica o envenenamiento de los catalizadores.

Además de esta clasificación, durante la última década han sido objeto de estudio aquellos catalizadores cuya composición incluye metales nobles (principalmente platino, oro y plata). Muchas de las propiedades de los metales de transición se deben a la capacidad de los electrones del orbital *d* a deslocalizarse dentro de la red metálica. Además que poseen una gran versatilidad de estados de oxidación. Por lo tanto, en base a sus propiedades electrónicas, los metales nobles pueden formar buenos catalizadores homogéneos y heterogéneos, ya que son capaces de reaccionar bajo numerosos estados de oxidación y como consecuencia formar nuevos compuestos proveyendo una ruta de reacción alternativa con una energía de activación más baja.

Actualmente, los estudios se han centrado en los catalizadores que contienen oro, debido a su alta actividad catalítica a bajas temperaturas en una serie de reacciones importantes, cabe mencionar que las propiedades catalíticas del oro sobresalieron cuando este fue soportado y utilizado para la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente [33].

A manera de resumen, un buen catalizador sería un óxido metálico con nanopartículas de oro que permitan una distribución de la densidad electrónica y que además sea activo a bajas temperaturas, el oro ha sido seleccionado por su alta afinidad hacia el monóxido de carbono. Además los catalizadores de oro soportados sobre dióxido de titanio exhiben altas actividades catalíticas incluso comparadas con los catalizadores convencionales Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [132].

Los catalizadores basados en Au tienen ventajas respecto a catalizadores de otros metales nobles como el platino pues presenta un rango de trabajo de los 180 a 250 °C y no es pirofórico. Desde su aplicación en la reacción de oxidación de CO, Haruta decidió soportar AuNPs sobre  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se mostró una excelente actividad catalítica durante la WGSR incluso a temperaturas inferiores a los 160 °C, donde la actividad estaba asociada con la alta dispersión del oro. El mecanismo planteado por Haruta hace mención a la adsorción disociativa del agua sobre las AuNPs seguida del *spillover* (derrame o transferencia) de los grupos hidroxilos sobre los sitios de óxido de hierro adyacente, donde se ve involucrado el par óxido – reductor Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> [30]. A partir de esto se postularon otros soportes como CeO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>, los cuales son activos a temperaturas inferiores a los 200 °C. Andreeva y colaboradores postularon la existencia de oro en su forma aniónica en la interface entre Au y TiO<sub>2</sub>, probablemente como los iones oro se insertan en las regiones superficiales de la red del TiO<sub>2</sub>. Además a través de análisis XPS se comprobó la formación y participación del oro metálico (Au<sup>0</sup>) contribuyendo predominantemente en la adsorción de CO. Mientras que el oro catiónico (Au<sup>+</sup>) tiene una participación nula en la reacción. La desactivación de este tipo de catalizadores es debida a la formación de especies monodentadas estables, adsorbidas sobre la superficie del catalizador [133].

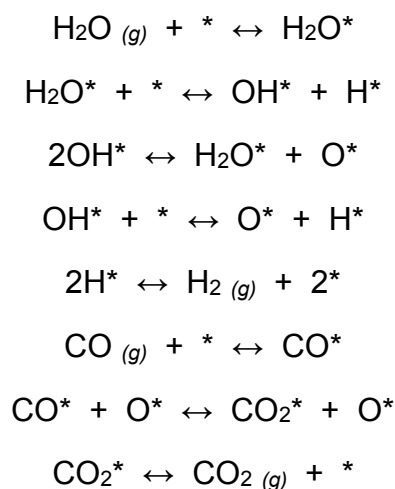
Entre los factores que afectan la actividad catalítica son el tamaño de la nanopartícula de oro, soporte, morfología, dispersión y la concentración de sitios activos de baja coordinación. El soporte es fundamental, además de la estabilidad que brinda, una interface grande puede retardar la sinterización de las nanopartículas. Adicionalmente tiene una gran importancia la reducibilidad del

mismo, pues estudios realizados por Sandoval y colaboradores demostraron que el grado de reducibilidad de los soportes disminuye como sigue:  $\text{TiO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$  [134].

Por lo tanto, la desactivación de los catalizadores de oro es debida al crecimiento de las AuNPs y a la formación de especies no reactivas que bloquean físicamente los sitios de reacción, tales como carbonatos, bicarbonatos, formatos, entre otros [6].

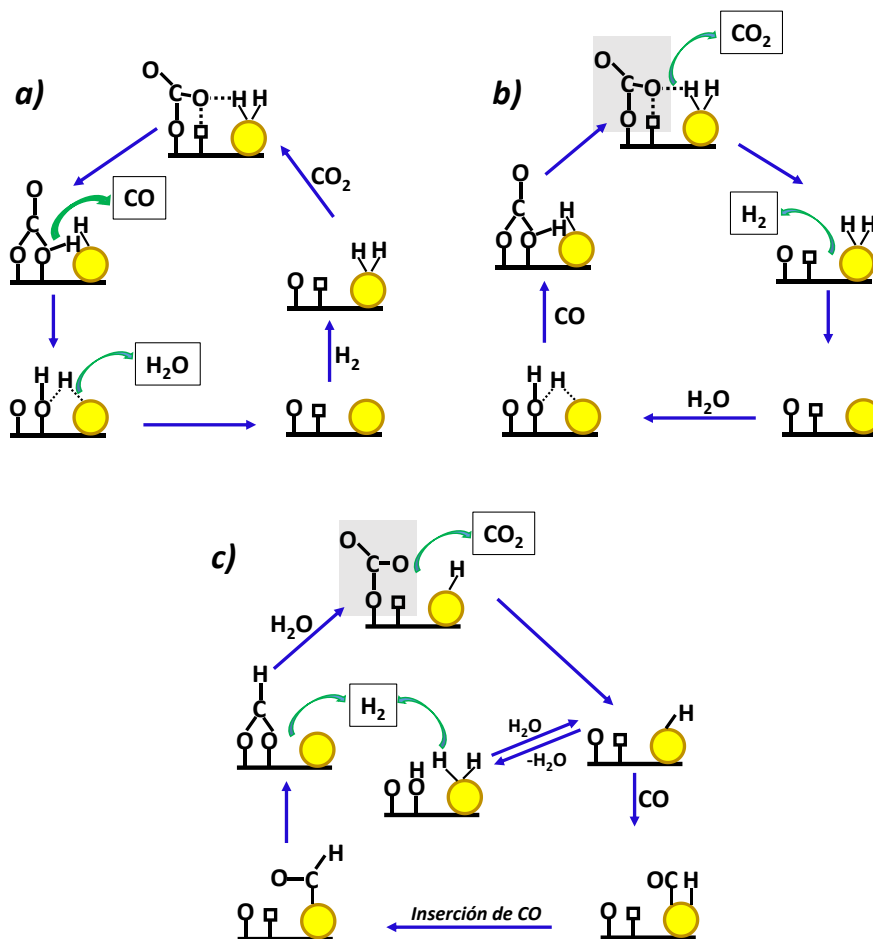
### 1.5.1. Mecanismos de reacción

En cuanto a los mecanismos de reacción estudiados, Ovesen y colaboradores propusieron la siguiente serie de reacciones, en donde se ve involucrada una superficie óxido – reductora [135]:



En las reacciones anteriores (\*) significa un sitio superficial libre y X\* hace referencia a la especie adsorbida. A grandes rasgos, el mecanismo consiste en que el agua es adsorbida y disociada en  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{H}^+$  a través de reacciones óxido – reducción. Finalmente, estas especies generadas actúan como agente oxidante del CO también adsorbido en la superficie del catalizador.

Por otro lado, Burch y colaboradores presentaron un mecanismo universal para la WGSR que integra la formación de las especies carbonatadas y las reacciones óxido – reductoras, de acuerdo con las observaciones experimentales que se han realizado. En la Figura 1.8, se presentan los mecanismos referentes a la formación de carbonatos/carboxilatos durante la WGSR y RWGSR, así como el mecanismo universal [136]:



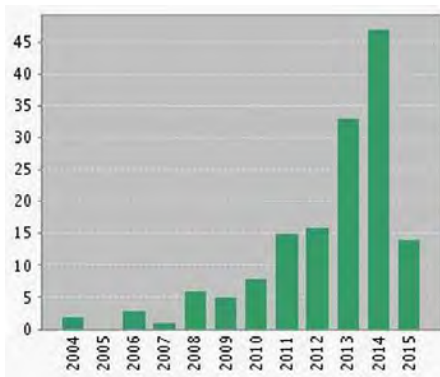
**Figura 1.8.** Mecanismos de a) carbonato/carboxilato para la WGSR inversa, b) carbonato/carboxilato para la WGSR y c) mecanismo universal para la WGSR.

En la Figura 1.8a se muestra el mecanismo para la WGSR inversa ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ), la Figura 1.8b muestra la WGSR ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), en ambos casos es remarcada la importancia de los carbonatos y carboxilatos. Finalmente, en la Figura 1.8c se muestra el mecanismo universal Burch, en donde el intermediario

formato es formado a partir de la inserción del CO dentro del enlace OH adsorbido en el soporte, adicionalmente este es formado de la adición de H a un CO adsorbidos en la partícula metálica.

## 1.6. Ruptura fotocatalítica de la molécula de agua (*water splitting*)

La reacción de la ruptura fotocatalítica de la molécula de agua, mejor conocida como *water splitting*, desde su descubrimiento en 1972, a la fecha ha sido de gran interés para la comunidad científica pues pudiera constituir una alternativa para el abastecimiento energético mundial. En la Figura 1.9, se muestra el gráfico de los artículos publicados por año a través de la búsqueda de *water splitting* y *gold nanoparticles*, indicando que al 2014 hubo una publicación de 40 artículos referentes al tema, cifra que representa más del doble respecto al año 2012. Por lo tanto, este resultado indica que aún hay mucho que explorar respecto a los catalizadores, condiciones de reacción exploración de agentes de sacrificio.



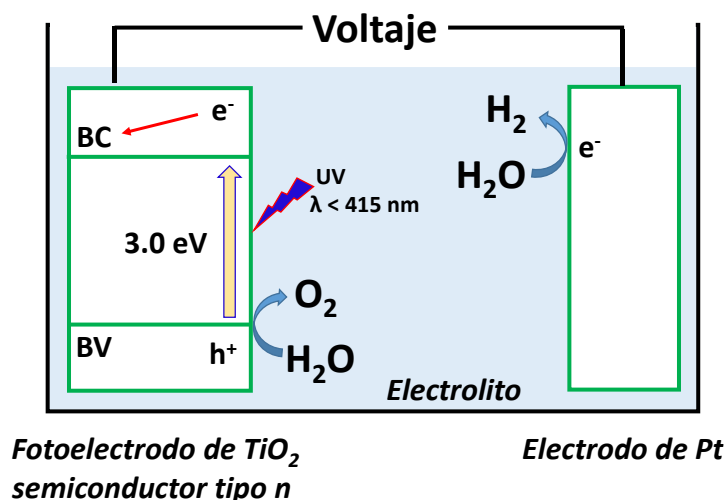
**Figura 1.9.** Artículos publicados por año. Palabras buscadas: *water splitting*, *gold nanoparticles*.

Fuente: *Web of Science*. (Junio 2015).

El interés por la producción de hidrógeno se ha convertido en un tema actual por la problemática energética en la que estamos inmersos. La fuente más limpia para producción de hidrógeno consiste en la ruptura fotoasistida de la molécula del agua (*WS*, *por sus siglas en inglés*), puesto que los productos de esta ruptura solamente son hidrógeno y oxígeno, a diferencia de la *WGSR*, cuyo producto es dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), gas de efecto invernadero.

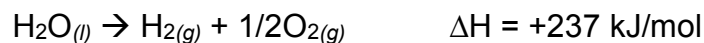
Los experimentos realizados por Fujishima y Honda [13] representaron la base para la *WS*, pues explican la ruptura fotoelectroquímica del agua utilizando un electrodo de  $\text{TiO}_2$ , este electrodo es irradiado con luz UV generando huecos y

electrones, tal como se muestran en la Figura 1.10. Los electrones fotogenerados reducen el H<sub>2</sub>O para formar H<sub>2</sub> sobre el electrodo de Pt, mientras que los huecos oxidan al agua para formar O<sub>2</sub> en el electrodo de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 1.10.** Representación esquemática de la ruptura fotoasistida de la molécula de agua.

A partir de estos experimentos, la vía fotocatalítica se ha convertido en una alternativa para la producción de H<sub>2</sub>, es decir, para la obtención de energía limpia, de bajo costo y ambientalmente amigable a través del uso de energía luminosa con el diseño de materiales semiconductores que trabajen a longitudes de onda modulables, desde radiación ultravioleta hasta luz visible o energía solar. La reacción total que representa este proceso es la siguiente [137]:

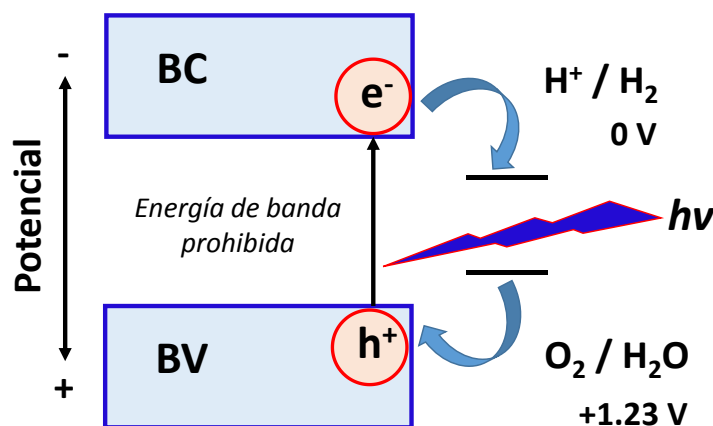


### 1.6.1. Fundamento fotocatalítico de la WS

En la Figura 1.11 se muestra el proceso fotocatalítico. El primer paso 1) es la adsorción de fotones para formar pares electrón – hueco. Los fotocatalizadores se caracterizan por tener propiedades semiconductoras, un semiconductor se distingue por tener una estructura de bandas (bandas de valencia y conducción), donde estas, están separadas por una energía de banda prohibida, por lo tanto,



cuando el semiconductor es irradiado por una energía mayor a esta separación, se generan los electrones y huecos en las bandas de conducción y valencia, respectivamente. Los electrones y huecos fotogenerados son los responsables de las reacciones óxido – reducción, en donde el agua se oxida y se reduce para generar  $O_2$  y  $H_2$ , respectivamente. Para que esto suceda, la banda de valencia tiene que ser más negativa que el potencial óxido – reducción de  $H^+/H_2O$  (0 V vs NHE), mientras que la banda de conducción tiene que ser más positiva que el potencial óxido – reducción  $O_2/H_2O$  (1.23 V), por lo tanto, la mínima energía de banda prohibida es de 1.23 eV, equivalente a 1100 nm, ver Figura 1.11. Entre los catalizadores que cumplen con esta condición destacan:  $ZrO_2$ ,  $KTaO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $GaP$ ,  $SiC$ ,  $Si$ , entre otros [138].

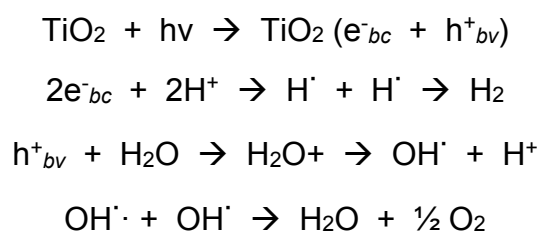


**Figura 1.11.** Esquema fotocatalítico representativo de la producción de hidrógeno.

El siguiente paso 2) consiste en la separación de cargas y migración de los portadores generados. La estructura cristalina, cristalinidad y tamaño de partícula afectan esta etapa. La alta cristalinidad disminuye la cantidad de defectos, estos últimos actúan como trampa y centros de recombinación entre los electrones y huecos fotogenerados, resultando en una disminución de la actividad fotocatalítica. Por otro lado, si el tamaño de la partícula es pequeño, la distancia entre los electrones y huecos fotogenerados será pequeña, por lo tanto, estas especies migrarán a los sitios de reacción superficial, disminuyendo la probabilidad de recombinación, por lo tanto, tener partículas pequeñas favorece el proceso [140].

### 1.6.2. Mecanismo de reacción

En esta sección se abundará sobre el proceso fotocatalítico de producción de hidrógeno. Este proceso se inicia con la absorción de un fotón con energía igual o mayor a la energía de banda prohibida del semiconductor. A causa de esta irradiación se forman los pares electrón – hueco. Los electrones fotogenerados migran hacia la banda de conducción, en donde reducen las especies  $H^+$  a  $H_2$ , mientras que los huecos de la superficie del semiconductor descomponen el  $H_2O$  a  $O_2$  y  $H^+$ . Este proceso se muestra en las siguientes reacciones [139].



### 1.6.3. Agentes donadores de electrones o sistemas sacrificantes

La eficiencia de la reacción WS se ve mejorada cuando moléculas orgánicas son utilizadas como agentes de sacrificio, el etanol, por ejemplo, ha sido ampliamente estudiado como mediador óxido-reductor [140], así como también, numerosos compuestos orgánicos tales como glicerol [141], ácido láctico [142], trietanolamina [143], entre otros, han sido estudiados durante el proceso de ruptura fotocatalítica de la molécula de agua. Un agente de sacrificio actúa como donador de electrones o mediador óxido – reductor, fotogenerando huecos irreversiblemente que oxidan al agente reductor en lugar del agua.

Los principales donadores de electrones utilizados en esta reacción como ya se mencionó, son alcoholes y además algunos iones como sulfuro. Por otro lado, los electrones fotogenerados en la banda de conducción pueden ser consumidos por agentes oxidantes (aceptores de electrones), tales como  $Ag^+$  y  $Fe^{3+}$  resultando en un mejoramiento de la producción de  $O_2$ .

Por su parte, la hidracina puede actuar como un donador de electrones inorgánico, reduciendo los protones ( $H^+$ ) para la producción termodinámica de  $H_2$

[10], esta puede seguir reaccionando hasta la formación de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  a través de la descomposición fotocatalítica utilizando nanopartículas metálicas como fotocatalizadores [144, 145, 146]. Sin embargo, la hidracina dosificada en solución acuosa no ha sido investigada como sacrificante óxido – reductor durante la ruptura fotocatalítica de la molécula de agua con el uso de  $\text{TiO}_2$  con o sin nanopartículas.

#### 1.6.4. Fotocatalizadores para WS

Además, de los semiconductores aptos para la reacción mencionados anteriormente, se han utilizado óxidos metálicos, los cuales consisten en metales catiónicos con configuración  $d^0 - d^{10}$ , sulfuros y nitruros oximetálicos [147], sin embargo, pueden llegar a ser tóxicos y/o fotocorrosivos [140].

Por lo tanto, la creación de un fotocatalizador se puede clasificar en: a) estructura cristalina y energética, b) estructura cristalina pero no energética, c) formación de niveles de impurezas como dopantes y d) co-catalizadores.

De acuerdo con esta información, los cationes metálicos de óxidos, sulfuros y nitruros consisten en configuraciones  $d^0 - d^{10}$ . Su banda de conducción está compuesta de orbitales  $d$  y  $sp$ , mientras que su banda de valencia consiste en orbitales  $O 2p$ .

Por otro lado, iones de metales alcalinos o tierras raras no contribuyen a la formación de bandas, solamente contribuyen a la formación de estructura cristalina, por ejemplo, compuestos tipo perovskita.

Metales de transición, tales como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  o  $\text{Rh}^{3+}$  pueden formar niveles de impurezas en la energía de banda prohibida cuando ellos son dopados o sustituidos por cationes de los metales a dopar. Aunque ofrecen centros de recombinación tienen la ventaja de aumentar la respuesta hacia luz visible.

Por su parte, metales de transición tales como Pt, Rh y Au o algunos óxidos como NiO o  $\text{RuO}_2$  funcionan como co-catalizadores durante la producción de  $\text{H}_2$ .

Con ayuda de esta información, en este trabajo se utilizará  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador ya que es un excepcional semiconductor debido al hecho que es amigable con el ambiente, no es tóxico, de bajo precio y exhibe una gran estabilidad térmica en contra de la foto- y quimicorrosión, sin embargo, resulta ser poco prometedor debido a la alta tasa de recombinación de los pares [147, 148, 149]. Con el fin de reducir esta problemática, muchas estrategias han sido propuestas para modificar la química superficial y estructural del  $\text{TiO}_2$  mediante el depósito de metales nobles [150] o el dopaje con metales de transición [151]. Puesto que el oro es un metal noble que no sufre corrosión bajo condiciones fotocatalíticas, este puede anclarse fuertemente sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  y exhibir la característica banda de plasmón de resonancia superficial en la región visible [152]. A pesar de los numerosos reportes enfocados a la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  dopado y no dopado, así como la actividad catalítica del  $\text{Au/TiO}_2$ , sin embargo, el número de reportes sobre la actividad fotocatalítica del  $\text{Au/TiO}_2$  son muy pocos, por lo tanto resulta muy interesante expandir el uso de  $\text{Au/TiO}_2$  como fotocatalizador [153].

Cabe mencionar que el dopaje o modificación superficial con iones metálicos de níquel sobre el  $\text{TiO}_2$  solamente ha sido evaluado en la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  utilizando metanol en solución acuosa como agente donador de electrones [154, 155, 156].

Por lo tanto, en este trabajo, se evaluará la actividad fotocatalítica del  $\text{Au/TiO}_2$  durante la reacción de producción de  $\text{H}_2$ , y por primera vez, el efecto de la hidracina dosificada a bajas concentraciones (20 mM) como sacrificante óxido - reductor en solución acuosa, en comparación con la molécula de etanol. La estabilidad de los fotocatalizadores estudiados fue evaluada así como las soluciones correspondientes. Pese a la toxicidad de la hidracina, en este trabajo, se demostró que actúa como un agente regenerador donador de electrones. Adicionalmente, las posibles interacciones del catalizador con los agentes de sacrificio y el posible mecanismo de la producción de  $\text{H}_2$  son discutidos.

## 1.7. Referencias bibliográficas

- 
- [1] M. Kampa, E. Castanas. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* 151 (2008) 362 – 367.
- [2] F. R. Negreiros, L. Sementa, G. Barcaro, S. Vajda, E. Aprá, A. Fortunelli. CO oxidation by subnanometer  $\text{Ag}_x\text{Au}_{3-x}$  supported clusters via density functional theory simulations. *ACS Catal.* 2 (2012) 1860 – 1864.
- [3] SANDOVAL GARCIA, Alberto. *Estabilización de nanopartículas de oro soportadas en  $\text{TiO}_2$  para su uso como catalizadores en reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica.* Dirigida por Rodolfo Zanella Specia. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, 2013
- [4] S. Ahmed, M. Krumpelt. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energ.* 26 (2001) 291 – 301.
- [5] M-C Daniel, D. Astruc. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology. *Chem. Rev.* 104 (2004) 293 – 346.
- [6] G. C. Bond, D. T. Thompson. Catalysis by gold. *Catal. Rev.* 41 (1999) 319 – 388.
- [7] M. Haruta. Gold as a noble catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bull.* 37 (2004) 27 – 36.
- [8] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J. Catal.* 115 (1989) 301 – 309.
- [9] M. Haruta. When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles. *Chem. Record.* 3 (2003) 75 – 87.
- [10] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta. Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/ $\text{TiO}_2$  catalysts in the presence of oxygen and hydrogen. *J. Catal.* 178 (1998) 566 – 575.
- [11] C. Ratnasamy, J. P. Wagner. Water gas shift catalysis. *Catal. Rev.* 51 (2009) 325 – 440.
- [12] A. Primo, A. Corma, H. García. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 886 – 910.
- [13] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature.* 238 (1972) 37 – 38.
- [14] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta. Hydrogenation of 1,3-butadiene and of crotonaldehyde over highly dispersed Au catalysts. *Cat. Today.* 74 (2002) 265 – 269.
- [15] J. Jia, K. Haraki, J.N. Kondo, K. Domen, K. Tamaru. Selective hydrogenation of acetylene over Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 11153 – 11156.
- [16] A. Wolf, F. Schüth. A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts. *Appl. Catal. A.* 226 (2002) 1 – 13.
- [17] J. T. Miller, A. J. Kropf, Y. Zha, J. R. Regalbuto, L. Delannoy, C. Louis, E. Bus, J. A. van Bokhoven. The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. *J. Catal.* 240 (2006) 222 – 234.
- [18] I. N. Remediakis, N. López, J. K. Norskov. CO oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies. *Appl. Catal. A.* 291 (2005) 13 – 20.
- [19] R. Zanella, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano,* 5 (2012) 69 – 81.
- [20] D. A. H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, M. Haruta. The relationship between the structure and activity of nanometer size gold when supported on  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *J. Catal.* 177 (1998) 1 – 10.
- [21] P. A. Sermon, G. C. Bond, and P. B. Wells. Hydrogenation of alkenes over supported gold. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 75 (1979) 385 – 394.
- [22] K. Blick, T. D. Mitrelias, J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner, C. J. Kiely, F. E. Wagner. Methane oxidation using Au/MgO catalysts. *Catal. Lett.* 50 (1998) 211 – 218.
- [23] S. Galvagno, G. Parravano. Chemical reactivity of supported gold: IV. Reduction of NO by  $\text{H}_2$ . *J. Catal.* 55 (1978) 178 – 190.
- [24] S. D. Lin, M. Bollinger, M. A. Vannice. Low temperature CO oxidation over Au/ $\text{TiO}_2$  and Au/ $\text{SiO}_2$  catalysts. *Catal. Lett.* 17 (1993) 245 - 262.

- [25] S. D. Lin, M. A. Vannice. Gold dispersed on TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>: adsorption properties and catalytic behavior in hydrogenation reactions. *Catal. Lett.* 10 (1991) 47 – 61.
- [26] Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, A. Nishijima, M. Higo, S. Yoshitomi. Preparation of nickel-tungstate catalysts by a novel impregnation method. *Catal. Today.* 29 (1996) 221 – 228.
- [27] V. Ponec, G. C. Bond. *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [28] J. W. Geus, A. J. Van Dillen, Preparation of supported catalysts by deposition-precipitation. *Preparation of Solid Catalysts*, Edited by, Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999. 460-487.
- [29] J. W. Geus, in *Preparation of Catalysts III* (G. Poncelet, P. Grange, and P. A. Jacobs, eds.), Elsevier, Amsterdam, 1983, 1.
- [30] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J. Catal.* 144 (1993) 175 – 192.
- [31] M. Haruta. Novel catalysis of gold deposited on metal oxides. *Catal. Surveys Japan.* 1 (1997) 61 – 73. (1997).
- [32] Y. Yuan, A. P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa. Supported Au catalysts prepared from Au phosphine complexes and As-precipitated metal hydroxides: Characterization and low-temperature CO oxidation. *J. Catal.* 170 (1997) 191 – 199.
- [33] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chem. Lett.* 16 (1987) 405 – 408.
- [34] Haruta, M.; Kobayashi, T.; Iijima, S.; Delannay, F. *Proc. 9th Int. Congr. Catal., Calgary 1988*, 1206.
- [35] Haruta, M.; Saika, K.; Kobayashi, T.; Tsubota, S.; Nakahara, Y. *Chem. Express* 1988, 3, 159.
- [36] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara. Preparation of highly dispersed gold on titanium and magnesium oxide. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 63 (1991) 695 – 704.
- [37] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta. Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO<sub>2</sub> and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227 - 235.
- [38] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 7634 – 7642.
- [39] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO<sub>2</sub> during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Appl. Catal. A* 291 (2005) 62 – 72.
- [40] L. A. M. Hermans, J. W. Geus. Interaction of nickel ions with silica supports during deposition-precipitation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 3 (1979) 113 – 130.
- [41] van Dillen, J. A.; Geus, J. W.; Hermans, L. A.; van der Meijden, J. In *Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis*, London, 1976; Bond, G. C., Wells, P. B., Tompkins, F. C., Eds.; The Chemical Society: London, 1977, 677.
- [42] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, C. Louis. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *J. Catal.* 222 (2004) 357 – 367.
- [43] R. Zanella, C. Louis. Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO<sub>2</sub> samples. *Catal. Today.* 107 – 108 (2005) 768 – 777.
- [44] G. S. Mital, T. Manoj. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* 56 (2011) 1639 – 1657.
- [45] D. P. Macwan, P. N. Dave, S. Chaturvedi. A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications. *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 463669 – 463686.
- [46] S-D Mo, W. Y. Ching. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 13023 – 13032.
- [47] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinoza-Pesqueira, C. Cab, R. Coss, G. Oskam. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology.* 19 (2008) 1 – 10.
- [48] K. Shimura, H. Yoshida. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2467 – 2481.
- [49] S. Kato, F. Masuo. Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I. Titanium dioxide-photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin. *Kogyo Kagaku Zasshi.* 67 (1964) 42 – 50.



- [50] S. McLintock, M. Ritchie. Reactions on titanium dioxide; photoadsorption and oxidation of ethylene and propylene. *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 1007 – 1016.
- [51] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 238 (1972) 37 – 38.
- [52] G. N. Schrauzer, T. D. Guth. Photocatalytic reactions. 1. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7189 – 7193.
- [53] G. N. Schrauzer, N. Strampach, L. N. Hui. Nitrogen photoreduction on desert sands under sterile conditions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 80 (1983) 3873 – 3876.
- [54] B. Kreutler, A. J. Bard. Heterogenous photocatalytic preparation of supported catalyst. Photodeposition of platinum on titanium dioxide powder and other substrates. *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4317 – 4318.
- [55] T. Matsunaga, R. Tomato, T. Nakajima. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiol. Lett.* 29 (1985) 211 – 214.
- [56] A. Fujishima, J. Ohtsuki, T. Yamashita. Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor surface. *Photomed. Photobiol.* 8 (1986) 45 – 46.
- [57] O. Regan, M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> film. *Nature*. 353 (1991) 737 – 740.
- [58] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C*. 1 (2000) 1 – 21.
- [59] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO<sub>2</sub> for CO oxidation. *Catal. Lett.* 44 (1997) 83 – 87.
- [60] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*. 388 (1997) 431 – 432.
- [61] S. Watson, D. Beydoun, R. Amal. Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO<sub>2</sub> crystals onto a magnetic core. *J. Photochem. Photobiol. A*. 148 (2002) 303 – 311.
- [62] R. S. Sonawane, B. B. Kale, M. K. Dongare. Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 52 – 57.
- [63] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for hydrogen evolution of nanocrystalline mesoporous titania prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process. *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 329 – 333.
- [64] L. Diamandescu, F. Vasiliu F, D. Tarabasanu-Mihaila. Structural and photocatalytic properties of iron- and europium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained under hydrothermal conditions. *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 146 – 153.
- [65] Y. Mizukoshi, N. Ohtsu, S. Semboshi. Visible light responses of sulfur-doped rutile titanium dioxide photocatalysts fabricated by anodic oxidation. *App. Cat. B*. 91 (2009) 152 – 156.
- [66] S. Kaewgun, B. I. Lee. Deactivation and regeneration of visible light active brookite titania in photocatalytic degradation of organic dye. *J. Photochem. Photobiol. A*. 210 (2010) 162 – 167.
- [67] O. R. Rocha, R. F. Dantas. M. M. B. Duarte. Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 80 – 85.
- [68] M. Ebelmen. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. *Ann. Chim. Phys.* 16 (1846) 129 – 166.
- [69] R. E. Liesegang. *Photogr. Archiv.* 1896, 221.
- [70] H. K. Heinisch. Crystal growth in gels. Pennsylvania State University Press: State College, PA, 1970.
- [71] R. Roy. Aids in hydrothermal experimentation: II, Methods of making mixtures for both “dry” and wet phase equilibrium studies. *J. Am. Ceram. Soc.* 39 (1956) 145 – 146.
- [72] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley: New York, 1955.
- [73] H. Dislich. Sol-gel 1984 → 2004 (?). *J. Non-Cryst. Solids*. 73 (1985) 599 - 612.
- [74] S. Sahni, S. Bhaskar Reddy, B. S. Murty. Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route. *Mater. Sci. Eng. A*. 452-453 (2007) 758 – 762.
- [75] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Inc. San Diego, CA. 1990.
- [76] D. C. Grenoble, M. M. Estadt. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts. *J. Catal.* 67 (1981) 90 – 102.

- [77] C. A. Brown, V. K. Ahuja. Catalytic hydrogenation. VI. Reaction of sodium borohydride with nickel salts in ethanol solution. P-2 Nickel, a highly convenient, new, selective hydrogenation catalyst with great sensitivity to substrate structure. *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2226 – 2230.
- [78] C. H. Herr, F. C. Whitmore, R. W. Schiessler. The Wolff-Kishner reaction at atmospheric pressure. *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 2061 – 2063.
- [79] D. Papa, E. Schwen, B. Whitman, *J. Org. Chem.*, 1942, 7, 587.
- [80] J. Bandara, C. P. K. Udawatta, C. S. K. Rajapakse. Highly stable CuO incorporated TiO<sub>2</sub> catalyst for photocatalytic hydrogen production from H<sub>2</sub>O. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 4 (2005) 857 – 861.
- [81] D. Jing, Y. Zhang, L. Guo. Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution. *Chem. Phys. Lett.*, 415 (2005) 74 – 78.
- [82] J. S. Jang, S. H. Choi, D. H. Kim, J. W. Jang, K. S. Lee, J. S. Lee. Enhanced photocatalytic hydrogen production from water-methanol solution by nickel intercalated into titanate nanotube. *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 8990 – 8996.
- [83] J. Yu, Y. Hai, B. Cheng. Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of TiO<sub>2</sub> by Ni(OH)<sub>2</sub> cluster modification. *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 4953 - 4958.
- [84] K. Zhou, R. Wang, B. Xu, Y. Li, Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes. *Nanotechnology*. 17 (2006) 2939 – 3943.
- [85] M. C. Marion, E. Garbowski, M. Primet, Catalytic properties of copper oxide supported on zinc aluminate in methane combustion. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 1795 – 1800.
- [86] K. C. C. Kharas, Performance, selectivity, and mechanism in Cu-ZSM-5 lean-burn catalysts. *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 207 – 224.
- [87] A. Dandekar, M. A. Vannice. Decomposition and reduction of N<sub>2</sub>O over copper catalysts. *Appl. Catal. B*. 22 (1999) 179 – 200.
- [88] J. C. Park, J. Kim, H. Kwon, H. Song. Gram-scale synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocubes and subsequent oxidation to CuO hollow nanostructures for lithium-ion battery anode materials. *Adv. Mater.* 21 (2008) 803 – 807.
- [89] Y. Zheng, Y. Cheng, Y. Wang, F. Bao, L. Zhou, X. Wei, Y. Zhang, Q. Zheng. Quasicubic α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with excellent catalytic performance. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 3093 – 3097.
- [90] N. I. Zakharchenko. Catalytic properties of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in ammonia oxidation to nitrogen oxides. *Kinet. Catal.* 43 (2002) 95 – 98.
- [91] A. Kay, I. Cesar, M. Grätzel. New benchmark for water photooxidation by nanostructured α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15714 – 15721.
- [92] M. Niu, F. Huang, L. Cui, P. Huang, Y. Yu, Y. Wang. Hydrothermal synthesis, structural characteristics, and enhanced photocatalysis of SnO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor nanoheterostructures. *ACS Nano*. 4 (2010) 681 – 688.
- [93] A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella. Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au-Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by deposition – precipitation with urea. *Appl. Catal. B*. 140 – 141 (2013) 363 – 377.
- [94] A. Sandoval, L. Delannoy, C. Méthivier, C. Louis, R. Zanella. Synergetic effect in bimetallic Au-Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation: New insights from in situ characterization. *Appl. Catal. A*. (2015) *Impreso*.
- [95] T. E. Madey, H. A. Engelhardt, D. Menzel. Adsorption of oxygen and oxidation of CO on the ruthenium (001) surface. *Surf. Sci.*, 48 (1975) 304 - 328.
- [96] R. M. Laine, R. G. Rinker, P. C. Ford. Homogeneous catalysis by ruthenium carbonyl in alkaline solution: the water gas shift reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 252 - 253.
- [97] C. Ungermann, V. Landis, S. A. Moya, H. Cohen, H. Walker, R. G. Pearson, R. G. Rinker, P. C. Ford. Homogeneous catalysis of the water gas shift reaction by ruthenium and other metal carbonyls. Studies in alkaline solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5922 – 5929.
- [98] S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn. Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nat. Mater.* 7 (2008) 333 – 338.
- [99] J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs. A practical and highly active ruthenium-based catalyst that effects the cross metathesis of acrylonitrile. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 4035 – 4037.
- [100] H. Wakamatsu, S. Blechert. A new highly efficient ruthenium metathesis catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2403 – 2405.



- [101] P. J. Dyson, D. J. Ellis, D. G. Parker, T. Welton. Arene hydrogenation in a room-temperature ionic liquid using a ruthenium cluster catalyst. *Chem. Commun.* (1999) 25 – 26.
- [102] N. Yan, C. Zhao, C. Luo, P. J. Dyson, H. Liu, Y. Kuo. One-step conversion of cellobiose to C6-alcohols using a ruthenium nanocluster catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 8714 – 8715.
- [103] I. Balint, A. Miyazaki, K-I Aika. The relevance of Ru nanoparticles morphology and oxidation state to the partial oxidation of methane. *J. Catal.* 220 (2003) 74 – 83.
- [104] K. S. Chung, F. E. Massoth. Studies on molybdena-alumina catalysts: VII. Effect of cobalt on catalyst states and reducibility. *J. Catal.*, 64 (1980) 320 – 331.
- [105] US 3055839 A, John J Melchior, 25 de Septiembre de 1962.
- [106] US 3829393 A, D. Burleigh, B. Hawkins, 13 de Agosto de 1974.
- [107] S-I Murahashi, T. Naota, N. Hirai. Aerobic oxidation of alcohols with ruthenium-cobalt bimetallic catalyst in the presence of aldehydes. *J. Org. Chem.* 58 (1993) 7318 - 7319.
- [108] M. Brookhart, A. F. Volve, D. M. Lincoln, I. T. Horvath, J. M. Millar. Detection of an alkyl ethylene complex during ethylene polymerization by a cobalt(III) catalyst. Energetics of the  $\beta$ -migratory insertion reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5634 – 5636.
- [109] J. C. Ingersoll, N. Mani, J. C. Thenmozhiyal, A. Muthaiah. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt-boride catalyst. *J. Power Sources.* 173 (2007) 450 – 457.
- [110] H. Yamaura, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe. Mechanism of sensitivity promotion in CO sensor using indium oxide and cobalt oxide. *Sensor Actuat B.* 65 (2000) 39 – 41.
- [111] P. Thormählen, M. Skoglundh, E. Fridell, B. Andersson. Low-temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts. *J. Catal.*, 188 (1999) 300 – 310.
- [112] X. Xie, Y. Li, Z-Q Liu, M. Haruta, W. Shen. Low-temperature oxidation of CO catalysed by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods. *Nature.* 458 (2009) 746 – 749.
- [113] J. Jansson. Low-temperature CO oxidation over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Catal.* 194 (2000) 55 – 60.
- [114] M. Kampa, E. Castanas. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* 151 (2008) 362 – 367.
- [115] R. Prasad, P. Singh. A review on CO oxidation over copper chromite catalyst. *Catal. Rev.* 54 (2012) 224 – 279.
- [116] F. R. Negreiros, L. Sementa, G. Barcaro, S. Vajda, E. Aprá, A. Fortunelli. CO oxidation by subnanometer  $\text{Ag}_x\text{Au}_{3-x}$  supported clusters via density functional theory simulations. *ACS Catal.* 2 (2012) 1860 – 1864.
- [117] M. C. Kung, R. J. Davis, H. H. Kung. Understanding Au-catalyzed low-temperature CO oxidation. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 11767 – 11775.
- [118] M. Haruta. Nanoparticles gold catalyst for low-temperature CO oxidation. *J. New Mater. Electrochem.* 7 (2004) 163 – 172.
- [119] G. C. Bond, D. T. Thompson. Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide. *Gold Bull.* 33 (2000) 41 – 50.
- [120] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. Jürgen Behm. CO oxidation over supported gold catalysts-“inert” and “active” support materials and their role for the oxygen supply during reaction. *J. Catal.* 197 (2001) 113 – 122.
- [121] J. D. Grunwaldt, A. Baiker. Gold/titania interfaces and their role in carbon monoxide oxidation. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 1002 – 1012.
- [122] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95 (1995) 69 –96.
- [123] S. Carretin, Y. Hao, V. Aguilar-Guerrero, B. C. Gates, S. Trasobares, J. J. Calvino, A. Corma. Increasing the number of oxygen vacancies on  $\text{TiO}_2$  by doping with iron increases the activity of supported gold for CO oxidation. *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 7771 – 7779.
- [124] Guzman, S. Carretin, A. Corma. Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline  $\text{CeO}_2$ . *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3286 – 3287.
- [125] M. Hinojosa Reyes, V. Rodríguez – González, R. Zanella. Gold nanoparticles on  $\text{TiO}_2$ -Ni as catalysts for hydrogen purification via water-gas shift reaction. *RSC Adv.* 4 (2014) 4308 – 4316.
- [126] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov and W. I. F. David. Hydrogen energy. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 365 (2007) 1043 – 1056.
- [127] S. Dunn. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *Int. J. Hydrogen Energy.* 27 (2002) 235 – 264.

- [128] M. Momirlan, T. N. Veziroglu. Current status of hydrogen energy. *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 6 (2002) 141 – 179.
- [129] R. Kothari, D. Buddhi, R. L. Sawhney. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 12 (2008) 553 – 563.
- [130] L. Mond, C. Langer. British Patent 12608, 1888.
- [131] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos. Shape and cristal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au-CeO<sub>2</sub> catalysts for the water-gas shift reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2884 – 2887.
- [132] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi. Water gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels. *Appl. Catal. A.* 242 (2003) 287 – 295.
- [133] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, J. W. Sobczak, G. Avdeev, T. Tabakova. Nanosized gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for water gas shift reaction. *Appl. Catal. A.* 333 (2007) 153 – 160.
- [134] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J. M. Saniger. Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction. *J. Mol. Catal. A.* 278 (2007) 200 – 208.
- [135] C. V. Ovesen, B. S. Clausen, B. S. Hammershoi, G. Steffensen, T. Askgaard, I. Chorkendorff, J. K. Norskov, P. B. Rasmussen, P. Stolze, P. A. Taylor. Microkinetic analysis of the water gas reaction under industrial conditions. *J. Catal.* 158 (1996) 170 – 180.
- [136] R. Burch. Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5483 – 5500.
- [137] M. Ashokkumar. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy.* 23 (1998) 427 – 438.
- [138] A. J. Nozik. Photoelectrochemistry: Applications to solar energy conversion. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 29 (1978) 189 – 222.
- [139] A. Galinska, J. Walendziewski. Photocatalytic water splitting over Pt-TiO<sub>2</sub> in the presence of sacrificial reagents. *Energy Fuels.* 19 (2005) 1143 – 1147.
- [140] A. Kudo, Y. Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253 – 258.
- [141] V. M. Daskalaki, P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides. Production of peroxide species in Pt/TiO<sub>2</sub> suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glicerol photoreforming. *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 433 – 439.
- [142] W. Zhang, Y. Wang, Z. Wang, Z. Zhong, X. Ru. Highly efficient and noble metal-free NiS/CdS photocatalysts for H<sub>2</sub> evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light. *Chem. Commun.* 46 (2010) 7631.
- [143] A. J. Bard, M. A. Fox. Artificial photosynthesis: Solar splitting of water to hydrogen and oxygen. *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 141 – 145.
- [144] T. Abe, N. Taira, Y. Tanno, Y. Kikuchia, K. Nagaib. Decomposition of hydrazine by an organic fullerene-phthalocyanine p-n bilayer photocatalysis system over the entire visible-light region. *Chem. Commun.* 50 (2014) 1950 – 1952.
- [145] H. Yuzawa, T. Mori, H. Itoh, H. Yoshida. Reaction mechanism of ammonia decomposition to nitrogen and hydrogen over metal loaded titanium oxide photocatalyst. *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 4126 – 4124.
- [146] Y. Oosawa. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous hydrazine solution over precious-metal/anatase catalysts. *J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1.* 80 (1984) 1507 – 1515.
- [147] K. Maeda, K. Domen. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2655 – 2661.
- [148] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy. A review and recent developments in photocatalytic water – splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 11 (2007) 401 – 425.
- [149] J. Yu, L. Qi, M. Jaroniec. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 13118 – 13125.
- [150] T. Srethawong, S. Yoshikawa. Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, Au-loaded mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Catal. Commun.* 6 (2005) 661 – 668.
- [151] A. Kudo. Photocatalyst materials for water splitting. *Catal. Surv. Asia.* 7 (2003) 31 – 38.
- [152] C. J. Orendorff, T. K. Sau, C. J. Murphy. Shape-dependent plasmon-resonant gold nanoparticles. *Small.* 2 (2006) 636 – 639.

- 
- [153] C. Gomes Silva, R. Juarez, T. Marino, R. Molinari, H. Garcia. Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 595 – 602.
- [154] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, R. López, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez. Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation with urea. *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 2 – 10.
- [155] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, S. E. Collins, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez. Photocatalytic hydrogen production by Au-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M = Ag, Cu, Ni) catalysts supported on TiO<sub>2</sub>. *Catal. Commun.* 47 (2014) 1 – 6.
- [156] R. Niishiro, H. Kato, A. Kudo. Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts with visible-light response for H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> evolution from aqueous solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 2241 – 2245.

## **Hipótesis**

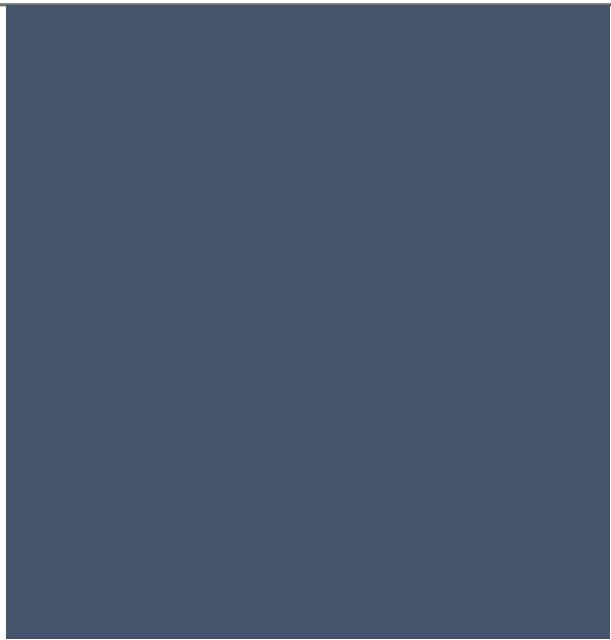
La incorporación de Ni, Cu y Fe durante la síntesis sol – gel del TiO<sub>2</sub> generará nuevos sitios activos superficiales (vacancias de oxígeno), generando un soporte con mayor capacidad aceptora de electrones (soporte reducible). La funcionalización con nanopartículas de oro permitirá incrementar su desempeño catalítico debido a la alta afinidad por el monóxido de carbono y su función como separador de carga, estos factores beneficiarán durante su evaluación en las reacciones de oxidación de CO, desplazamiento de vapor de agua y producción fotocatalítica de hidrógeno.

### Objetivo general

Sintetizar soportes con características óxido – reductoras a base de  $\text{TiO}_2$ , modificados con níquel, cobre y hierro y funcionalizados superficialmente con nanopartículas de oro, que sean catalíticamente activos durante la oxidación de CO así como en reacciones de producción y/o purificación de hidrógeno (WGSR y WS).

### Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de la concentración de Ni, Cu y Fe como agentes dopantes en el  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol – gel.
- Emplear la técnica de depósito – precipitación con urea para llevar a cabo la modificación superficial de los soportes previamente obtenidos, con nanopartículas monometálicas de oro (2% p/p).
- Determinar las propiedades estructurales y superficiales de los catalizadores Au/ $\text{TiO}_2$ -X.
- Evaluar y optimizar la actividad catalítica de los materiales Au/ $\text{TiO}_2$ -Ni durante la WGSR.
- Evaluar y optimizar la actividad catalítica de los materiales Au/ $\text{TiO}_2$ -X (X = Ni, Fe) durante la reacción de oxidación de CO.
- Determinar los sitios activos durante la adsorción de CO *in situ* en las reacciones de oxidación de CO y WGSR mediante espectroscopia infrarroja, DRIFTS.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales Au/ $\text{TiO}_2$ -Ni durante la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  con etanol e hidracina como agentes de sacrificio.



# Capítulo 2.

Sección experimental



## 2. Metodología experimental

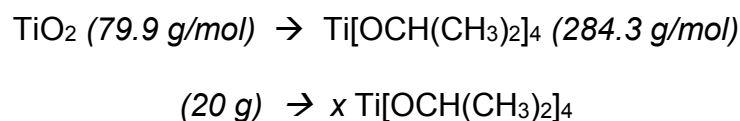
### 2.1. Síntesis sol-gel de catalizadores dopados de TiO<sub>2</sub>

La síntesis sol – gel de los materiales TiO<sub>2</sub>-Ni, TiO<sub>2</sub>-Fe y TiO<sub>2</sub>-Cu se llevó a cabo utilizando isopropóxido de titanio (IV) (97%, Sigma) como alcóxido y como disolventes etanol (96%) y agua destilada. Como precursores de níquel, hierro y cobre se utilizaron las sales metálicas de nitrato de níquel (II) hexahidratado (97%, Sigma-Aldrich), nitrato de hierro (III) nonahidratado (98%, Sigma-Aldrich) y nitrato de cobre (II) trihidratado (98-101 %, Sigma-Aldrich). Se utilizó una relación molar 1:3:8 (alcóxido/etanol/agua), que está de acuerdo al procedimiento llevado a cabo por el grupo de trabajo [1, 2]. En la Tabla 2.1, se muestran las cantidades utilizadas para la preparación de 20 g de TiO<sub>2</sub> dopado con el agente metálico al 1.0, 2.5, 5.0 y 10.0 %.

**Tabla 2.1.** Relaciones molares de reactivos para la preparación de los catalizadores deseados.

	<b>0.0 %</b>	<b>1.0 %</b>	<b>2.5 %</b>	<b>5.0 %</b>	<b>10.0%</b>
<b>Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (mL)</b>	75.6	74.9	73.7	71.8	68.1
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (mL)</b>	45.8	45.3	44.6	42.5	41.9
<b>H<sub>2</sub>O (mL)</b>	36.1	35.7	35.1	34.2	32.5
<b>Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (g)</b>		1.1	2.6	5.1	10.2
<b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (g)</b>		1.5	3.7	7.4	14.8
<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (g)</b>		0.8	1.9	3.9	7.8

Las cantidades surgen de realizar los siguientes cálculos; por ejemplo, para preparar 20 g de TiO<sub>2</sub> (79.9 g/mol) partiendo del precursor isopropóxido de titanio (284.3 g/mol) se utiliza la siguiente relación:

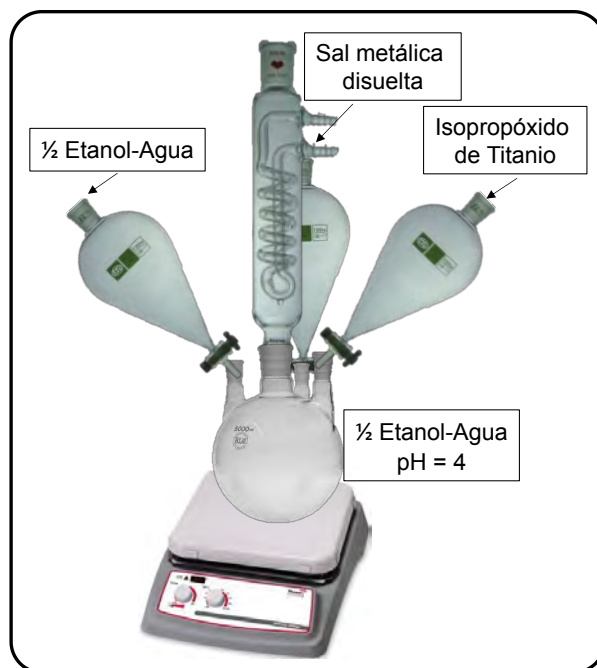


Por lo tanto, necesitamos: 71.2 g de isopropóxido de titanio, equivalente a 0.25 moles, y considerando la relación 1:3:8 (alcóxido/etanol/agua), se necesitan 0.25 moles de isopropóxido de titanio, 0.75 moles de etanol y 2 moles de agua, considerando los pesos moleculares y las respectivas densidades se obtienen los valores que se encuentran en la Tabla 2.1.

La síntesis procedió en un sistema que consta de una parrilla de agitación, un condensador y tres embudos de separación soportados en la tapa del reactor, ver Figura 2.1.

Una vez montado el sistema, se agregó al matraz la mitad de agua y etanol, ajustando la solución a un pH de 4 con ácido acético glacial, necesario para la hidrólisis. En uno de los embudos se colocó isopropóxido de titanio (IV), en otro el precursor metálico (níquel, fierro o cobre disueltos en agua destilada) y en el tercer embudo se colocó el resto de agua y etanol. La adición de los precursores y disolventes estuvo regulada por goteo a una temperatura de 50 °C y agitación constante. Una vez terminada la adición de precursores se incrementa gradualmente la temperatura hasta llegar a 70 °C, manteniéndolo así durante 48 h con sistema de condensación. Después de esto, el calentamiento, agitación y condensación fueron retirados y la mezcla se dejó en reposo durante 2 h, para posteriormente evaporar el disolvente a una temperatura de 70 °C por 24 h. Finalmente los materiales se sometieron a un tratamiento térmico durante 4h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min a 500 °C para la formación de fase cristalina anatasa del TiO<sub>2</sub>.





**Figura 2.1.** Montaje experimental del método sol-gel para la preparación de  $\text{TiO}_2$  dopado.

## 2.2. Depósito – precipitación de nanopartículas de oro

### 2.2.1. Preparación de sistemas monometálicos

Los catalizadores monometálicos de oro sobre los soportes sol-gel  $\text{TiO}_2\text{-X}$  ( $\text{X} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$ ) fueron preparados por el método de depósito-precipitación con urea (DPU). Para lo cual, los soportes fueron previamente secados a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. Los soportes utilizados se enlistan en la Tabla 2.2, además se utilizaron como referencia  $\text{TiO}_2$  sol-gel y P25-Degussa.

**Tabla 2.2.** Soportes utilizados para el depósito de nanopartículas de oro por el método DPU.

$\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 1.0	$\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 1.0	$\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 1.0
$\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 2.5	$\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 2.5	$\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 2.5
$\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 5.0	$\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 5.0	$\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 5.0
$\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 10.0	$\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 10.0	$\text{TiO}_2\text{-Fe}$ 10.0

Los reactivos utilizados fueron ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$  99.9%, Aldrich), urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  99-100.5%, Sigma Aldrich) y agua tridestilada. El primer paso consiste en preparar un solución del precursor del metal con una concentración de  $4.2 \times 10^{-3}$  M [3, 4]. La cantidad de metal fue determinada por el porcentaje en peso deseado en el catalizador, 2% de oro, para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{M^{+n}}}{m_{M^{+n}} + m_{\text{sop}}} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$m_{M^{+n}} = \frac{x \cdot m_{\text{sop}}}{1 - x} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$m_{\text{precursor}} = m_{M^{+n}} \left( \frac{PM_{\text{precursor}}}{PM_{M^{+n}}} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

donde:

$x$  = fracción en peso del metal

$m_{M^{+n}}$  = masa del ión metálico (g)

$m_{\text{sop}}$  = masa del soporte (g)

$m_{\text{precursor}}$  = masa del precursor del metal (g)

$PM_{\text{precursor}}$  = peso molecular del precursor del metal (g/mol)

$PM_{M^{+n}}$  = peso molecular del ión metálico (g/mol)

Con ayuda de la Ecuación 3, se obtiene la cantidad de precursor y volumen de agua tridestilada necesario para obtener la concentración antes mencionada. Esta cantidad de agua servirá para disolver separadamente el precursor metálico y la urea para obtener una concentración de urea de 0.42 M y de esta manera mantener una relación de 1:100  $\text{Au}^{3+}$ -urea [5].

La solución del precursor del metal y la urea se colocaron en un reactor de doble pared tipo *batch* con agitación constante y una temperatura de 80 °C. El reactor se cubrió de la luz, ya que se sabe que el precursor de oro es fotosensible, es decir, se descompone y se reduce al contacto con la luz [6]. A esta solución se le agregó el soporte y se dejó en agitación por un periodo de 16 horas. La

temperatura fue controlada por medio de un recirculador de agua, la cual pasaba por la pared externa del reactor de doble pared, para mantener la temperatura deseada (80 °C).

Al terminar el tiempo de agitación, el sólido fue separado de la solución por medio de centrifugación por 5 minutos a una velocidad de 10500 *rpm*. A continuación se realizaron 4 lavados para eliminar las especies de descomposición del precursor y de la urea, por lo cual el sólido se resuspendió en 100 mL de agua por cada gramo de soporte y se puso en agitación durante de 10 minutos a una temperatura de 50 °C, después se volvió a centrifugar (5 min a 10500 *rpm*) y así sucesivamente hasta completar los 4 lavados.

El sólido del último lavado se secó al vacío a una temperatura de 80 °C durante 2 horas. El material fue etiquetado y guardado en un desecador a vacío y cubierto para evitar el contacto con aire y/o luz y prevenir alguna reducción del metal o evolución del catalizador.

### 2.2.2. Preparación de sistemas bimetálicos

Para la preparación de los catalizadores bimetálicos de Au-Co/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 y Au-Ru/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 se empleó la técnica de depósito secuencial. Para el caso del Au-Co/TiO<sub>2</sub>-Ni 1, siguiendo la misma técnica de DPU primero se depositó el cobalto utilizando como precursor nitrato de cobalto (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 98+%, Sigma-Aldrich) [7, 8]. Terminado este depósito se hizo un tratamiento térmico de la muestra a 400 °C bajo atmósfera de aire y finalizado el tratamiento se hizo el depósito de oro tal como se describió anteriormente.

Para el caso de la preparación de los catalizadores Au-Ru/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 primero se depositó el oro y después el rutenio, en esta síntesis no se involucraron tratamientos térmicos entre los depósitos secuenciales. Las proporciones de oro:cobalto y oro:rutenio utilizadas fueron: 1.00:0.75, 1.00:1.00 y 1.25.

### 2.2.3. Tratamiento térmico

Al finalizar la preparación de los catalizadores, es decir después del secado de la muestra se procedió a la calcinación y/o reducción de los materiales, estos se colocaron en un reactor en forma de U con un plato poroso. Se le hizo circular un flujo de aire o hidrógeno, según fuera el caso; aire para la calcinación e hidrógeno para la reducción, con un flujo proporcional al peso del material, de 1 mL/min del gas por cada mg de sólido. Se calentó desde la temperatura ambiente hasta la temperatura deseada, con una rampa de 2 °C/min y se mantuvo a esta temperatura por 2 horas. La muestra se etiquetó y se guardó en un desecador al vacío.

## 2.3. Reacciones evaluadas

### 2.3.1. Reacción de oxidación de CO

La reacción de oxidación de CO fue estudiada en un reactor continuo a presión atmosférica en un rango de temperatura de -5 a 500 °C (*light off test*). Primeramente, 50 mg de catalizador seco fue activado *in situ* con un flujo de 40 mL/min de hidrógeno o aire con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta la temperatura final y manteniéndose ahí por un periodo de 2 h. Después de este tratamiento, la muestra fue enfriada hasta -5 °C bajo la misma atmósfera. La mezcla de gases reactantes utilizados (1% vol. CO y 1% vol. O<sub>2</sub> en balance N<sub>2</sub>) fue introducida con una velocidad de flujo total de 100 mL/min y una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

La mezcla de gases de producción fue analizada en línea con un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N equipado con un detector FID y una columna HP Plot Q.

El TOF (turnover frequencies, *por sus siglas en inglés*) equivalente al número de moléculas de CO convertidas por superficie atómica de oro y por segundo, fue determinada a partir de las velocidades de reacción en régimen cinético y la dispersión de oro (átomos superficiales/átomos totales en la partícula). La

dispersión de oro fue calculada a partir de la suposición de que las partículas de oro son cuboctaedrales con una cara hexagonal unida a la superficie del TiO<sub>2</sub>.

La estabilidad de los catalizadores fue evaluada a una temperatura de 10 °C durante 24 h utilizando la misma cantidad de catalizador y condiciones de tratamiento térmico descrito previamente.

### 2.3.2. Reacción *water-gas shift*

Una vez que se han obtenido los catalizadores, estos fueron evaluados en la WGSR, la cual se lleva a cabo en un reactor vertical de flujo constante a presión atmosférica, que tiene un lecho poroso en donde primero se deposita el catalizador seco (50 mg) para ser tratado térmicamente *in situ* con un flujo de aire de 50 mL/min y con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 300 °C y manteniéndolo ahí durante 2 h. Posterior al tratamiento de activación, el catalizador fue enfriado a 25 °C bajo la misma atmósfera.

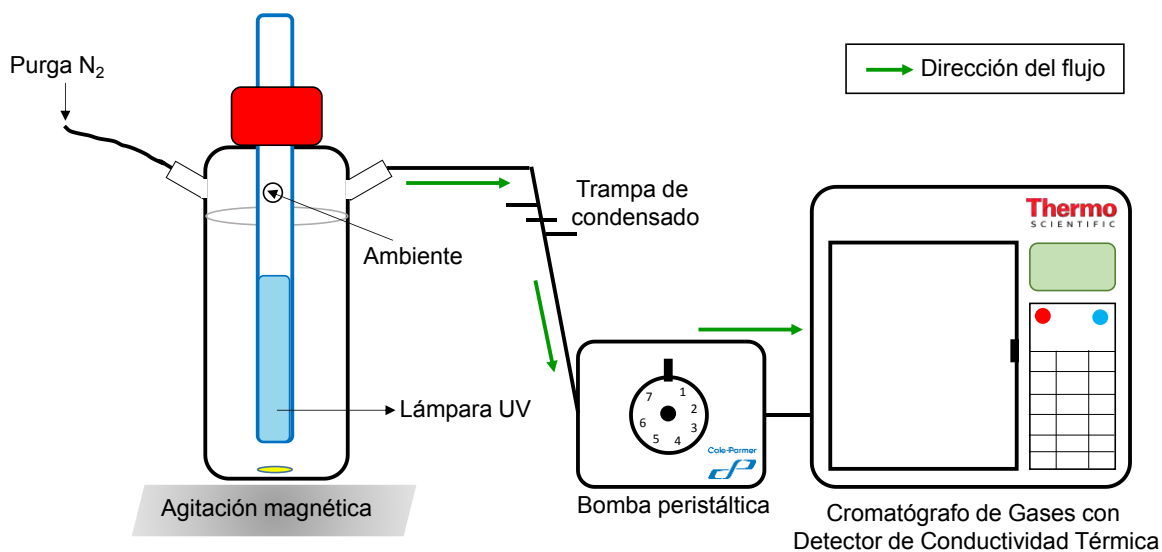
La mezcla de gas reactante para llevar a cabo la reacción (5% CO, 10% vapor de agua, en balance He) fue introducido con una velocidad de flujo de 50 mL/min, la rampa de calentamiento fue de 2 °C/min desde 25 a 300 °C. Los productos fueron monitoreados con un cromatógrafo de gases conectado en línea al sistema de reacción de la marca Agilent Technologies 6890N equipado con un detector FID y una columna HP Plot Q. El agua producida durante la reacción fue condensada dentro un tubo de vidrio en forma de U inmerso en un baño de etilenglicol a -5 °C, antes de entrar al detector FID y dañarlo.

### 2.3.3. *Water splitting*

La actividad fotocatalítica de los catalizadores fue evaluada en un reactor (diseñado en el laboratorio) cilíndrico de vidrio con un tubo interno de cuarzo equipado con una lámpara tipo pluma UV de mercurio ( $\lambda = 254$  nm,  $I_0 = 4400$   $\mu\text{watts/cm}^2$ ), ver Figura 2.2. Este reactor tiene un volumen de operación de 250 mL y las soluciones sacrificantes consistieron en agua-etanol (100:100 mL, 50 %vol de

H<sub>2</sub>O) o agua-hidracina (199.5:0.5 mL, 99.93 %vol de H<sub>2</sub>O). El etanol tiene una pureza del 96% y fue adquirido en Le Cap Gpo., mientras que el hidrato de hidracina, tiene una concentración del 24 a 26 % y fue adquirida en Fluka.

En todos los experimentos, 50 mg de fotocatalizador fue utilizado y la suspensión fue agitada durante 20 minutos mientras que era purgada con N<sub>2</sub> para remover el oxígeno disuelto de la solución. Después de que el oxígeno fue removido, el reactor fue sellado y la lámpara UV fue encendida. La cuantificación de H<sub>2</sub> se monitoreó cada hora durante 8 horas en un cromatógrafo de gases con un detector de conductividad térmica de Thermo Scientific y con una columna empacada TracePLOT TG-BOND Msieve 5A.



**Figura 2.2.** Representación esquemática del sistema de producción de hidrógeno.

### 2.3.3.1. Calibración del sistema

Previamente el sistema fue calibrado con la finalidad de cuantificar la producción de hidrógeno, esta calibración consistió en utilizar el mismo reactor bajo las mismas condiciones de operación, es decir, con 200 mL de agua e introduciendo volúmenes conocidos de H<sub>2</sub> (0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 5.0 y 10.0 mL) después de la cuantificación de cada volumen el sistema fue purgado con N<sub>2</sub> (grado

cromatográfico) para limpiar la línea y prevenir una alteración en las cuantificaciones posteriores.

Adicionalmente, para determinar la concentración óptima de hidracina, se llevaron a cabo una serie de experimentos en el mismo sistema utilizando 30 mg del fotocatalizador  $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ , se varió el volumen de hidrato de hidracina en un rango de 0 a 5 mL (4 a 203 mM), las reacciones correspondientes fueron monitoreadas por un periodo de 5 h. El fotocatalizador  $\text{ZnS(en)}_{0.5}$  fue empleado por su alta actividad durante la producción de hidrógeno mediante la ruptura fotocatalítica de la molécula del agua [9].

### 2.3.3.2. Estabilidad del sistema

Para corroborar la estabilidad de los catalizadores y de la solución sacrificante, se llevó a cabo una prueba de estabilidad durante 4 ciclos de 8 horas cada uno. Para esta prueba, se seleccionó el fotocatalizador más activo de cada sistema  $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  en los sistemas agua-hidracina y agua etanol, respectivamente. Al finalizar cada ciclo, la lámpara se apagó, el hidrógeno producido fue liberado y el sistema fue purgado con  $\text{N}_2$  hasta que la señal del pico cromatográfico de  $\text{H}_2$  fuera nula. Una vez hecho esto, el reactor se selló, la lámpara se encendió y se inició un nuevo ciclo. Esta metodología se repitió hasta completar 4 ciclos.

Adicionalmente, en el experimento de estabilidad del sistema agua-hidracina, se recolectaron alícuotas de 2 mL a los tiempos de reacción 0, 31, 48, 74 y 96 h, y fueron medidas por espectroscopia UV-Vis siguiendo la banda que ocurre a 210 nm y se llevó a cabo la cuantificación de hidracina respecto a la curva de calibración previamente medida.

## 2.4. Técnicas de caracterización

Los soportes sintetizados y de referencia funcionalizados con nanopartículas de oro se caracterizaron mediante:

*Difracción de rayos X.* Se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes utilizando un difractómetro Bruker Advance 8 con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  (1.5404 Å).

*Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.* Fue realizada para ver las transiciones del catalizador y el plasmón de resonancia superficial utilizando un espectrómetro Cary 5000 (UV-VIS-NIR) donde un espectro de teflón fue utilizado como referencia. A partir de estos espectros se determinó la energía de banda prohibida, a través de la extrapolación de la porción lineal de la gráfica  $(FR \cdot h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  a  $FR = 0$ .

*Espectroscopia Raman.* Se utilizó para corroborar las fases cristalinas y el dopaje utilizando un espectrómetro Micro-Raman Renishaw equipado con un láser de argón (514 nm).

*Fisisorción de nitrógeno.* El área superficial específica fue determinada mediante el método Brunauer–Emmett–Teller (BET) en un absorciómetro Quantachrome Autosorb 1.

*Reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés).* Está técnica fue realizada sobre los catalizadores secos y llevada a cabo en un RIG-150 bajo un flujo de 10% de la mezcla  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (30 mL/min) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

*Microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).* Después del tratamiento térmico *ex situ*, bajo las mismas condiciones de la WGSR y de la reacción de oxidación de CO, los catalizadores fueron observados en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) operado a 300 kV en el modo STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscope - High-Angle Annular Dark-Field, *por sus siglas en inglés*). Para ello, las muestras fueron suspendidas en isopropanol y sonicadas durante 5 minutos y finalmente montadas en una rejilla de cobre. Los histogramas de distribución de tamaño de partícula para los catalizadores fueron establecidos mediante el conteo de aproximadamente 300 partículas. El diámetro promedio de partícula ( $d_s$ ) fue calculado utilizando la fórmula:  $d_s = \sum n_i d_i / \sum n_i$ , donde  $n_i$  es el número de partículas de diámetro  $d_i$ .



*Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés)*. Los espectros XPS fueron medidos en un espectrómetro K-Alpha de Thermo Scientific utilizando una radiación monocromática  $K\alpha$  de Al a 1486.68 eV. Para la cuantificación se han calculado las líneas base mediante el método de Shirley.

*Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de Reflectancia Difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés)*. La adsorción de CO fue seguida mediante DRIFTS, con la finalidad de caracterizar la superficie metálica. Los experimentos fueron llevados a cabo un espectrofotómetro Nicolet 670FT-IR equipado con un Praying Mantis para DRIFTS y con una cámara de reacción con modulación de temperatura de Harrick. En cada experimento, aproximadamente 40 mg de catalizador seco fue colocado en el portamuestras y tratado térmicamente *in situ* bajo flujo de aire (40 mL/min, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min) a 300 °C durante 1h. Después del tratamiento térmico, las muestras fueron enfriadas bajo la misma atmósfera y posteriormente purgadas con N<sub>2</sub>, para coleccionar el espectro de referencia. Seguido de esto se introdujeron los gases de reacción 5% CO en N<sub>2</sub> (40 mL/min). Cada 5 minutos se tomaron espectros hasta que la intensidad de las bandas fuera estable. Después, se coleccionaron varios espectros a diferentes temperaturas (25 a 300 °C). Finalmente, el catalizador fue enfriado hasta 100 °C y la superficie fue limpiada con N<sub>2</sub>. Para simular la WGSR se introdujo agua y CO y se recolectaron espectros desde 100 hasta 300 °C.

## 2.5. Referencias bibliográficas

- 
- [1] V. Rodríguez-González, A. Moreno-Rodríguez, M. May, F. Tzompantzi, R. Gómez. Slurry photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: A comparative study of impregnated and sol-gel  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  mixed oxide catalysts. *J. Photochem. Photobiol. A.* 193 (2008) 266 – 270.
  - [2] V. Rodríguez-González, F. Paraguay-Delgado, X. García-Montelongo, L. M. Torres-Martínez, R. Gómez. Effect of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  content on the photodegradation of the alizarin dye using  $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  nanostructured semiconductors. *J. Ceram. Process. Res.* 9 (2008) 606 – 610.
  - [3] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, C. Louis. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on  $\text{TiO}_2$  prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *J. Catal.* 222 (2004) 357-367.
  - [4] M. Haruta, M. Daté, Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Appl. Catal. A.* 222 (2001) 427 – 437.
  - [5] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on  $\text{TiO}_2$ . *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 7634 – 7642.
  - [6] R. Zanella, C. Louis. Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in  $\text{Au/TiO}_2$  samples. *Catal. Today.* 107-108 (2005) 768 – 777.
  - [7] A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella. Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic  $\text{Au-Cu/TiO}_2$  catalysts prepared by deposition-precipitation with urea. *Appl. Catal. A.* 140 – 141 (2013) 363 – 377.
  - [8] A. Sandoval, L. Delannoy, C. Méthivier, C. Louis, R. Zanella. Synergetic effect in bimetallic  $\text{Au-Ag/TiO}_2$  catalysts for CO oxidation: New insights from in situ characterization. *Appl. Catal. A.* (2015).
  - [9] A. Hernández Gordillo, F. Tzompantzi, R. Gómez. An efficient  $\text{ZnS-UV}$  photocatalysts generated *in situ* from  $\text{ZnS(en)}_{0.5}$  hybrid during the  $\text{H}_2$  production in methanol-water solution. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 37 (2012) 17002 – 17008.



# Capítulo 3.

Resultados.

Reacción de Oxidación de CO

---

### 3. Resultados y discusión de la reacción de oxidación de CO

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos durante la reacción de oxidación de CO enfocados al uso de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Fe y Au/TiO<sub>2</sub>-Ni, donde la concentración de agente dopante es del 1 y 5% p/p. Asimismo, se discute sobre su caracterización estructural y superficial de los mismos catalizadores.

#### 3.1. Sistema Au/TiO<sub>2</sub>-Fe

##### 3.1.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Fe

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada para la identificación de fases cristalinas, adicionalmente, el tamaño de cristalito fue determinado mediante la ecuación de Scherrer a partir de la reflexión del pico (101) de anatasa TiO<sub>2</sub>. Los difractogramas correspondientes a los soportes TiO<sub>2</sub>-Fe y sus respectivas referencias se encuentran en la Figura 3.1, todos muestran la presencia de la fase cristalina anatasa (JCPDS 04-002-2678), ya que a 500 °C predomina esta fase [1, 2]. La incorporación de hierro incluso en bajos porcentajes (1%) induce el crecimiento de la fase cristalina brookita (JCPDS 29-1360), la cual es característica por su pico de difracción a 30 °. Con un porcentaje de hierro del 5% además se detecta la presencia de la fase cristalina rutilo (JCPDS 70-7347) y wustita (JCPDS 06-615).

Los tamaños de cristalito se muestran en la Tabla 3.1, claramente se observa que conforme aumenta el contenido de hierro, el tamaño de cristalito disminuye. La incorporación del hierro dentro de la red del TiO<sub>2</sub> restringe el crecimiento de este último tal como ya ha sido descrito [6].

De acuerdo con estos resultados, se observa que el dopaje o la incorporación de hierro en el TiO<sub>2</sub> incrementa la concentración de vacancias de oxígeno acelerando la transformación anatasa – rutilo en la red de TiO<sub>2</sub>. Adicionalmente, el incremento de las vacancias de oxígeno favorece la ruptura de enlaces seguido de un rearrreglo en la estructura. Estos defectos en la red también actúan como centros

de color, los cuales son visibles en el material por su característica coloración rojiza [26].

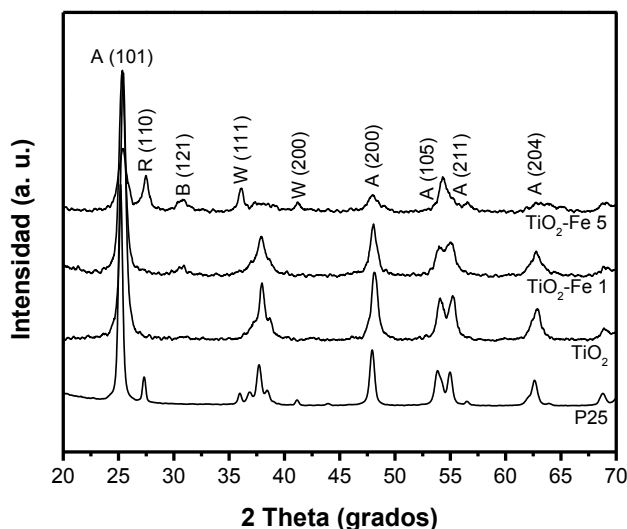


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-Fe.

Las fases cristalinas resultantes en el soporte TiO<sub>2</sub>-Fe 5, anatasa y brookita son consideradas como fases metaestables, mientras que rutilo es una fase estable; por lo tanto la transición anatasa – rutilo depende de varios factores tales como impurezas, estequiometría, área superficial, tamaño de partícula, entre otros [3, 4, 5]. Por su parte, la wustita (óxido de hierro, FeO) tiene una formación a pH bajo a través del siguiente mecanismo: el hierro es reducido y este interactúa con iones oxígeno en solución dando como resultado FeO [6, 7].

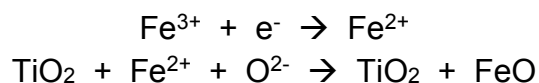


Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de los soportes TiO<sub>2</sub>-Fe.

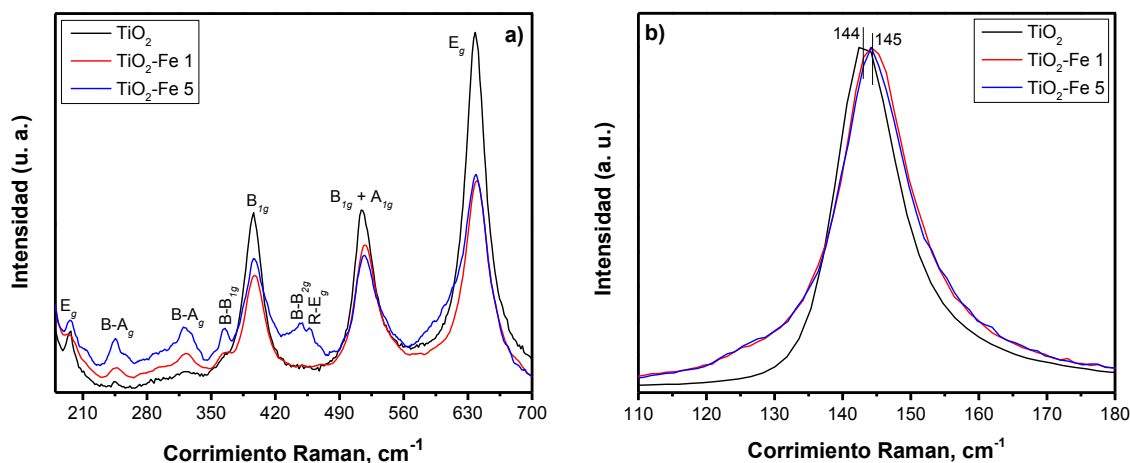
Catalizador	Contenido de Fe <sup>1</sup> (%)	Fases cristalinas <sup>2</sup>	Tamaño de cristalito <sup>3</sup> (nm)	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	-	A	16.3	85.32
TiO <sub>2</sub> -Fe 1.0	1.09 ± 0.1	A, B	15.0	84.40
TiO <sub>2</sub> -Fe 5.0	4.99 ± 0.1	A, R, B, W	9.2	73.38

<sup>1</sup>El contenido de Fe fue determinado mediante un análisis semicuantitativo SEM-EDS

<sup>2</sup>Fases cristalinas: A (anatasa), B (brookita), R (rutilo), W (wustita)

<sup>3</sup>Tamaño de cristalito de acuerdo al plano cristalográfico anatasa (101)

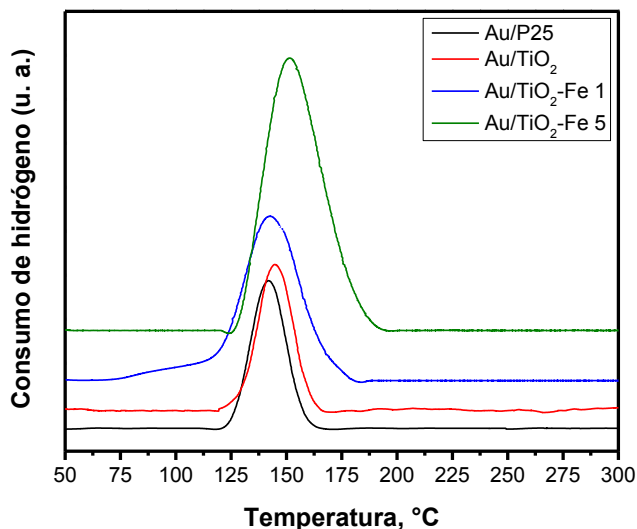
Mediante espectroscopia Raman se confirmaron las fases cristalinas presentes en los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ , ver Figura 3.2. Las bandas a  $144\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $199\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $398\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ), el doblete a  $522\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$  y  $B_{1g}$ ) y  $633\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) confirman la presencia de la fase anatasa tanto en el  $\text{TiO}_2$  como en los materiales modificados con hierro [8]. La presencia de la fase brookita en el soporte  $\text{TiO}_2\text{-Fe 5}$  se corrobora con la presencia de las bandas de poca intensidad de los modos vibracionales  $A_g$ ,  $B_{1g}$  y  $B_{2g}$  señalados en la Figura 3.2a. Asimismo se corrobora la presencia de rutilo con los modos vibracionales  $E_g$  y  $A_{1g}$  [9, 10]. Aunque no hay bandas características asociadas con hierro. Mediante la FWHM (anchura a media altura, *del inglés*) de la banda a  $144\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo vibracional  $E_g$ , en la Figura 3.2b, se observa el desplazamiento de este modo vibracional hacia números de onda mayores respecto a la referencia  $\text{TiO}_2$  debido a la incorporación de hierro, lo cual indica un incremento en el número de vacancias de oxígeno superficiales [11, 12], el desplazamiento es de  $1\text{ cm}^{-1}$  el cual es considerable debido a la alta resolución espectral del equipo de  $0.1\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.2.** a) Modos vibracionales Raman y b) Corrimiento Raman del modo vibracional  $E_g$  de los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ .

Una vez caracterizados los soportes, se procedió a la caracterización de los catalizadores  $\text{Au/TiO}_2\text{-Fe}$ . En la Figura 3.3 se muestra la reducción a temperatura programada. En los cuatro catalizadores en estudio hay un pico que inicia alrededor de  $120\text{ °C}$  y termina en  $195\text{ °C}$ . Este pico es debido a la reducción del  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$ .

Los picos máximos muestran las temperaturas en el orden de Au/P25 (141.7 °C), Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1 (142.7 °C), Au/TiO<sub>2</sub> (144.8 °C) y Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 5 (151.4 °C). La temperatura de reducción del oro incrementa conforme aumenta el contenido de hierro, este incremento se debe al incremento en la interacción del oro con el TiO<sub>2</sub> y hierro propios del soporte TiO<sub>2</sub>-Fe y al número de vacancias de oxígeno en el soporte [13].



**Figura 3.3.** Termogramas de la reducción a temperatura programada de los catalizadores frescos Au/TiO<sub>2</sub>-Fe.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF para los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Fe tratados térmicamente a 400 °C se encuentran en la Figura 3.4, donde los puntos brillantes en las imágenes corresponden a las nanopartículas de oro. En estas imágenes se observa que los catalizadores muestran una distribución homogénea de nanopartículas de oro tanto en tamaño como en la distribución superficial sobre los respectivos soportes, asimismo, no se observa aglomeración de AuNPs, lo cual corrobora la reproducibilidad del método de síntesis.

Por otro lado, los tamaños promedio de nanopartículas de oro incrementan conforme aumenta la cantidad de hierro, teniendo un tamaño promedio de 2.3 nm el material de referencia (Au/TiO<sub>2</sub>), de 3.2 nm el Au/TiO<sub>2</sub>-Fe1 y 3.8 nm el Au/TiO<sub>2</sub>-

Fe 5. Este incremento en el tamaño está directamente relacionado con las vacancias de oxígeno generadas al incorporar hierro en la red del  $\text{TiO}_2$ .

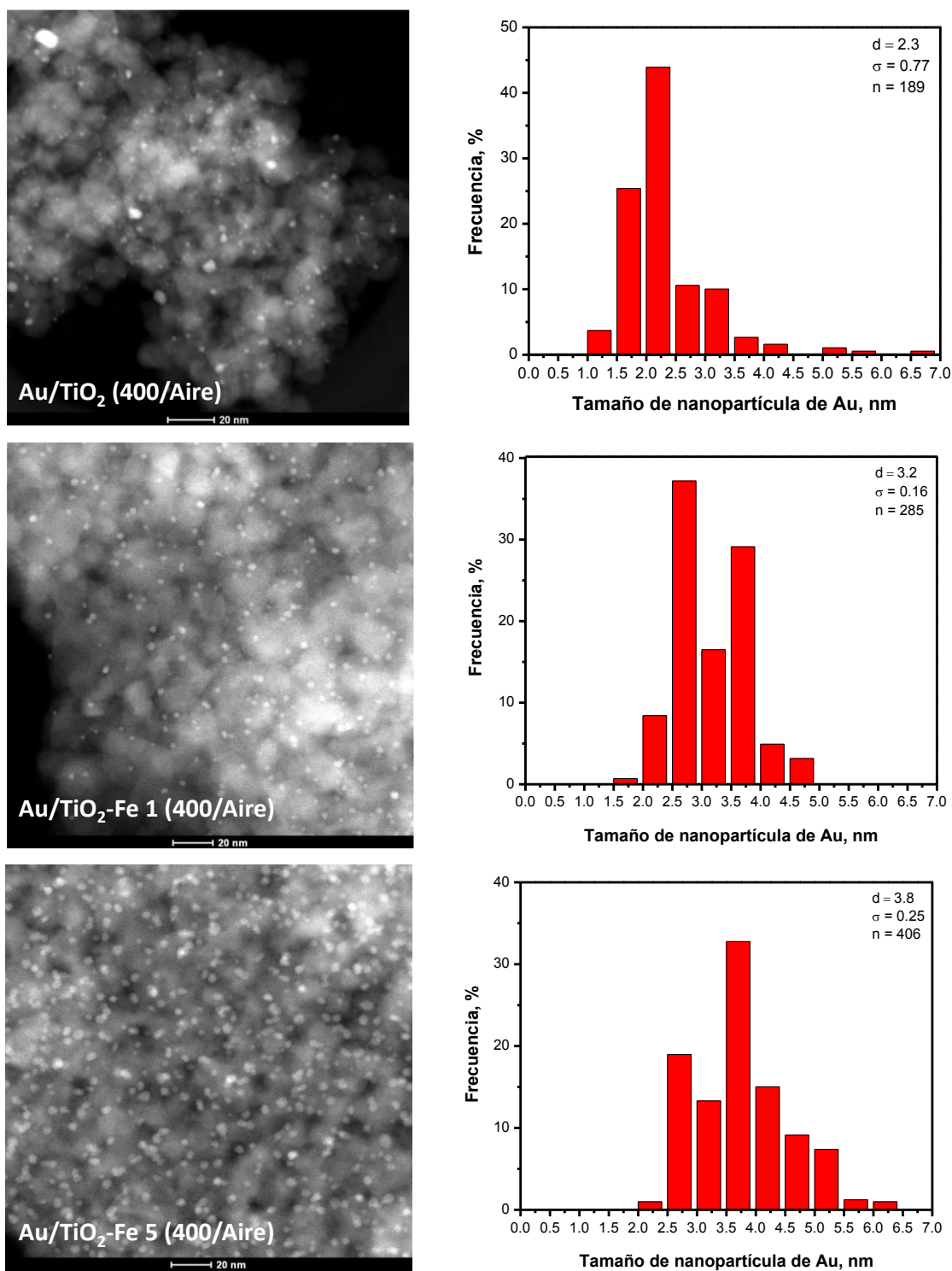
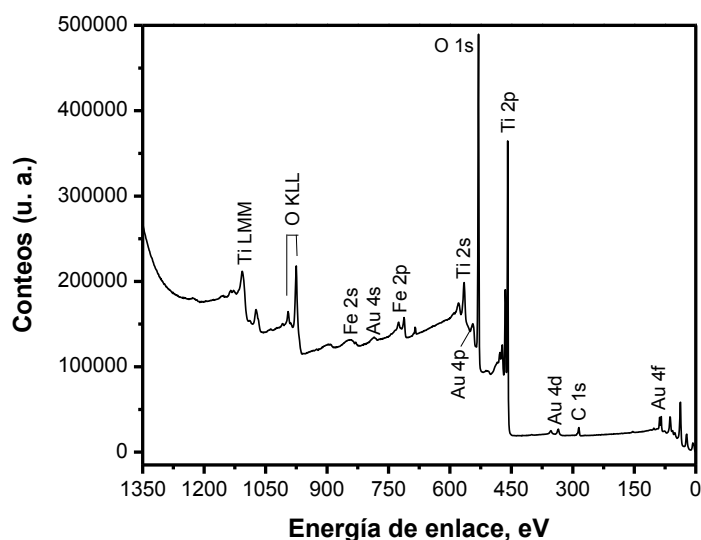


Figura 3.4. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Fe.



Con el fin de analizar la composición química superficial de los catalizadores se realizaron mediciones mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, *por sus siglas en inglés*). En la Figura 3.5 se muestra el espectro XPS del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 5 en un rango de 0 a 1350 eV, donde se distingue el hierro, oro, titanio y oxígeno, característicos del catalizador.



**Figura 3.5.** Análisis XPS Al K $\alpha$ , espectro fotoelectrónico del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 5 (400 °C/Aire).

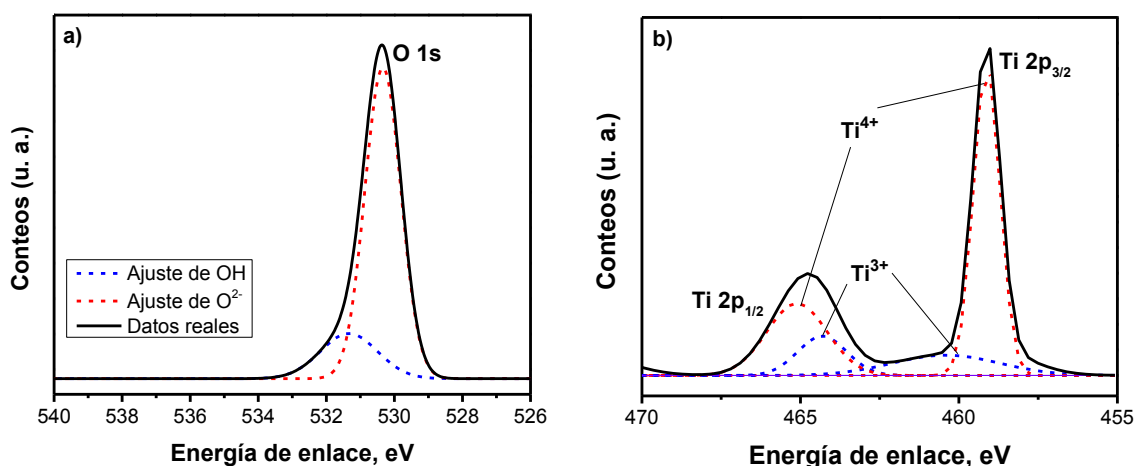
En la Figura 3.6 se muestran los espectros XPS de los elementos que componen el catalizador. En la Figura 3.6a se muestra el oxígeno con una energía de enlace característica de 530.36 eV. La deconvolución de esta banda resulta en la formación de dos bandas, una asociada a la presencia de grupos OH<sup>-</sup> superficiales, la cual tiene un máximo en 531.32 eV, y la segunda característica del ion O<sup>2-</sup>, presente en el TiO<sub>2</sub>, con un máximo localizado en 530.30 eV [14].

Posteriormente, en la Figura 3.6b se presenta el espectro característico del titanio con energías de enlace de 464.83 y 459.05 eV, correspondientes al desdoblamiento fotoelectrónico de los orbitales 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub>, respectivamente, valores que de acuerdo con la literatura están asociados a la presencia de TiO<sub>2</sub> [15]. Mediante la deconvolución de estos datos se obtuvieron cuatro bandas, las cuales están asociadas con Ti<sup>4+</sup> y Ti<sup>3+</sup>, el Ti<sup>4+</sup> es el que se encuentra presente en el TiO<sub>2</sub> y

el  $\text{Ti}^{3+}$  hace referencia a las vacancias de oxígeno debido a la incorporación del agente dopante, en este caso, la incorporación de hierro [16].

En la Figura 3.6c se muestra el espectro referente al oro, en el cual se muestra el desdoblamiento de los orbitales  $4f_{5/2}$  y  $4f_{7/2}$  con energías de enlace de 88.06 y 84.35 eV, respectivamente. La deconvolución de este espectro origina cuatro bandas con máximos ubicados a 93.11 eV ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ), 88.11 eV ( $\text{Au}^0$ ), 86.83 eV ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ) y 84.39 eV ( $\text{Au}^0$ ). La obtención de estas bandas hace mención a que el oro se encuentra principalmente en su forma reducida ( $\text{Au}^0$ ) con una pequeña fracción de óxido áurico ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ) presente en la interface Au- $\text{TiO}_2$  [17,18].

Finalmente en la Figura 3.6d se observa el espectro correspondiente al hierro, con dos picos correspondientes a energías de enlace de 724.83 y 711.35 eV, equivalentes a los orbitales  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ , respectivamente. La deconvolución de este espectro origina cinco bandas, tres de ellas asociadas a una composición superficial  $\text{Fe}^{2+}$  y otra asociada al  $\text{Fe}^{3+}$ . La energía de enlace a 711.35 eV se asigna a  $\text{Fe}^{3+}$ . Este dato, sin embargo, exhibe un desplazamiento positivo al que ocurre en el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (710.7 eV para  $2p_{3/2}$ ), indicando una superficie cargada positivamente de  $\text{Fe}^{3+}$ . Este desplazamiento positivo de la energía de enlace se puede deber a una difusión del  $\text{Fe}^{3+}$  hacia la red del  $\text{TiO}_2$  indicando la formación del enlace Fe-O-Ti, por lo tanto el dopaje es corroborado [19]. Adicionalmente a 711 eV se observa una contribución superficial de  $\text{Fe}^{2+}$ , referente a la formación de wustita, FeO [20].



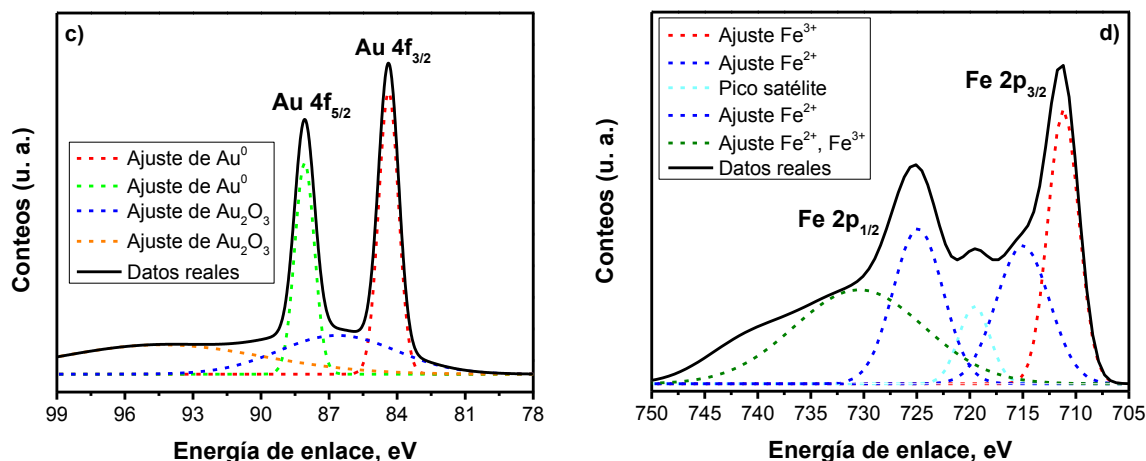


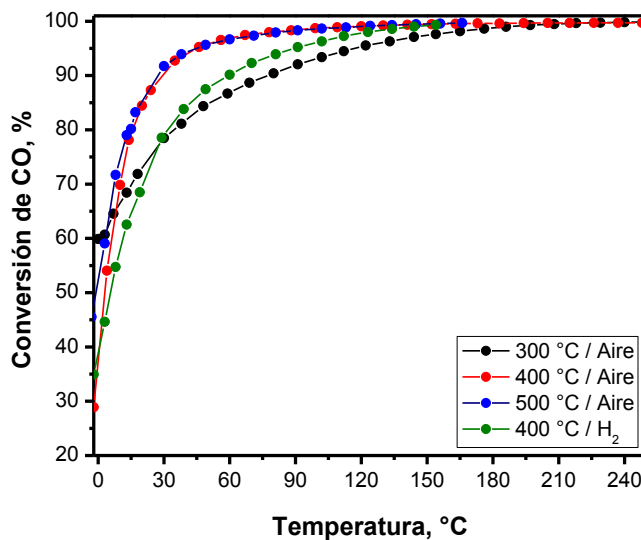
Figura 3.6. Espectros XPS deconvolucionados del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 5 (400 °C/Aire) de a) O 1s, b) Ti 2p, c) Au 4f y d) Fe 2p.

### 3.1.2. Reacción de oxidación de CO

#### 3.1.2.1. Optimización del tratamiento térmico *in situ*

El primer paso para la evaluación catalítica durante la reacción de oxidación de CO fue la optimización de los parámetros de tratamiento térmico. Para hacer esta evaluación, se utilizó el catalizador de menor porcentaje de hierro (Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1). En la Figura 3.7 se observa que bajo todas las condiciones de tratamiento térmico siempre se alcanza una conversión de CO del 100 %, sin embargo, a 0 °C presenta mayor actividad cuando es tratado a temperaturas de 400 o 500 °C bajo atmósfera de aire respecto a una temperatura de 300 °C.

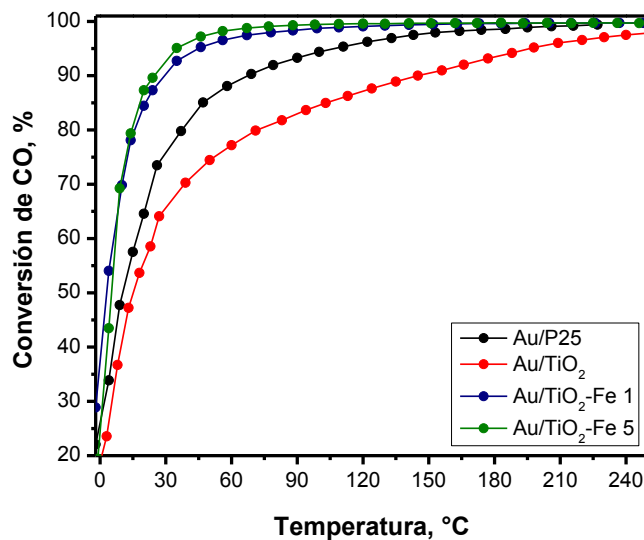
El efecto de la atmósfera de tratamiento fue evaluado utilizando la temperatura óptima de 400 °C. Por lo tanto, a esta temperatura se evaluó la reacción utilizando H<sub>2</sub> como gas de tratamiento. De acuerdo con la misma Figura 3.7, se observa una desactivación del catalizador, alcanzando una conversión de CO del 100 % a una temperatura de 150 °C, mientras que con el tratamiento óptimo (400 °C / Aire), la conversión total se alcanza a los 100 °C.



**Figura 3.7.** Optimización de las condiciones de tratamiento térmico *in situ* durante la reacción de oxidación de CO utilizando el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1.

### 3.1.2.2. Efecto del contenido de hierro

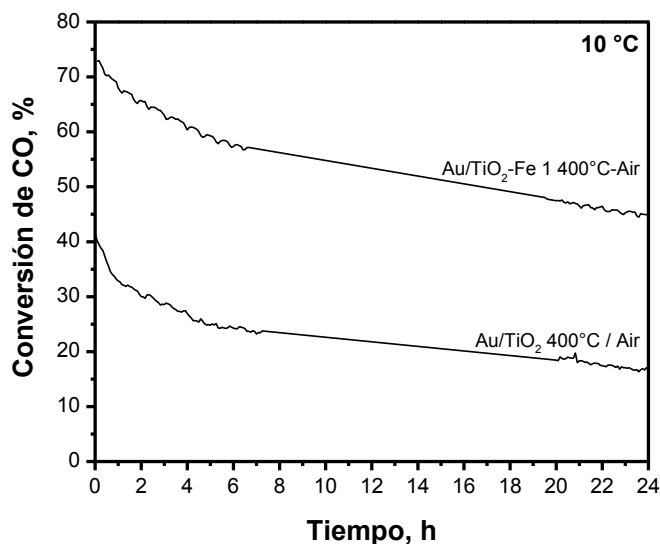
El siguiente paso, fue la evaluación del resto de los catalizadores utilizando el tratamiento térmico *in situ* óptimo de 400 °C bajo atmósfera de aire, ver Figura 3.8. En esta gráfica se observa que los dos catalizadores de hierro Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1 y Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 5 presentan casi la misma actividad catalítica, mostrando una conversión del 70 % a una temperatura de 10 °C, mientras que los catalizadores de referencia Au/TiO<sub>2</sub> y Au/P25 muestran conversiones menores del 40 y 50 % a la misma temperatura. Por lo tanto, la incorporación de Fe como agente dopante y/o óxido mixto favorece esta reacción debido a la formación de vacancias de oxígeno producidas en la red del TiO<sub>2</sub> cuando se lleva a cabo el dopaje, estas vacancias favorecen la activación del oxígeno durante la reacción. Adicionalmente, el dopaje fue corroborado por las técnicas espectroscópicas XPS y Raman. El catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1 tiene un mejor comportamiento respecto al resto de los catalizadores pues presenta un tamaño de nanopartícula menor respecto a los demás.



**Figura 3.8.** Catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Fe tratados térmicamente a 400 °C con flujo de aire durante la reacción de oxidación de CO.

### 3.1.2.3. Pruebas de desactivación

Para corroborar la estabilidad de estos catalizadores, se realizaron pruebas de desactivación tanto para el Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1 como para la referencia Au/TiO<sub>2</sub> durante un periodo de 24 horas a una temperatura de 10 °C, en la Figura 3.9 se muestra dicho comportamiento. El catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1 muestra una desactivación total del 28 %, mientras que el catalizador de referencia Au/TiO<sub>2</sub> mostró una desactivación total del 23 %. Pese a la baja estabilidad del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1, sobresale una actividad catalítica mayor durante la conversión de CO, la cual representa el doble respecto al catalizador de referencia.



**Figura 3.9.** Prueba de desactivación a 10 °C de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1 tratados térmicamente a 400 °C con flujo de Aire.

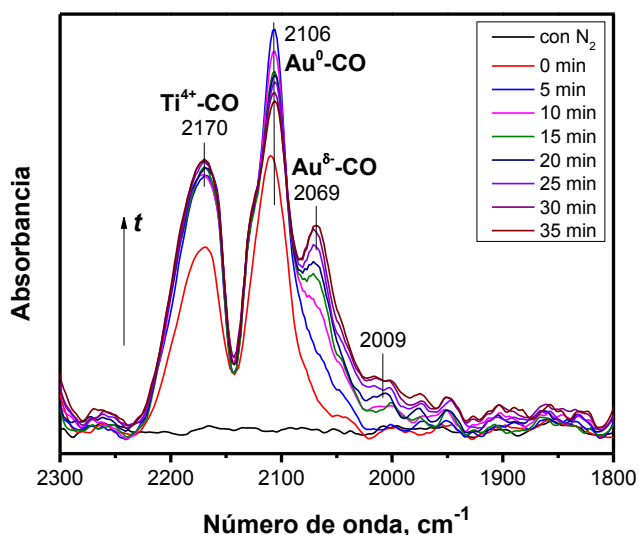
#### 3.1.2.4. Caracterización superficial *in situ*, espectroscopia DRIFTS

Para entender el comportamiento de los catalizadores durante la reacción de oxidación de CO se procedió a realizar la adsorción y desorción de este gas mediante espectroscopia DRIFTS, en todos estos experimentos se utilizaron las condiciones óptimas de tratamiento térmico *in situ* de 400 °C bajo atmósfera de aire.

En la Figura 3.10 se muestra la adsorción de CO del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1 en función del número de onda respecto al tiempo. En esta serie de espectros se distinguen 4 bandas, 2170, 2106, 2069 y 2009 cm<sup>-1</sup>, a continuación se describe a que está asociada cada una.

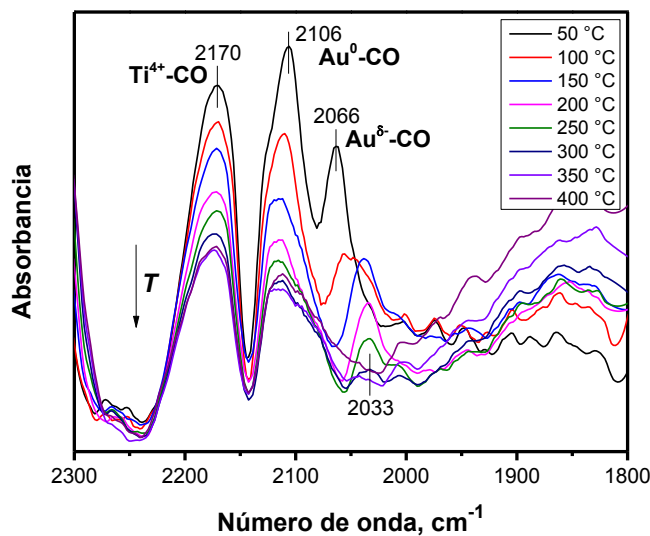
La introducción del flujo de CO lleva a la inmediata aparición de dos bandas, 2170 y 2106 cm<sup>-1</sup>. La banda a 2170 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración molecular del CO adsorbido sobre átomos de titanio del soporte (TiO<sub>2</sub>) [21]. Mientras que la banda a 2106 cm<sup>-1</sup> es atribuida al CO adsorbido en la superficie de átomos de Au<sup>0</sup> de baja coordinación [22, 23]. Bajo el mismo flujo de CO a temperatura ambiente esta banda permanece pero aparece un hombro a 2069 cm<sup>-1</sup> el cual continúa incrementando en intensidad hasta llegar al equilibrio (35 minutos), y formarse una banda como tal,

para posteriormente formar un hombro a  $2009\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $2069\text{ cm}^{-1}$  hace referencia a los grupos carbonilos unidos a oro cargado negativamente ( $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ ) [23, 24, 25], resultado de la creación de nuevos sitios de adsorción debido a la reconstrucción de las nanopartículas de oro bajo flujo de CO [26]. El hombro formado a  $2009\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la adsorción de CO sobre los sitios de hierro superficiales, pues esta banda no está presente en el catalizador de referencia Au/TiO<sub>2</sub> tratado bajo las mismas condiciones. Por lo tanto, la alta actividad del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1, depende fuertemente de la participación del Fe durante la quimisorción de CO.



**Figura 3.10.** Espectros DRIFTS de Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1 con tratamiento térmico *in situ* a 400 °C con flujo de aire, durante la adsorción de CO a temperatura ambiente, 25 °C.

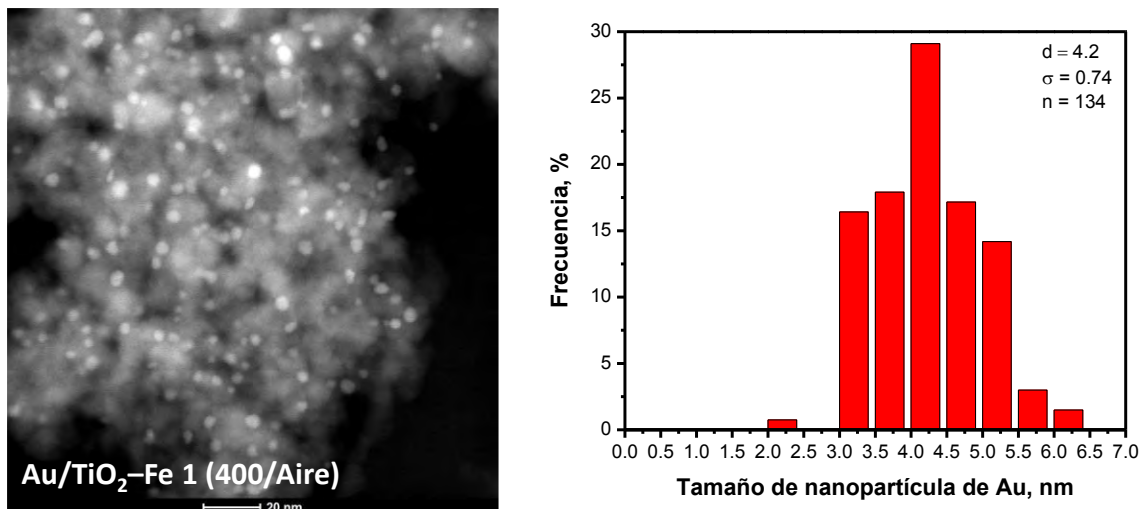
La siguiente etapa del experimento consistió en llevar a cabo la desorción física del CO de la superficie del catalizador mediante el incremento en la temperatura desde 50 hasta 400 °C. En la Figura 3.11 se observa este proceso, el cambio más significativo es que la banda que se ubica a  $2066\text{ cm}^{-1}$  empieza a disminuir en intensidad conforme se aumenta la temperatura y se desplaza hacia números de onda menores. Este corrimiento hacia el rojo es atribuido a una disminución en la interacción dipolo-dipolo debido al decremento de la cobertura de CO sobre las partículas de oro cuando la temperatura incrementa [26].



**Figura 3.11.** Espectros DRIFTS de Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1 con tratamiento térmico *in situ* a 400 °C con flujo de aire, durante la desorción de CO con incremento en la temperatura, 50 a 400 °C.

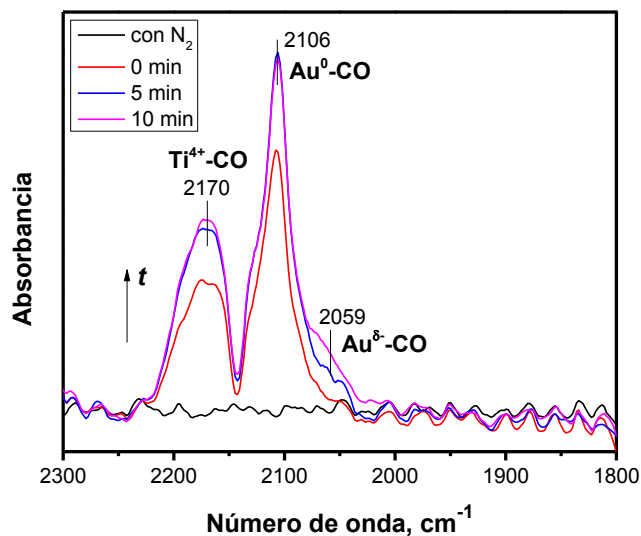
Posterior a la evaluación de los catalizadores mediante espectroscopia DRIFTS, el catalizador fue recuperado para su análisis mediante microscopía electrónica de transmisión, la imagen STEM-HAADF e histograma se muestran en la Figura 3.12. En comparación con el catalizador que no estuvo expuesto a flujo de CO y variaciones en la temperatura, se observa un incremento en tamaño de las nanopartículas de oro de 3.8 a 4.2 nm, este aumento es debido a los procesos de adsorción - desorción de CO al que estuvo expuesto el catalizador. Por lo tanto, este resultado puede escalarse a la desactivación que mostró el catalizador durante la prueba de estabilidad por periodo de 24 horas.





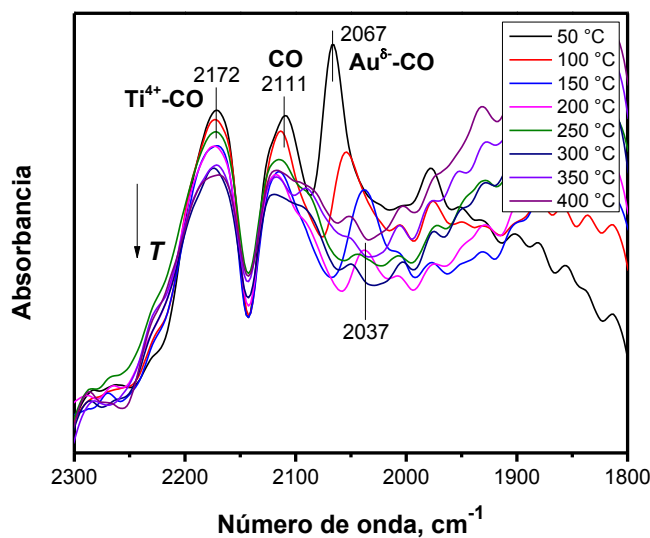
**Figura 3.12.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1 después del experimento DRIFTS.

A manera de comparación, se realizó el mismo estudio de espectroscopia DRIFTS para el catalizador de referencia Au/TiO<sub>2</sub>. Durante la adsorción de CO, se corroboró la importante participación del Fe durante este proceso, pues la banda que ocurre a 2059 cm<sup>-1</sup> equivalente a Au<sup>δ</sup>-CO presenta mayor intensidad respecto al Au/TiO<sub>2</sub>, corroborando así una constante reducción del oro por efecto del hierro superficial, ver Figura 3.13. Adicionalmente, la banda que ocurre a 2009 cm<sup>-1</sup> para el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1, no aparece, corroborando que esta banda es debida a la vibración molecular del CO sobre el hierro superficial.



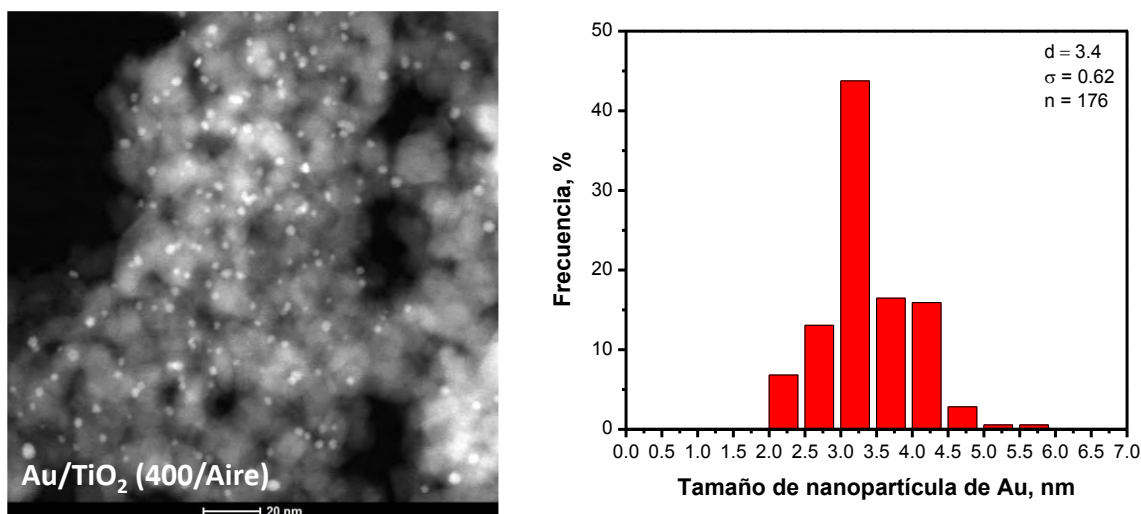
**Figura 3.13.** Espectros DRIFTS de Au/TiO<sub>2</sub> con tratamiento térmico *in situ* a 400 °C con flujo de aire, durante la adsorción de CO a temperatura ambiente, 25 °C.

En los espectros de la Figura 3.14, solamente se corrobora el proceso de desorción de CO por efecto de la temperatura, este proceso se ve clarificado durante la disminución de intensidad de la banda que ocurre a 2067 cm<sup>-1</sup> y desplazamiento hacia números de onda menores.



**Figura 3.14.** Espectros DRIFTS de Au/TiO<sub>2</sub> con tratamiento térmico *in situ* a 400 °C con flujo de aire, durante la desorción de CO con incremento en la temperatura 50 a 400 °C.

De igual manera, el catalizador fue analizado mediante microscopía electrónica de transmisión posterior al experimento DRIFTS, las nanopartículas sufren también un crecimiento de 2.3 a 3.4 nm. Es muy probable que la baja actividad de este catalizador sea debida a la inestabilidad de las nanopartículas durante la reacción, por lo tanto, se puede concluir que el hierro actúa como agente sinérgico-estabilizante de las AuNPs, es por ello que se alcanzan conversiones de CO mayores respecto al catalizador de referencia, ver Figura 3.15. Finalmente, esta evolución de las AuNPs se puede escalar a la desactivación mostrada durante la prueba de estabilidad. Por lo tanto, este resultado puede escalarse a la desactivación que mostró el catalizador durante la prueba de estabilidad.



**Figura 3.15.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs del catalizador Au/TiO<sub>2</sub> después del experimento DRIFTS.

## 3.2. Sistema Au/TiO<sub>2</sub>-Ni

### 3.2.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni

Mediante difracción de rayos X, se identificó la estructura y las fases cristalinas de los catalizadores. Los difractogramas se muestran en la Figura 3.16 y todos los materiales presentan la fase cristalina anatasa (JCPDS 04-002-2678), adicionalmente, la P25 muestra la fase cristalina rutilo (JCPDS 70-7347) y el catalizador con contenido de níquel del 5 % presenta la estructura titanato de níquel (JCPDS 04-012-0745). Es importante mencionar que picos atribuidos a níquel metálico u otros óxidos de níquel no fueron detectados. De acuerdo con las cartas cristalográficas previamente mencionadas, la anatasa muestra una estructura tetragonal y el titanato de níquel romboedral, esta información es importante mencionar ya que ambas fases pueden coexistir [27].

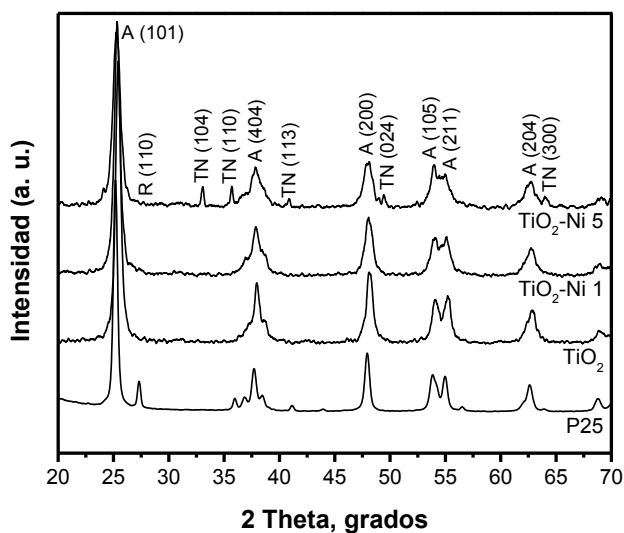


Figura 3.16. Difractogramas de rayos X de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-Ni.

El tamaño de cristalito fue calculado por la ecuación de Scherrer [28] y se muestra en la Tabla 3.2. Se observa una tendencia de disminución del tamaño de cristalito conforme se incrementa la concentración de níquel, por lo tanto, los iones níquel comienzan a segregarse en la superficie del TiO<sub>2</sub> y cristaliza como NiTiO<sub>3</sub>. Teniendo a su vez el níquel un efecto de retardo en el tamaño de cristalito [29].

Tabla 3.2. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-Ni.

	Tamaño de cristalito (nm)	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Au/P25	19.7	51.3
Au/TiO <sub>2</sub>	16.3	72.7
Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 1	13.9	79.0
Au/TiO <sub>2</sub> -Ni 5	10.9	76.3

En la Figura 3.17a se muestran los espectros de todos los catalizadores obtenidos mediante espectroscopia Raman en donde se han etiquetado los modos vibracionales correspondientes a la fase cristalina anatasa ( $E_g - 144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g - 197 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g} - 400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g} + B_{1g} - 515 \text{ cm}^{-1}$  y  $E_g - 640 \text{ cm}^{-1}$ ) [30, 31] y los modos vibracionales correspondientes al titanato de níquel. De acuerdo con la Figura 3.17b se puede asumir que un dopaje sustitucional está ocurriendo, ya que a través del ancho medio se observa un desplazamiento hacia el rojo entre los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 5 de  $2.0 \text{ cm}^{-1}$  en el modo vibracional  $E_g$  a  $144 \text{ cm}^{-1}$  (principal) el cual está asociado con las vibraciones de flexión de O-Ti-O. Este desplazamiento es significativo debido a la resolución espectral del equipo de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , este desplazamiento además sugiere un acortamiento y/o rigidez del enlace Ti-O de este modo vibracional debido al incremento de vacancias producidas por el oxígeno superficial, atribuidas a la incorporación de agente dopante el cual reduce la proporción O/Ti [32, 33, 34].

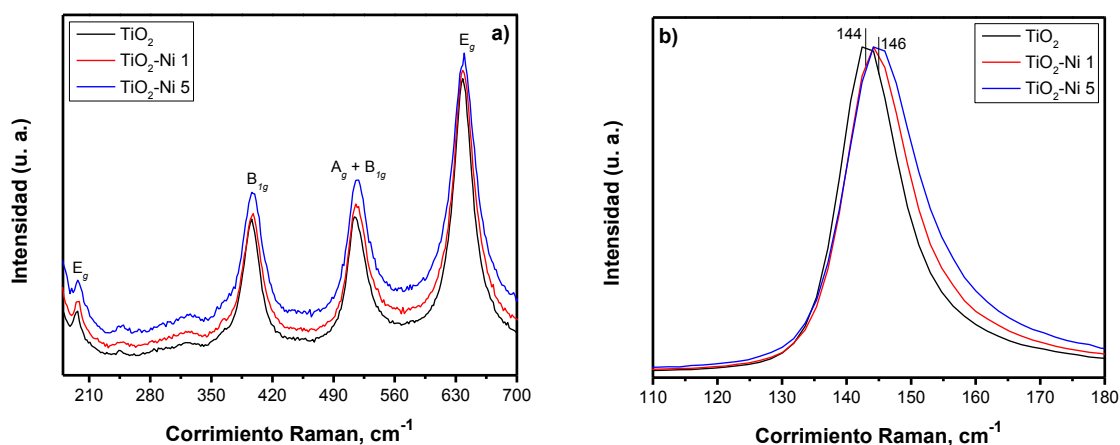
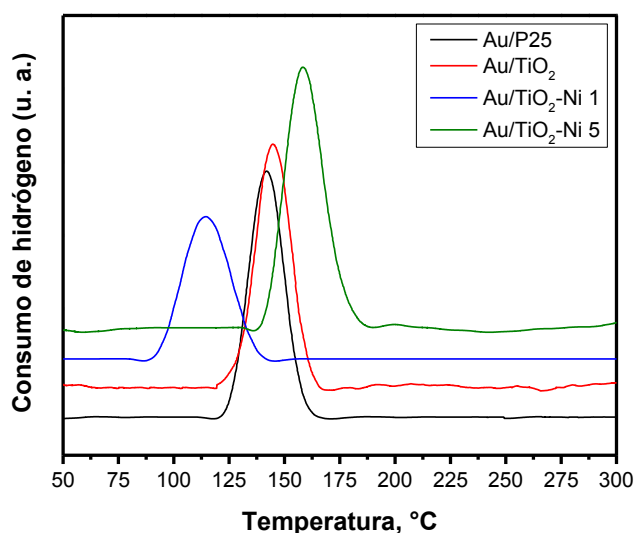


Figura 3.17. a) Modos vibracionales Raman y b) Corrimiento Raman del modo vibracional  $E_g$  de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-Ni.

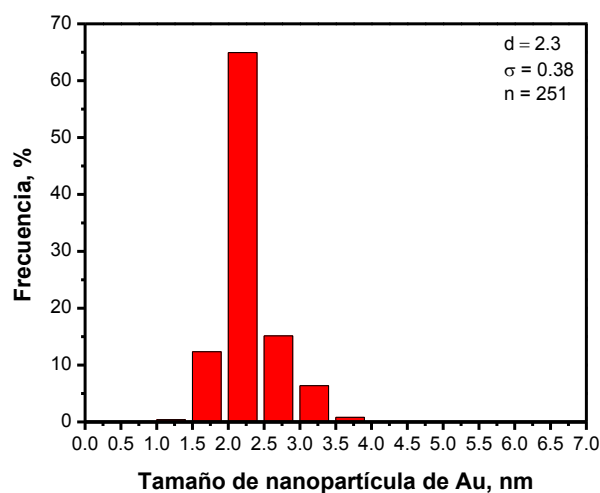
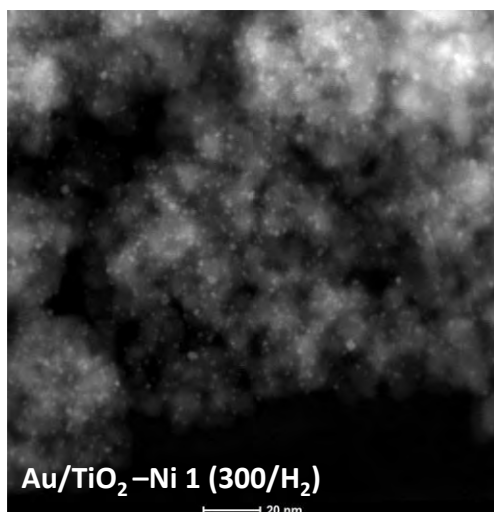
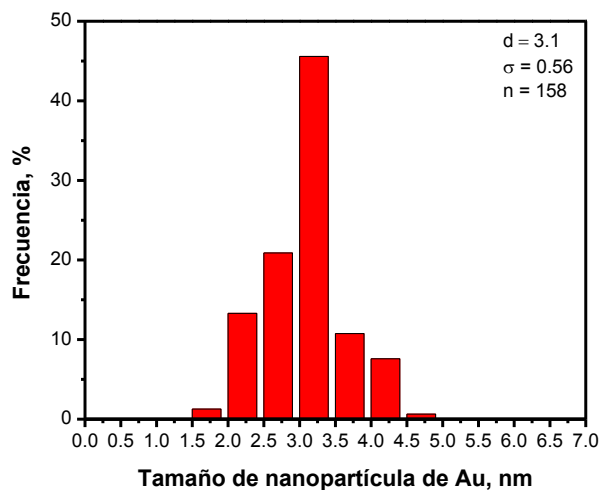
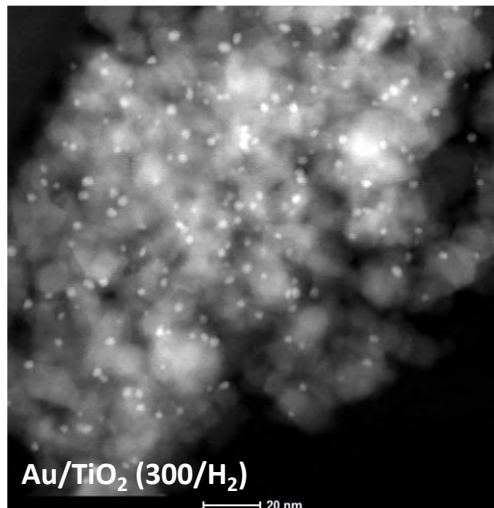
Los perfiles TPR se muestran en la Figura 3.18. Esta técnica de reducción programada se utilizó para elucidar el estado de oxidación de las AuNPs y del soporte de los catalizadores secos obtenidos después de la DPU. De acuerdo con la literatura, se ha observado que los materiales Au/TiO<sub>2</sub> preparados por este método, el oro se encuentra en su forma oxidada Au<sup>3+</sup> derivado del precursor HAuCl<sub>4</sub> [35], en la Figura 3.18 se presenta un pico de reducción que inicia en 88 °C y termina en 189 °C, el cual está relacionado con la reducción de las especies Au<sup>3+</sup> a Au<sup>0</sup> [36]. Dependiendo del soporte, esta temperatura puede variar, por ejemplo, el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 muestra la temperatura más baja de reducción, con un máximo en 114 °C, esto indica que el catalizador necesita una energía menor para llevar a cabo la reducción de las especies Au<sup>3+</sup>. Por otro lado, el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 5 presenta la mayor temperatura de reducción indicando una mayor interacción con el soporte.

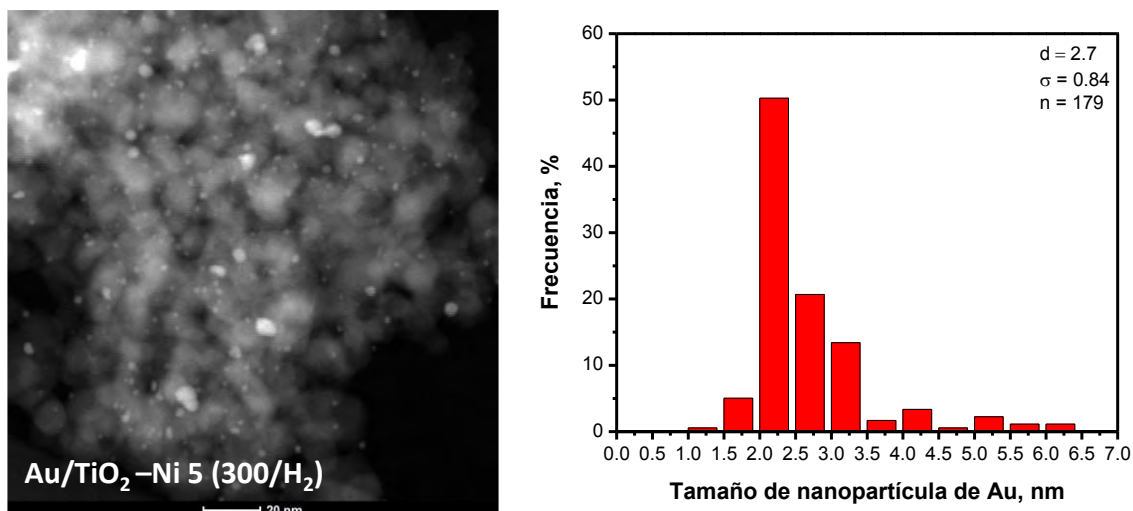


**Figura 3.18.** Termogramas de la reducción a temperatura programada de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni.

Los catalizadores fueron analizados mediante microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF, cabe mencionar que estos catalizadores fueron tratados térmicamente *in situ* a 300 °C bajo atmósfera de H<sub>2</sub>. Las imágenes se muestran en la Figura 3.19, los puntos brillantes en cada imagen corresponden

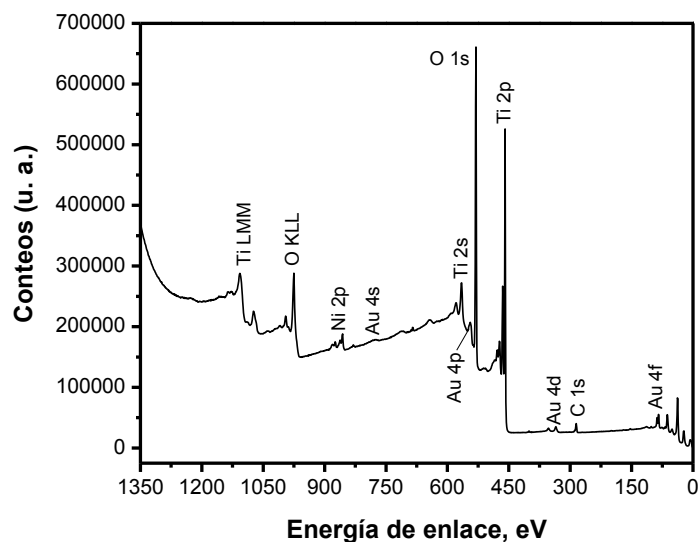
a las nanopartículas de oro. En todos los catalizadores se observa una distribución homogénea de estas nanopartículas tanto en tamaño como en distribución espacial. Con ayuda del conteo de las nanopartículas se realizó el histograma de frecuencias y se determinaron los tamaños promedio de nanopartícula, sin embargo, no se observa ninguna tendencia. Por ejemplo, comparando el Au/TiO<sub>2</sub> contra el Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 se ve una disminución importante en el tamaño de 3.1 a 2.3 nm. Mientras que para el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 5 se tiene un tamaño promedio de 2.7 nm. Por lo tanto, la incorporación de níquel y el tratamiento térmico bajo atmósfera de H<sub>2</sub> tienen el efecto de reducir el tamaño de las nanopartículas de oro.





**Figura 3.19.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni.

Con el fin de analizar la composición química superficial de los catalizadores preparados, se realizaron mediciones mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la Figura 3.20 se muestra el espectro XPS del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 5 en un rango de 0 a 1350 eV, donde se distingue al níquel, oro, titanio y oxígeno, característicos del catalizador.



**Figura 3.20.** Análisis XPS Al K $\alpha$ , espectro fotoelectrónico del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 5 (300 °C/H<sub>2</sub>).



En la Figura 3.21 se muestran los espectros XPS de los elementos que componen el catalizador. En la Figura 3.21a se muestra el oxígeno con una energía de enlace característica de 530.46 eV, correspondiente a su orbital 1s. La deconvolución de esta banda resulta en la formación de dos bandas, una asociada a la presencia de grupos OH<sup>-</sup> superficiales, la cual tiene un máximo en 531.32 eV, y la segunda característica del ion O<sup>2-</sup>, con un máximo localizado en 530.45 eV, característico del TiO<sub>2</sub> [37].

Posteriormente, en la Figura 3.21b se presenta el espectro del titanio con energías de enlace de 464.87 y 459.11 eV, correspondientes al desdoblamiento fotoelectrónico de los orbitales 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub>, respectivamente, valores que están de acuerdo con la literatura, referente al TiO<sub>2</sub> [15]. La deconvolución de estos datos revela la presencia de Ti<sup>4+</sup>, el cual está asociado al TiO<sub>2</sub>, además de Ti<sup>3+</sup>, referente a las vacancias de oxígeno generadas y a la incorporación del níquel dentro de la red del TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.21c se muestra el espectro referente al oro, en el cual se muestra el desdoblamiento de los orbitales 4f<sub>5/2</sub> y 4f<sub>7/2</sub> con energías de enlace de 87.74 y 84.06 eV, respectivamente. La deconvolución de este espectro origina cuatro bandas con máximos ubicados a 93.76 eV (Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 87.58 eV (Au<sup>0</sup>), 86.99 eV (Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y 83.99 eV (Au<sup>0</sup>). La obtención de estas bandas hace mención a que el catalizador se encuentra principalmente reducido (Au<sup>0</sup>) con una pequeña fracción de óxido áurico (Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que se encuentra en la interface Au-TiO<sub>2</sub> [38,39,17, 18].

El níquel tiene energías de enlace correspondientes al desdoblamiento de los orbitales 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub> de 873.90 y 856.26 eV, respectivamente. La separación de estos orbitales de 17.64 eV indican la presencia de Ni<sup>2+</sup> referente a la formación de NiTiO<sub>3</sub> [40, 41]. En la Figura 3.21d se muestra la deconvolución del orbital 2p<sub>3/2</sub> del níquel, en este ajuste sobresalen tres bandas ubicadas en 867.77, 862.50 y 856.56 eV, correspondientes a un satélite no estequiométrico de NiO (Ni<sup>3+</sup>), al ajuste de óxido de níquel superficial (NiO) y a níquel con un estado de oxidación de 3 (Ni<sup>3+</sup>), respectivamente [42].

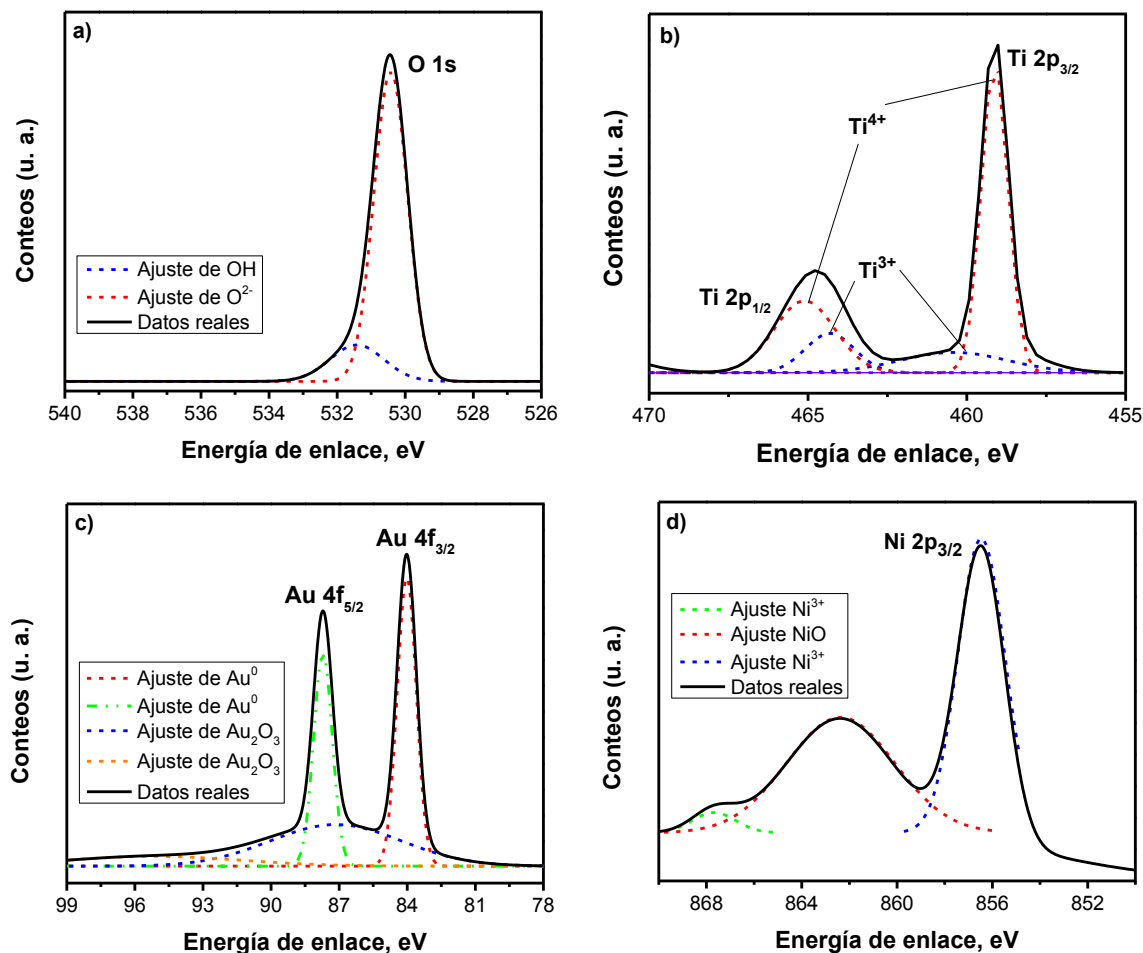


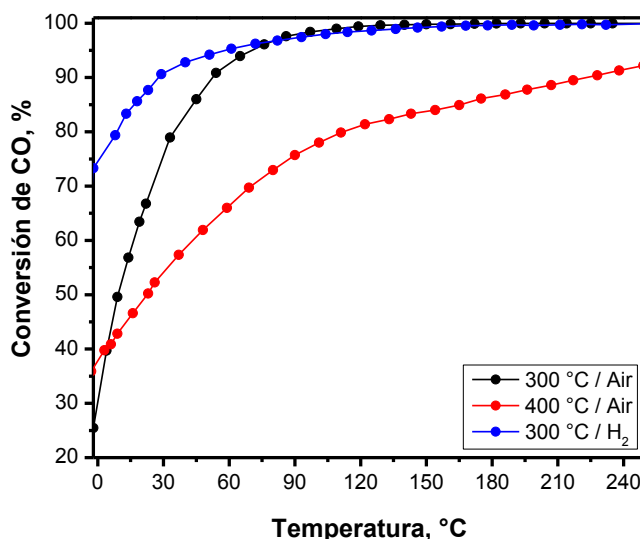
Figura 3.21. Espectros XPS deconvolucionados del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 5 (300 °C / H<sub>2</sub>) de: a) O 1s, b) Ti 2p, c) Au 4f, d) Ni 2p<sub>3/2</sub>.

## 3.2.2. Reacción de oxidación de CO

### 3.2.2.1. Optimización del tratamiento térmico *in situ*

El primer paso consistió en la optimización de las condiciones del tratamiento térmico *in situ* utilizando el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1, ver Figura 3.22. De acuerdo con esta gráfica, se observa que con un tratamiento a 300 °C bajo atmósfera de H<sub>2</sub> tiene una conversión de CO del 75 % a 0 °C. Bajo atmósfera de aire se observa una desactivación, pues a una temperatura de 300 °C muestra una conversión apenas del 25 % y del 35 % a una temperatura de 400 °C. La evaluación a 200 °C no fue

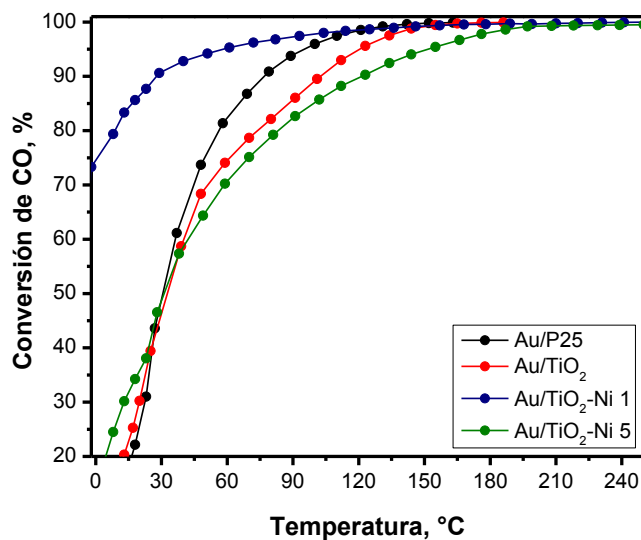
realizada porque ya se ha observado que a bajas temperaturas estos mismos catalizadores sufren desactivación [43].



**Figura 3.22.** Optimización de las condiciones de tratamiento térmico *in situ* durante la reacción de oxidación de CO utilizando el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1.

### 3.2.2.2. Efecto del contenido de níquel

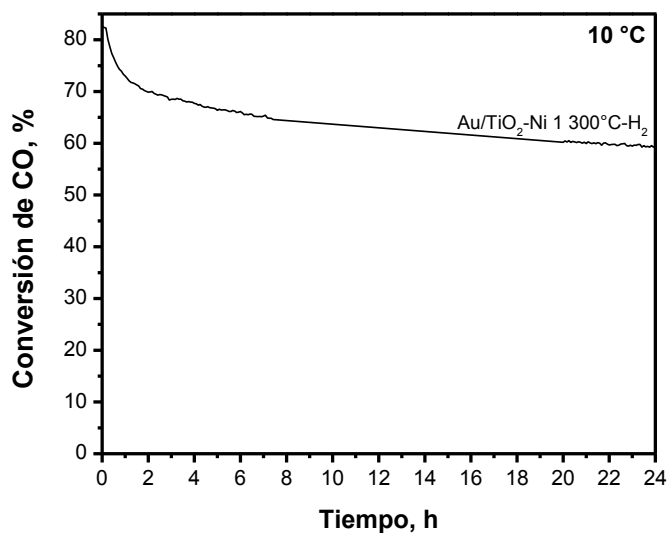
Con base a la optimización realizada en el punto anterior, se procedió a evaluar el resto de los catalizadores utilizando las condiciones de tratamiento térmico *in situ* de 300 °C bajo atmósfera de H<sub>2</sub>. En la Figura 3.23 se observa dicho comportamiento, el catalizador que mostró la mayor conversión a menor temperatura fue el Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1, del 75% a 0°C, mientras que el resto de los catalizadores mostraron conversiones muy similares de alrededor del 50% pero a 30 °C, siendo el catalizador menos activo aquel que tiene un contenido de níquel del 5%, donde se atribuye la formación de titanato de níquel como un efecto negativo durante la reacción de oxidación de CO.



**Figura 3.23.** Catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni tratados térmicamente a 300 °C con flujo de H<sub>2</sub> durante la reacción de oxidación de CO.

### 3.2.2.3. Pruebas de desactivación

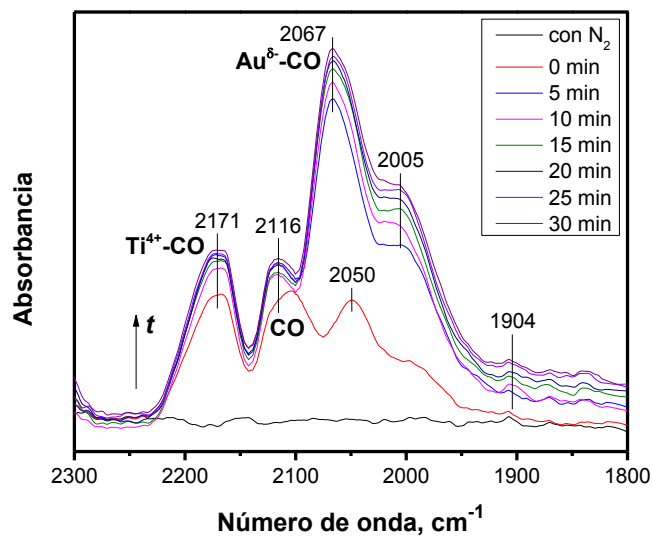
Con base en el catalizador más activo, se procedió a realizar la prueba de desactivación para corroborar la estabilidad de dicho catalizador. Este catalizador fue evaluado a una temperatura de 10 °C, sin embargo, no pudo ser comparado contra sus respectivas referencias pues a esta temperatura no presentan conversión de CO. En cuanto a la estabilidad, este catalizador mostró una desactivación del 20% después de 24 horas continuas de reacción, resultando ser más estable que los catalizadores de hierro previamente estudiados, ver Figura 3.24.



**Figura 3.24.** Prueba de desactivación a 10 °C del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 tratado térmicamente a 300 °C con flujo de H<sub>2</sub>.

#### 3.2.2.4. Caracterización superficial *in situ*, espectroscopia DRIFTS

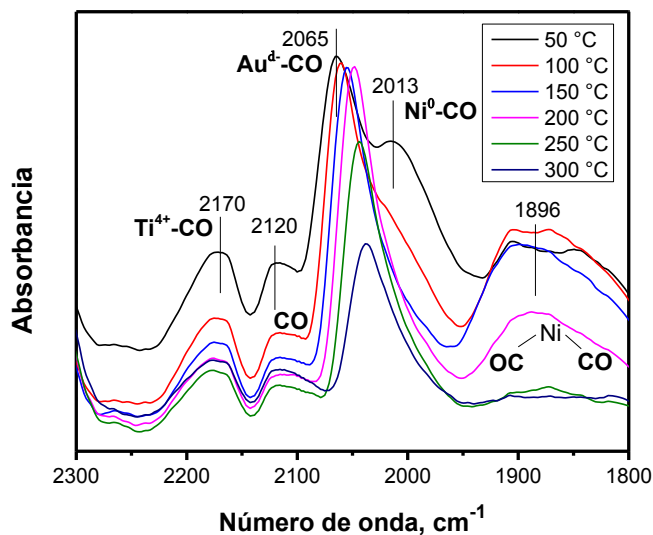
Para entender la química superficial de los catalizadores se realizó espectroscopia DRIFTS, en la Figura 3.25 se muestra el comportamiento del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 durante la adsorción de CO a temperatura ambiente hasta un tiempo de equilibrio. La banda al tiempo cero, 2107 cm<sup>-1</sup> que se desplaza hasta 2116 cm<sup>-1</sup> en función del tiempo corresponde al CO molecular adsorbido en el Ti de la superficie del TiO<sub>2</sub> [44, 45]. Además se observa un incremento importante en la intensidad de la banda que ocurre a 2067 cm<sup>-1</sup> (entre 0 y 30 minutos) el cual es debido a una constante reducción del Au<sup>0</sup> a Au<sup>δ-</sup> y al hecho de que la intensidad de la absorción del CO sobre Au<sup>δ-</sup> es mayor que Au<sup>0</sup> [46, 47]. A partir de esta banda, inicia la aparición de un hombro a 2005 cm<sup>-1</sup> resultado de la creación de nuevos sitios de adsorción debido a la reconstrucción de las nanopartículas de oro bajo flujo de CO [48].



**Figura 3.25.** Espectros DRIFTS de Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 con tratamiento térmico *in situ* a 300 °C con flujo de H<sub>2</sub>, durante la adsorción de CO a temperatura ambiente, 25 °C.

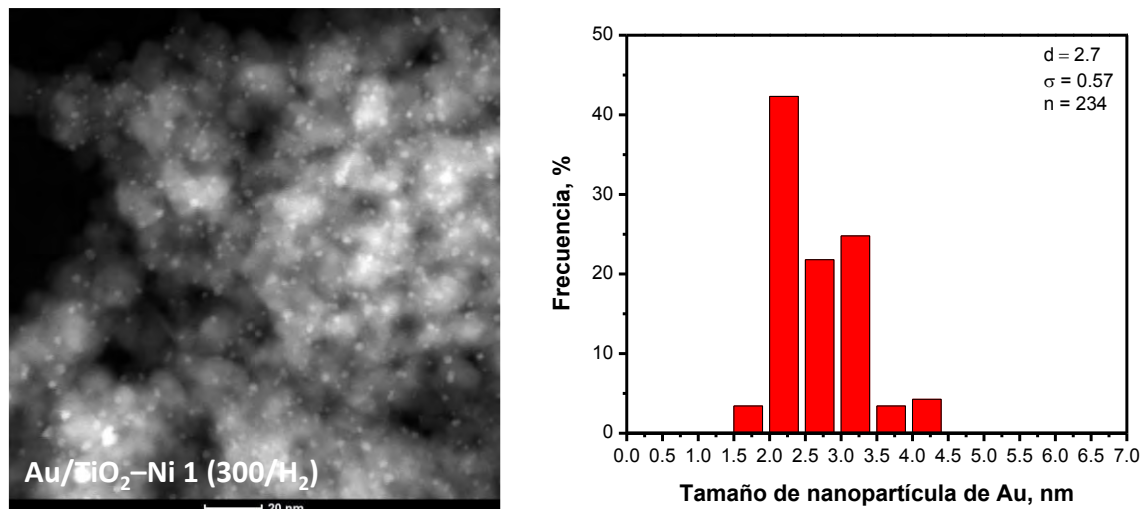
La siguiente etapa del experimento consistió en la desorción de CO con incremento en la temperatura, en la Figura 3.26 se observa dicho comportamiento. Las bandas señaladas a 2170 y 2120 cm<sup>-1</sup> corresponden al CO adsorbido por el Ti del TiO<sub>2</sub> y al CO molecular presente en la reacción no adsorbido, respectivamente. La banda a 2065 cm<sup>-1</sup> que ligeramente se desplaza hacia números de onda menores corresponde a la desorción de CO de la especie Au<sup>δ-</sup>-CO, este desplazamiento se debe a la disminución de la interacción dipolo – dipolo debido al decremento de la cobertura de CO sobre las partículas de oro cuando la temperatura incrementa [48]. Sin embargo, a 300 °C aparece una banda a 2013 cm<sup>-1</sup>, esta banda se asigna a la adsorción lineal de CO sobre níquel metálico [49, 50], sugiriendo que hay cristales de níquel que crecen en la superficie del TiO<sub>2</sub> a altas temperaturas de reacción (300 °C).

Otro cambio significativo ocurre con la formación de una banda a 1896 cm<sup>-1</sup> a las temperaturas entre 50 y 200 °C, esta banda está asociada a los carbonilos puenteados sobre los sitios catiónicos, es decir Ni<sup>2+</sup>-(CO)<sub>2</sub> [36,51]. Sin embargo, a temperaturas superiores de 250 °C esta banda desaparece debido al proceso físico de desorción.



**Figura 3.26.** Espectros DRIFTS de Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 con tratamiento térmico *in situ* a 300 °C con flujo de H<sub>2</sub>, durante la desorción de CO con incremento de temperatura de 50 a 300 °C.

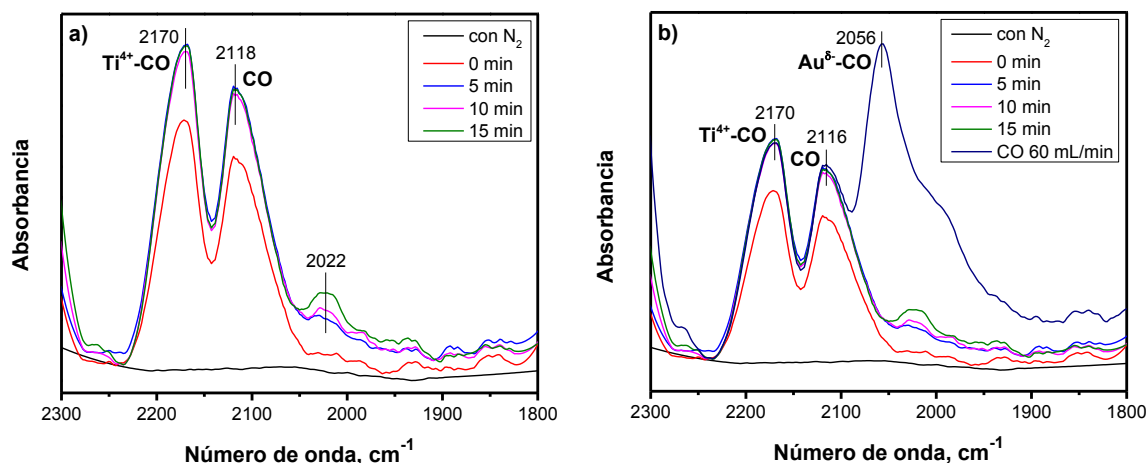
El catalizador fue analizado mediante microscopía electrónica de transmisión, posterior al experimento DRIFTS con la finalidad de corroborar la evolución del catalizador causado por la adsorción-desorción de CO y constantes cambios de temperatura. En la Figura 3.27 se observa la imagen STEM-HAADF y aparentemente no hay cambio en el catalizador, sin embargo, cuando se realiza el conteo de nanopartículas de oro y se hace el respectivo histograma de frecuencias se encuentra que el tamaño promedio ha incrementado de 2.3 a 2.7 nm, motivo por el cual, el catalizador sufre una ligera desactivación debido a la disminución de los sitios activos del oro.



**Figura 3.27.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 después del experimento DRIFTS.

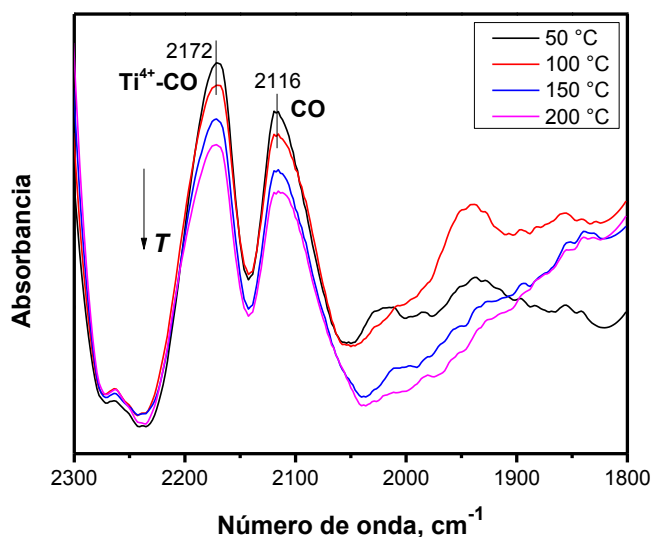
Para efectos comparativos se midieron los espectros DRIFTS del catalizador de referencia Au/TiO<sub>2</sub>, tratado a las mismas condiciones de tratamiento térmico *in situ*. En la Figura 3.28 se muestra la adsorción de CO hasta el tiempo de equilibrio, la Figura 28a equivale a la incorporación de CO a un flujo normal de 40 mL/min. A partir de estos datos se observan las bandas características (2170, 2118 y 2022 cm<sup>-1</sup>) referentes a la adsorción de CO por parte del TiO<sub>2</sub> y Au formando la especie Au<sup>δ-</sup>-CO y la formación de nuevos sitios de adsorción a 2022 cm<sup>-1</sup>. El aumento de flujo a 60 mL/min se hizo para corroborar que la formación de la banda a 2022 cm<sup>-1</sup> era debida a la acumulación de CO, en la Figura 3.28b se comprobó dicha información con la aparición de la banda a 2056 cm<sup>-1</sup> debido a la saturación de CO en el catalizador.





**Figura 3.28.** Espectros DRIFTS de Au/TiO<sub>2</sub> con tratamiento térmico *in situ* a 300 °C con flujo de H<sub>2</sub>, durante la adsorción de CO a temperatura ambiente, 25 °C con flujo de a) 40 mL/min y b) 60 mL/min.

Por lo tanto, durante el proceso de desorción con incremento de temperatura, solamente se percibe una disminución en intensidad de las bandas de 2172 y 2116 cm<sup>-1</sup> debido al proceso físico de desorción de la molécula de CO del catalizador, ver Figura 3.29.



**Figura 3.29.** Espectros DRIFTS de Au/TiO<sub>2</sub> con tratamiento térmico *in situ* a 300 °C con flujo de H<sub>2</sub>, durante la desorción de CO con incremento en la temperatura, 50 a 400 °C.

### 3.3. Resumen

A manera de resumen de este capítulo, en la Figura 3.30 se muestra una representación esquemática (caricatura) donde se enfatiza la participación del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe. En esta caricatura se muestra la adsorción del monóxido de carbono sobre los sitios de baja coordinación (vértices) de la nanopartícula de oro o incluso sobre el soporte, con una fuerte interacción del agente dopante (que puede ser níquel o hierro). Adicionalmente, el oxígeno puede ser quimisorbido sobre la AuNP o bien activado por el soporte, el cual se caracteriza por ser reducible. Estos procesos de quimisorción son los responsables de la oxidación del monóxido de carbono hacia dióxido de carbono, lo cual resulta en una alternativa viable para los mofles de los convertidores catalíticos.

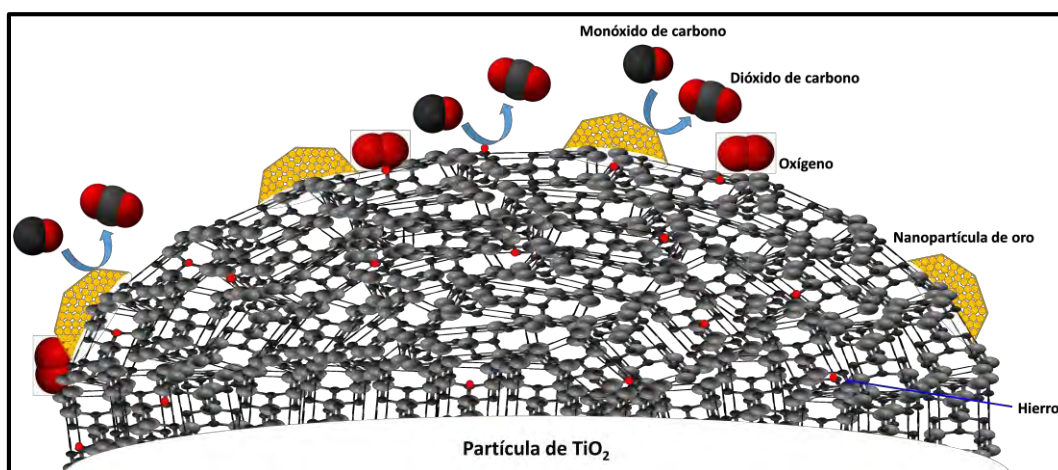


Figura 3.30. Caricatura del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Fe durante la reacción de oxidación de CO.

En la Tabla 3.3, se ilustran las temperaturas medias de reacción (conversión de CO del 50%) que se encontraron en la literatura para catalizadores basados en TiO<sub>2</sub> y preparados únicamente por el método de depósito – precipitación, asimismo se incluyen las temperaturas de los catalizadores con mayor desempeño de este trabajo doctoral. En casi todos los casos las concentraciones nominales de oro se encuentran alrededor del 2% y los tamaños promedio de AuNP entre 2 y 3 nm. Por ello, estos catalizadores fueron seleccionados para fines comparativos.

En esta tabla destacan temperaturas menores a los  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  o incluso superiores a los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por lo tanto, los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 y Au/TiO<sub>2</sub>-Fe 1, tienen un alto desempeño de acuerdo con los valores comparados con la literatura, a condiciones similares de reacción.

**Tabla 3.3.** Reacción de oxidación de CO, comparación con la literatura.

Catalizador	T <sub>1/2</sub> * (°C)	Tamaño de nanopartícula (nm)	Referencia
1.8Au/TiO <sub>2</sub>	-20	2.7	52
2.3 Au/TiO <sub>2</sub>	-38	2.5	52
2.0 Au/TiO <sub>2</sub>	-36	1.7	53
0.7 Au/TiO <sub>2</sub>	9	3.1	54
1.8 Au/TiO <sub>2</sub>	-20	2.7	54
<b>2.0 Au/TiO<sub>2</sub>-Ni</b>	<b>-5</b>	<b>2.3</b>	<b>Este trabajo</b>
1.0 Au/TiO <sub>2</sub>	120	8.8	55
<b>2.0 Au/TiO<sub>2</sub>-Fe</b>	<b>3</b>	<b>3.2</b>	<b>Este trabajo</b>

\*T<sub>1/2</sub>, Temperatura a la cual ocurre una conversión de CO del 50 %.

### 3.4. Conclusiones

- El método sol-gel permite la preparación de soportes  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  con vacancias de oxígeno que contribuyen durante la activación del oxígeno para llevar a cabo la oxidación de CO, necesarios para una alta actividad catalítica. Estas vacancias de oxígeno se corroboraron mediante las técnicas espectroscópicas XPS y Raman.
- La técnica de depósito-precipitación con urea (DPU) garantiza una dispersión homogénea de nanopartículas de oro en la superficie de los soportes, con tamaños promedio de 3 nm. Además, el tratamiento térmico garantiza la formación de nanopartículas de oro reducidas  $\text{Au}^0$  aptas para la quimisorción de CO.
- Los catalizadores  $\text{Au/TiO}_2\text{-Fe}$  y  $\text{Au/TiO}_2\text{-Ni}$  presentan un efecto sinérgico durante la reacción de oxidación de CO. La formación de los materiales dopados incrementa la conversión de CO hasta en un 35% respecto a la referencia  $\text{Au/TiO}_2$ . Mediante espectroscopia DRIFTS se corroboró la participación del Fe y Ni durante la adsorción de CO, con la formación de las bandas 2009 y 1896  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.
- Los dos tipos de catalizadores estudiados presentan estabilidad notable al menos durante 24 horas de reacción. Mostrando una desactivación total del 28 y 20% para  $\text{Au/TiO}_2\text{-Fe}$  y  $\text{Au/TiO}_2\text{-Ni}$ , respectivamente. Mientras que los catalizadores  $\text{Au/TiO}_2$  presentan una desactivación del 20%.
- Adicionalmente, mediante espectroscopia DRIFTS se corroboraron las especies de oro formadas durante la reacción, es decir la formación de  $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ , y en particular la formación de la especie puenteada  $\text{Ni}-(\text{CO})_2$ , lo cual corrobora la colaboración del agente dopante durante la adsorción de CO.

## Referencias bibliográficas

- 
- [1] S.M. Gupta, M. Tripathi. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* 56 (2011) 1639-1657.
  - [2] D.P. Macwan, P. N. Dave, S. Chaturvedi. A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications. *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 3669 – 3686.
  - [3] F.C. Gennari, D.M. Pasquevich. Kinetics of the anatase-rutile transformation in TiO<sub>2</sub> in the presence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1571 – 1578.
  - [4] P. I. Gouma, M. J. Mills. Anatase-to-rutile transformation in titania powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 619 – 622.
  - [5] Y. Hu, H.-L. Tsai, C.-L. Huang, Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 691 – 696.
  - [6] J.A. Wang, R. Limas-Ballesteros, T. López, A. Moreno, R. Gómez, O. Novaro, X. Bokhimi. Quantitative determination of titanium lattice defects and solid-state reaction mechanism in iron-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 9692 – 9698.
  - [7] S. Bzdon, J. Góralski, W. Maniukiewicz, J. Perkowski, J. Rogowski, M. Szadkowska-Nicze. Radiation-induced synthesis of Fe-doped TiO<sub>2</sub>: Characterization and catalytic properties. *Rad. Phys. Chem.* 81 (2012) 322-330.
  - [8] G.A. Tompsett, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.B. Metson, K.A. Rodgers, J.M. Seakins. The Raman spectrum of brookite, TiO<sub>2</sub> (Pbca, Z = 8). *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 57 – 62.
  - [9] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki. Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>. *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321 – 324.
  - [10] V. Swamy, B.C. Muddle, Q. Dai. Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 163118 – 163118 – 3.
  - [11] B. Xin, Z. Ren, P. Wang, J. Liu, L. Jing, H. Fu. Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe<sup>3+</sup> - TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4390 – 4395.
  - [12] A. P. Singh, S. Kumari, R. Shrivastav, S. Dass, V. R. Satsangi. Iron doped nanostructured TiO<sub>2</sub> for photoelectrochemical generation of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 5363 – 5368.
  - [13] F-W Chang, T-C Ou, L. S. Roselin, W-S Chen, S-C Lai, H-M Wu. Production of hydrogen by partial oxidation of metanol over bimetallic Au-Cu/TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Mol. Catal. A.* 313 (2009) 55 – 64.
  - [14] B. Erdem, R. A. Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser. XPS and FTIR characterization of TiO<sub>2</sub> particles used in polymer encapsulation. *Langmuir.* 17 (2001) 2664 – 2669.
  - [15] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg. Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy. Perkin Elmer Corporation. U. S. A. 1979.
  - [16] J. Xia, N. Masaki, K. Jiang, S. Yanagida. Deposition of a thin film of TiO<sub>x</sub> from a titanium metal target as novel blocking layers at conducting glass/TiO<sub>2</sub> interfaces in ionic liquid mesoscopic TiO<sub>2</sub> dy-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 25222 – 25228.
  - [17] M. P. Casaletto, A. Longo, A. Martorana, A. Prestianni, A. M. Venezia. XPS study of supported gold catalysts: the role of Au<sup>0</sup> and Au<sup>δ+</sup> species as active sites. *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 215 – 218.
  - [18] B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm. Highly active Au/TiO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation: preparation, conditioning and stability. *Catal. Lett.* 89 (2003) 109 – 114.
  - [19] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, D. He. Preparation of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 572 – 579.
  - [20] O. Akhavan, R. Azimirad. Photocatalytic property of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanograins chains coated by TiO<sub>2</sub> nanolayer in visible light irradiation. *Appl. Catal. A.* 369 (2009) 77 – 82.
  - [21] D. J. C. Yates. Infrared studies of the surface hydroxyl groups on titanium dioxide, and of the chemisorption of carbon monoxide and carbon dioxide. *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 746 – 753.
  - [22] M. Mihaylov, H. Knözinger, K. Hadjiivanov, B.C. Gates, *Ind. Eng. Technol.* 79 (2007) 795.
  - [23] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov. Well-defined negatively charged gold carbonyls on Au/SiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 21273 – 21282.
-

- [24] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova. FTIR study of the low-temperature water-gas shift reaction on Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Catal.* 188 (1999) 176 – 185.
- [25] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Mazoli. FTIR study of the electronic effects of CO adsorbed on gold nanoparticles supported on titania. *Surf. Sci.* 454 – 456 (2000) 942 – 946.
- [26] E. Roze, P. Gravejat, E. Quinet, J. L. Rousset, D. Bianchi. Impact of the reconstruction of gold particles on the heats of adsorption of linear CO species adsorbed on the Au sites of a 1% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1037 – 1045.
- [27] K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, K. Takahashi. Sluggish transition between tetragonal and rhombohedral phases of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> prepared by application of electric field. *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 515 – 519.
- [28] P. Scherrer. *Göttinger Nachrichten Gesell.* 2 (1918) 98.
- [29] Y. Chen, X. Zhou, X. Zhao, X. He, X. Gu. Crystallite structure, surface morphology and optical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite thin films by sol-gel method. *Mater. Sci. Eng. B.* 151 (2008) 179 – 186.
- [30] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki. Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>. *J. Raman Spectrosc.*, 7 (1978) 321 – 324.
- [31] G. Busca, G. Ramis, J. M. Gallardo-Amores, V. Sánchez Escribano. FT Raman and FTIR studies of titanias and metatitanate powders. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 90 (1994) 3181 – 3190.
- [32] B. Xin, Z. Ren, P. Wang, J. Liu, L. Jing, H. Fu. Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4390 – 4395.
- [33] J. C. Parker, R. W. Siegel. Raman microprobe study of nanophase TiO<sub>2</sub> and oxidation-induced spectral changes. *J. Mater. Res.* 5 (1990) 1246 – 1252.
- [34] J. Zhu, J. Ren, Y. Huo, Z. Bian, H. Li. Nanocrystalline Fe/TiO<sub>2</sub> visible photocatalyst with a mesoporous structure prepared via a nonhydrolytic sol-gel route. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 18965 – 18969.
- [35] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J. M. Saniger. Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction. *J. Mol. Catal. A.* 278 (2007) 200 – 208.
- [36] A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella. Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au-Cu/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by deposition-precipitation with urea. *Appl. Catal. B.* 140-141 (2013) 363 – 377.
- [37] B. Erdem, R. A. Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser. XPS and FTIR characterization of TiO<sub>2</sub> particles used in polymer encapsulation. *Langmuir.* 17 (2001) 2664 – 2669.
- [38] M. P. Casaletto, A. Longo, A. Martorana, A. Prestianni, A. M. Venezia. XPS study of supported gold catalysts: the role of Au<sup>0</sup> and Au<sup>δ+</sup> species as active sites. *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 215 – 218.
- [39] B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm. Highly active Au/TiO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation: preparation, conditioning and stability. *Catal. Lett.* 89 (2003) 109 – 114.
- [40] G. Yang, W. Chang, W. Yan. Fabrication and characterization of NiTiO<sub>3</sub> nanofibers by sol-gel assisted electrospinning. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 69 (2014) 473 – 479.
- [41] Y. Qu, W. Zhou, Z. Ren, S. Du, X. Meng, G. Tian, K. Pan, G. Wang, H. Fu. Facile preparation of porous NiTiO<sub>3</sub> nanorods with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16471 – 16476.
- [42] P. Salagre, J. L. G. Fierro, F. Medina, J. E. Sueiras. Characterization of nickel species of several γ-alumina supported nickel samples. *J. Mol. Catal. A.* 106 (1996) 125 – 134.
- [43] M. Hinojosa Reyes, V. Rodríguez-González, R. Zanella. Gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>-Ni as catalysts for hydrogen purification via water-gas shift reaction. *RSC Adv.* 4 (2014) 4308 – 4316.
- [44] C. Vignatti, M. S. Avila, C. R. Apesteguía, T. F. Garetto. Catalytic and DRIFTS study of the WGS reaction on Pt-based catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 7302 – 7312.
- [45] D. Liu, G-H Que, Z-X Wang, Z-F Yan. *In situ* FT-IR study of CO and H<sub>2</sub> adsorption on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catal. Today.* 68 (2001) 155 – 160.
- [46] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M. A. Centeno, K. Hadjiivanov. Well-defined negatively charged gold carbonyls on Au/SiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 21273 – 21282.

- 
- [47] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova. FTIR study of the low-temperature water-gas shift reaction on Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Catal.* 188 (1999) 176 – 185.
- [48] E. Roze, P. Gravejat, E. Quinet, J. L. Rousset, D. Bianchi. Impact of the reconstruction of gold particles on the heats of adsorption of linear CO species adsorbed on the Au sites of a 1% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1037 – 1045.
- [49] A. Bandara, S. Dobashi, J. Kubota, K. Onda, A. Wada, K. Domen, C. Hirose, S. S. Kano. Adsorption of CO and NO on NiO(111)/Ni(111) surface studied by infrared-visible sum frequency generation spectroscopy. *Surf Sci.* 387 (1997) 312 – 319.
- [50] J. Miragliotta, R. S. Polizotti, P. Rabinowitz, S. D. Cameron, R. B. Hall. Infrared-visible sum-frequency generation spectra of CO on Ni(100). *Appl. Phys. A.* 51 (1990) 221 – 225.
- [51] K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. *Adv. Catal.* 47 (2002) 307 – 511.
- [52] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO<sub>2</sub> for CO oxidation. *Catal. Lett.* 44 (1997) 83 – 87.
- [53] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta. Chemical vapor deposition of gold on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> for the oxidation of CO and of H<sub>2</sub>. *Catal. Lett.* 51 (1998) 53 – 58.
- [54] M. Haruta. Gold as novel catalyst in the 21 st century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bull.* 37 (2004) 27 – 36.
- [55] K. M. Parida, N. Sahu, A. K. Tripathi, V. S. Kamble. Gold promoted S,N-Doped TiO<sub>2</sub>: An efficient catalyst for CO adsorption and oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4155 – 4160.



# Capítulo 4.

Resultados.

Reacción water – gas shift

---



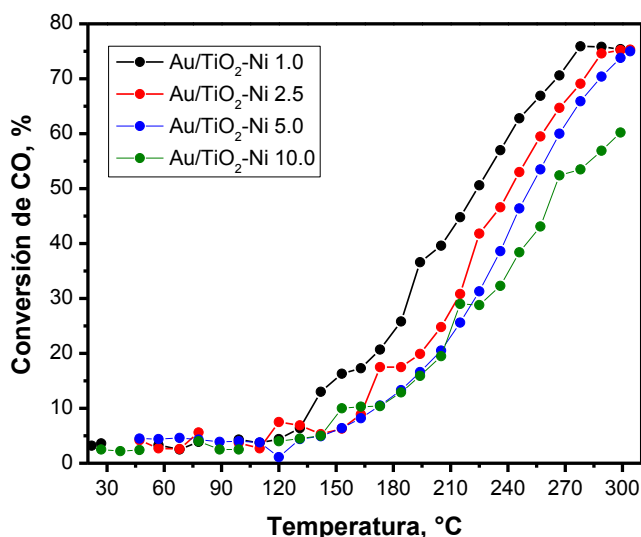
## 4. Resultados y discusión de la reacción water – gas shift

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la reacción *water-gas shift* con el uso de la serie de catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni, discutiendo sobre su actividad catalítica durante la reacción en estudio y la caracterización fisicoquímica respectiva.

### 4.1. Sistema Au/TiO<sub>2</sub>-Ni

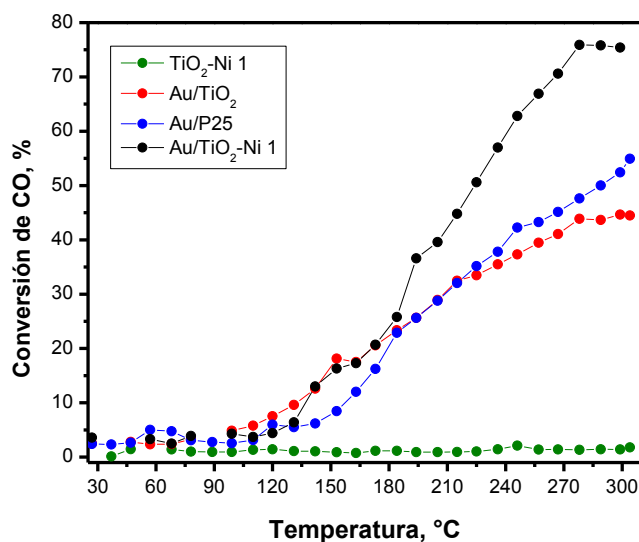
#### 4.1.1. Evaluación catalítica durante la reacción *water-gas shift*

En la Figura 4.1 se muestra la conversión de CO en función de la temperatura de reacción, de 25 a 300 °C, para los catalizadores tratados térmicamente a 300 °C con atmósfera de aire. Para todos los materiales la conversión de CO empieza a partir de 100 °C. De acuerdo con la Figura 4.1, la mayor conversión de CO durante la presentó el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 con un 75.9 % de conversión. Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 2.5 y Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 5 presentan casi la misma actividad, 75 %. En tanto que el incremento de níquel en el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 10 muestra una desactivación con una conversión del 60.2 %.



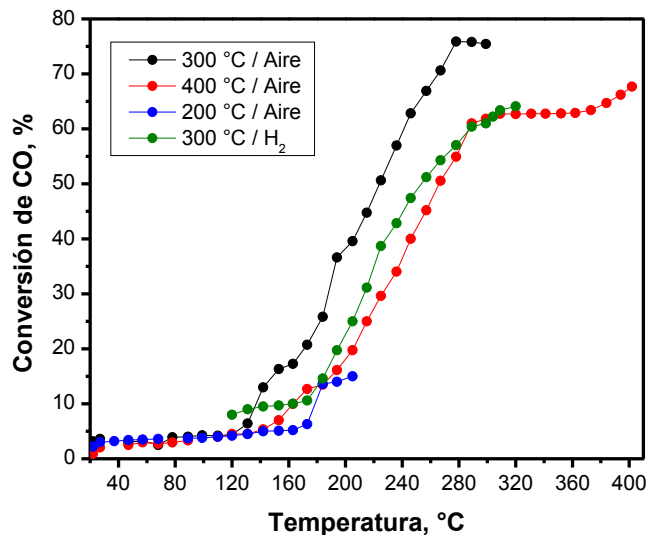
**Figura 4.1.** Catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni tratados térmicamente a 300 °C con flujo de aire durante la conversión de CO durante la WGSR.

En la Figura 4.2 se observa la comparación del catalizador más activo Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 contra los catalizadores de referencia Au/TiO<sub>2</sub> (sol-gel) y Au/P25, con conversiones de 44.6 y 54.9 %, respectivamente. A la temperatura de 180 °C el catalizador dopado con níquel Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 claramente muestra un incremento durante la conversión de CO en contraste con los materiales de referencia, mientras que el soporte TiO<sub>2</sub>-Ni es inactivo durante la reacción en el mismo rango de temperaturas.



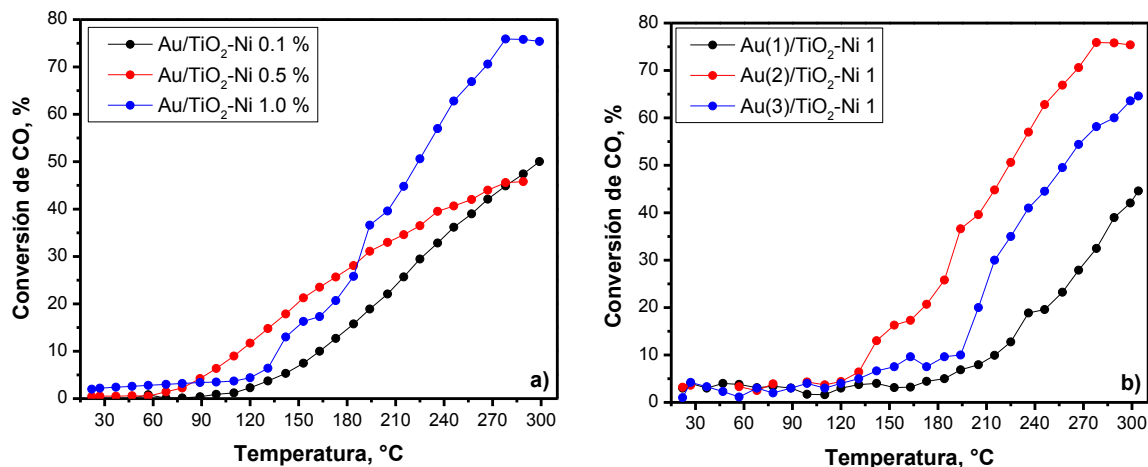
**Figura 4.2.** Comparación de la actividad catalítica durante la WGSR del Au/TiO<sub>2</sub>-Ni contra el soporte TiO<sub>2</sub>-Ni 1 y los catalizadores de referencia, tratados térmicamente a 300 °C con flujo de aire.

De acuerdo con la Figura 4.3, la mayor conversión de CO se obtuvo bajo el tratamiento térmico *in situ* de 300 °C con flujo de aire, mientras que si se hace bajo atmósfera reductora de H<sub>2</sub> la actividad catalítica se ve disminuida en un 20 %. En tanto que la temperatura de tratamiento también juega un papel primordial, ya que afecta la formación de la nanopartícula de oro sobre la superficie del soporte, por lo que a 200 y 400 °C se muestra un efecto negativo en la actividad catalítica de la reacción. Por lo tanto, el tratamiento térmico óptimo es 300 °C con atmósfera oxidante de aire.



**Figura 4.3.** Conversión de CO durante la WGSR variando las condiciones del tratamiento térmico *in situ*.

Adicionalmente y a manera de comprobación se realizaron modificaciones a los catalizadores variando la concentración tanto de agente dopante (níquel) como de oro, siguiendo la WGSR con las condiciones de tratamiento térmico óptimo de 300 °C en atmósfera de aire. En la Figura 4.4a se muestra el efecto que tiene la disminución en concentración de agente dopante, se observa que el catalizador con 0.5 % de níquel tiene una conversión de CO a menores temperaturas, sin embargo este se desactiva y muestra una conversión máxima del 50 %, mientras que para la carga de níquel del 0.1 % este muestra una conversión final de 53 %, por lo tanto prevalece como catalizador óptimo el que tiene una carga de níquel del 1 %. Por otro lado, en la Figura 4.4b, se analiza el comportamiento de los catalizadores cuando se varía la concentración de AuNPs, donde la carga óptima es del 2% p/p.



**Figura 4.4.** Efecto de la variación de la concentración de a) níquel y b) oro durante la WGSR con tratamiento térmico *in situ* 300 °C / Aire.

#### 4.1.2. Caracterización estructural y superficial de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni

Para entender el comportamiento de los catalizadores durante la WGSR se llevó a cabo una caracterización estructural y superficial de los materiales.

Mediante difracción de rayos X, se identificaron las fases cristalinas de los catalizadores. Los difractogramas se muestran en la Figura 4.5 y para los catalizadores con contenido en níquel del 1 y 2.5 % solo presentan fase cristalina anatasa (JCPDS 04-002-2678) mientras que para los contenidos de níquel del 5 y 10 % se detectó titanato de níquel (JCPDS 04-012-0745). Es importante mencionar que picos atribuidos a níquel metálico u óxidos de níquel no fueron detectados. De acuerdo con las cartas cristalográficas previamente mencionadas, la anatasa muestra una estructura tetragonal y el titanato de níquel romboedral, esta información es importante mencionar ya que ambas fases pueden coexistir [1]. Los picos de difracción muestran que para cantidades de níquel mayores al 2.5 % los iones níquel comienzan a segregarse en la superficie del TiO<sub>2</sub> y cristaliza como NiTiO<sub>3</sub>, impidiendo el crecimiento de los cristales de anatasa, de acuerdo con la literatura, el NiTiO<sub>3</sub> tiene un tamaño de grano mayor, por esta razón, el Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 10 tiene baja área superficial [2]. El tamaño de cristalito fue calculado por la ecuación de Scherrer [3] y se muestra en la Tabla 4.1.

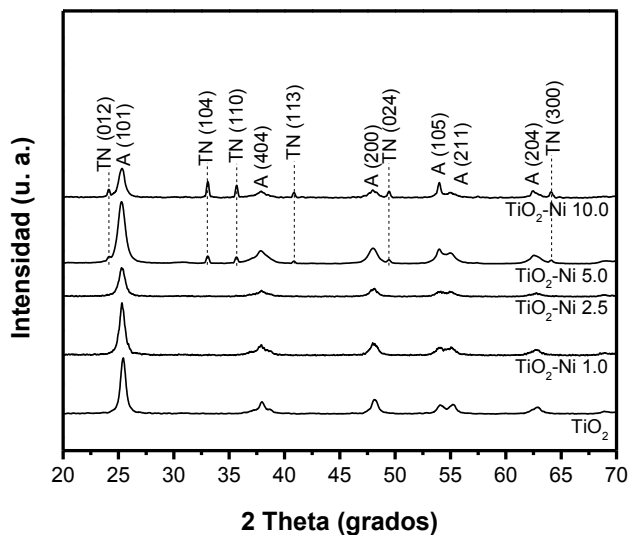


Figura 4.5. Difractogramas de rayos X de los soportes  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ .

Tabla 4.1. Propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica durante la WGSR de los catalizadores  $\text{Au/TiO}_2\text{-Ni}$ .

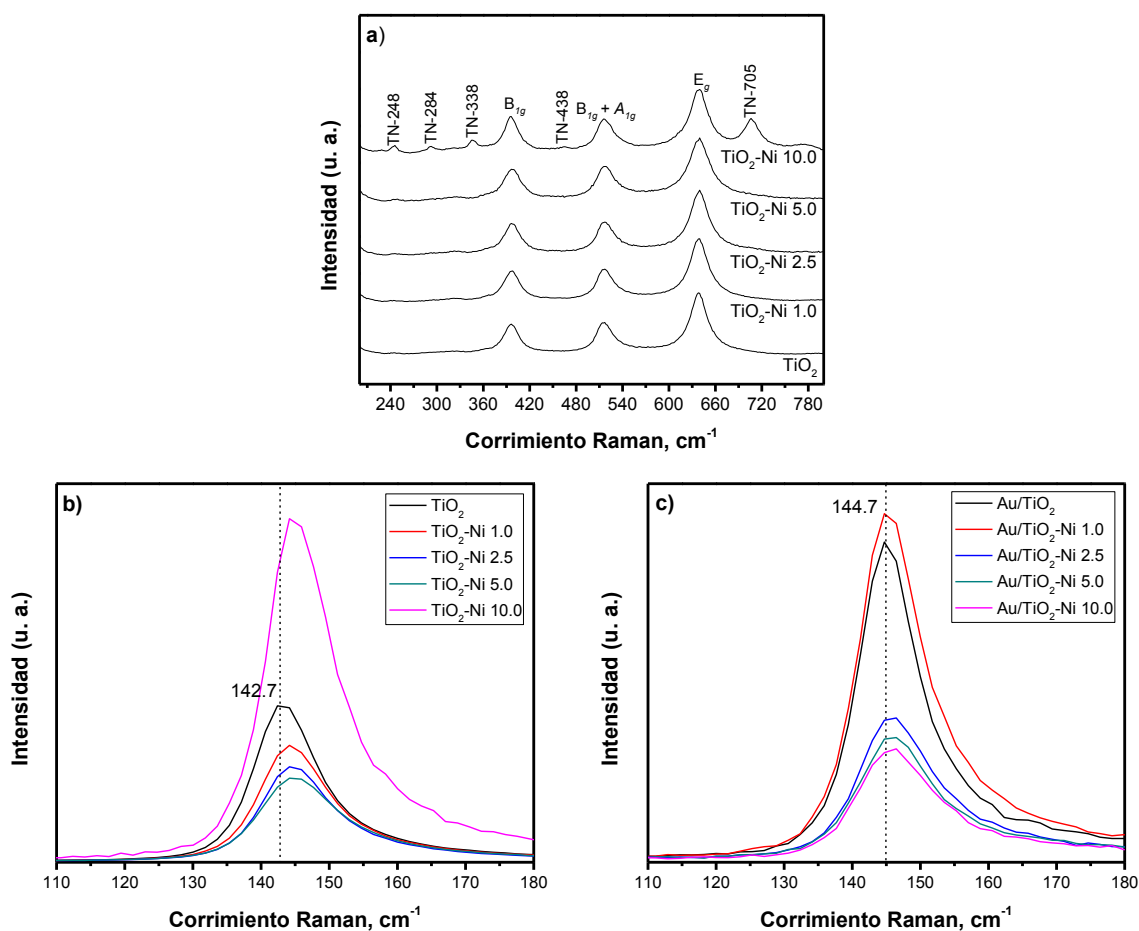
	Tamaño de cristalito <sup>a</sup> (nm)	Área específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Conversión de $\text{CO}^b$ (%)	Velocidad de reacción <sup>b</sup> ( $\text{mol CO/mol Au}^*\text{h}$ ) ( $10^{-3}$ )	SPR (nm)
Au/P25	19.7	51.3	54.9	1.37	546
Au/ $\text{TiO}_2$	16.3	72.7	44.6	1.12	546
Au/ $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 1	13.9	79.0	75.9	1.90	518
Au/ $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 2.5	13.3	78.8	75.3	1.88	522
Au/ $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 5	10.9	76.3	75.0	1.88	526
Au/ $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 10	13.7	48.5	60.2	1.51	549

<sup>a</sup>Tamaño de cristalito determinado con el plano cristalográfico (101) de la fase anatasa.

<sup>b</sup>Valores tomados a una temperatura de 300 °C.

En la Figura 4.6a se muestran los espectros obtenidos mediante espectroscopia Raman para todos los catalizadores en donde se han etiquetado los modos vibracionales correspondientes a la fase cristalina anatasa ( $E_g - 144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g - 197 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g} - 400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g} + B_{1g} - 515 \text{ cm}^{-1}$  y  $E_g - 640 \text{ cm}^{-1}$ ) [4, 5], así como los modos vibracionales correspondientes al titanato de níquel. De acuerdo con la Figura 4.6b se puede asumir que un dopaje sustitucional está ocurriendo, ya que se observa un desplazamiento hacia el rojo entre los catalizadores  $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2\text{-}$

Ni 2.5 de  $1.6 \text{ cm}^{-1}$  en el modo vibracional  $E_g$  a  $144 \text{ cm}^{-1}$  (principal) el cual está asociado con las vibraciones de flexión de O-Ti-O, ver Figura 4.6b y 4.6c. Este desplazamiento es significativo debido a la resolución espectral del equipo de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , este desplazamiento además sugiere un acortamiento y/o rigidez del enlace Ti-O de este modo vibracional debido al incremento de vacancias producidas por el oxígeno superficial, atribuidas a la incorporación de agente dopante el cual reduce la proporción O/Ti [6, 7, 8]. Además la incorporación de AuNPs en el  $\text{TiO}_2$  produce un desplazamiento hacia el rojo total de  $1.8 \text{ cm}^{-1}$  en el mismo modo vibracional indicando que las AuNPs se encuentran donando densidad electrónica hacia el soporte  $\text{TiO}_2$ , ver Figura 4.6c. Cabe mencionar que los desplazamientos fueron determinados utilizando la anchura a la media altura de la banda  $E_g$  ( $144 \text{ cm}^{-1}$ )



**Figura 4.6.** Modos vibracionales Raman de catalizadores a) Au/TiO<sub>2</sub>-Ni y referencia TiO<sub>2</sub>, b) Corrimiento Raman del modo vibracional  $E_g$  de los soportes y c) Corrimiento Raman del modo vibracional  $E_g$  de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni.

De acuerdo con los espectros UV-vis mostrados en la Figura 4.7, la resonancia del plasmón superficial (SPR, *por sus siglas en inglés*) de las AuNPs se observa para los materiales de referencia Au/P25 y Au/TiO<sub>2</sub> en aproximadamente 545 nm, el cual usualmente es localizado a 520 nm (Au/P25), pero dependiendo de las propiedades del soporte, del tamaño de la partícula y de la morfología de las mismas, esta banda puede desplazarse hacia mayores o menores longitudes de onda [9]. Analizando la longitud de onda de la posición del plasmón superficial del oro de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-Ni (se determina el desplazamiento), el desplazamiento puede estar asociado con su actividad catalítica. Los catalizadores con mayor corrimiento hacia el azul respecto al catalizadores de referencia Au/TiO<sub>2</sub> (518 – 526 nm) son los que presentan mayor conversión de CO y de acuerdo con la literatura, un corrimiento hacia el azul indica que el soporte está donando densidad electrónica hacia las AuNPs [10]; es decir las AuNPs se encuentran en su estado reducido Au<sup>0</sup>. Asimismo, los catalizadores que presentan la banda plasmónica entre 546 y 549 nm muestran la menor conversión de CO, este corrimiento hacia el rojo indica que la densidad electrónica está siendo transferida desde la AuNP hacia el soporte [10], indicando que la nanopartícula se encuentra parcialmente oxidada. Por lo tanto, la actividad catalítica se relaciona directamente con la posición de la resonancia del plasmón superficial en los espectros UV-vis [11].

Para el caso de los materiales con contenido de níquel en 5 y 10 %, es decir que además tienen la fase cristalina titanato de níquel, tienen una banda adicional que aparece en 450 nm, ver Figura 4.7. Esta banda es debida al desdoblamiento de campo cristalino del orbital 3d<sup>8</sup>, asociada con los iones Ni<sup>2+</sup> que se desdoblan en sub-bandas y ocurre la transferencia de carga Ni<sup>2+</sup> → Ti<sup>4+</sup> [2].

Este resultado justifica los resultados obtenidos mediante DRX y espectroscopia Raman sobre la formación de la fase cristalina ilmenita NiTiO<sub>3</sub> a partir de contenidos de níquel superiores al 5 %.

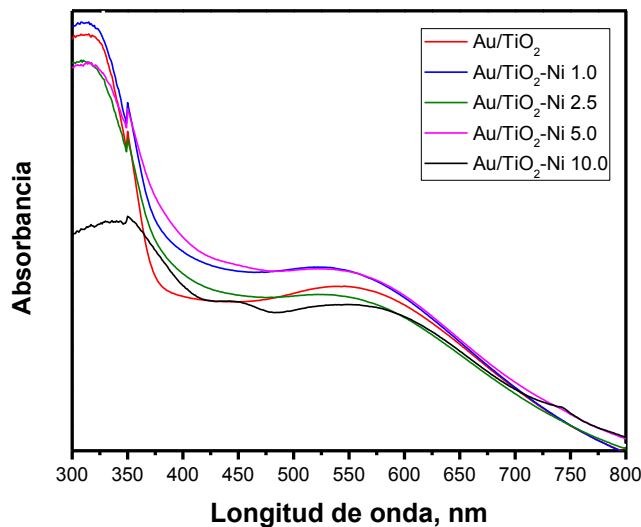
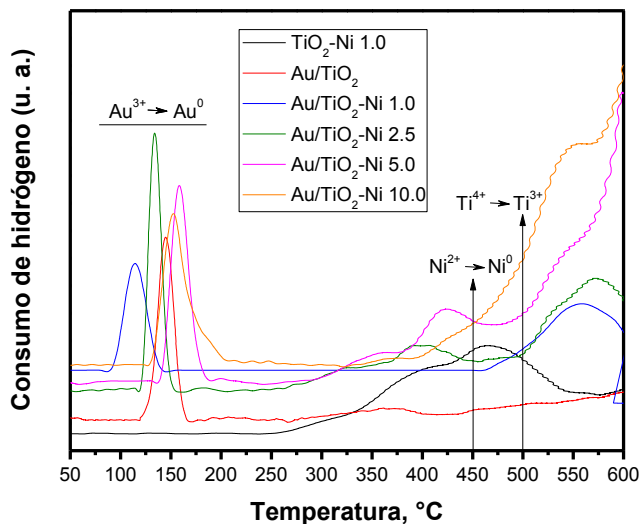


Figura 4.7. Espectros UV-vis de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni.

Los perfiles TPR se muestran en la Figura 4.8. Esta técnica de reducción programada se utilizó para elucidar el estado de oxidación de las AuNPs de los catalizadores secos obtenidos después de DPU. De acuerdo con la literatura, se ha observado que en los materiales Au/TiO<sub>2</sub> preparados por este método, el oro se encuentra en su forma oxidada Au<sup>3+</sup> proveniente del precursor HAuCl<sub>4</sub> [12]. En la Figura 4.8 se presentan los termogramas, resaltando un pico de reducción que inicia en 89 °C y termina en 185 °C, el cual está relacionado con la reducción de las especies Au<sup>3+</sup> a Au<sup>0</sup> [13]. Dependiendo del soporte, puede haber variaciones en la temperatura del pico de reducción, puesto que el níquel presenta propiedades óxido – reductoras. El catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 muestra la temperatura más baja de reducción, con un máximo en 115 °C, esto indica que el catalizador necesita una energía menor para llevar a cabo la reducción de las especies Au<sup>3+</sup>, por lo tanto actúa como el mejor catalizador durante la WGSR.

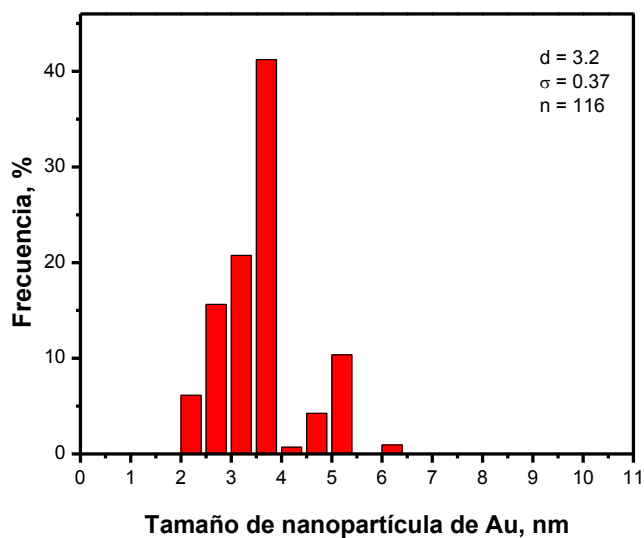
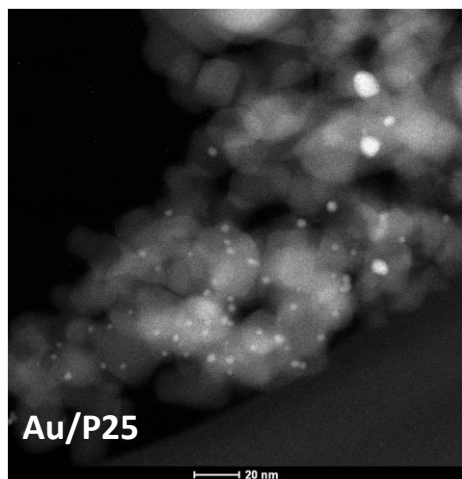
Los picos de reducción a temperaturas alrededor de 450 °C están relacionados con la reducción de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup> y aquellas temperaturas superiores a 500 °C indican la reducción del soporte Ti<sup>4+</sup> a Ti<sup>3+</sup> [14, 15].

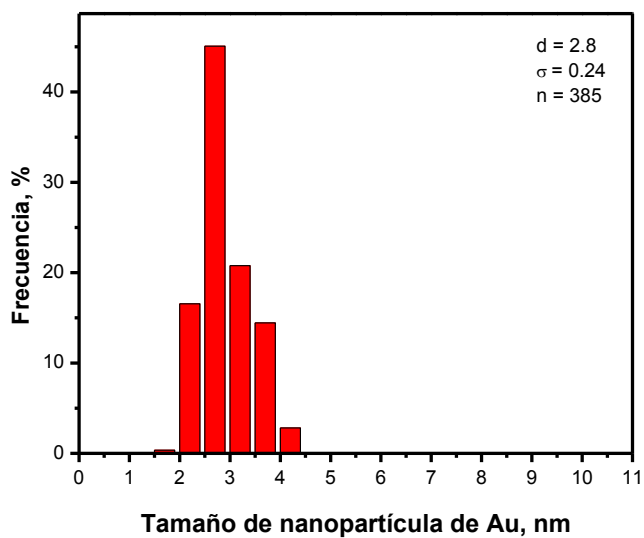
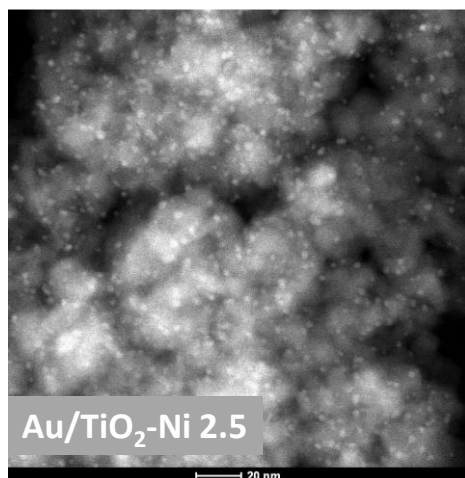
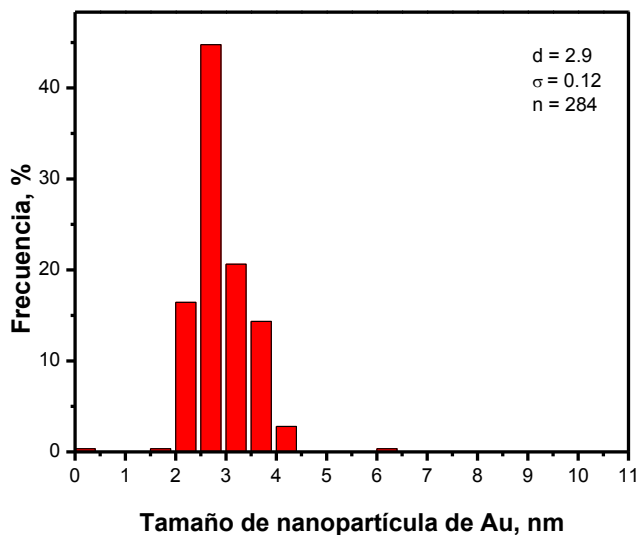
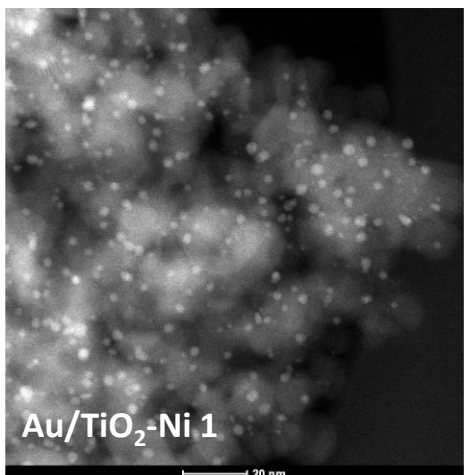
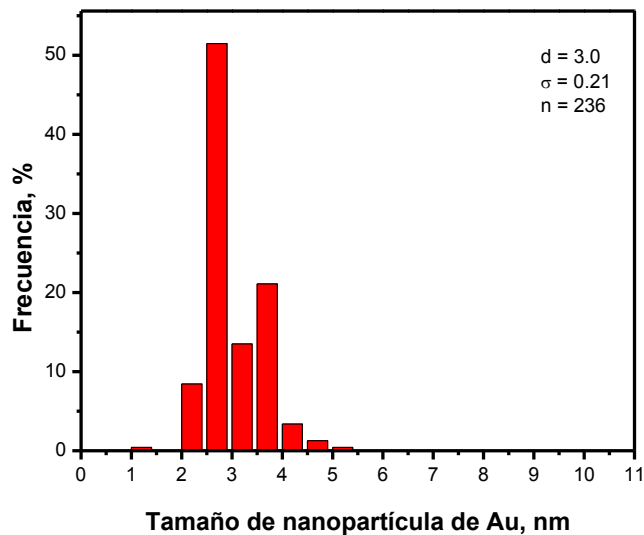
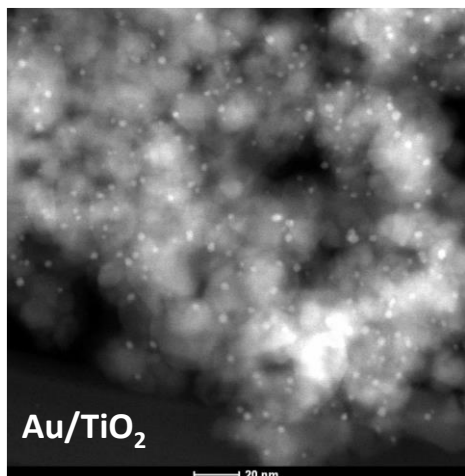




**Figura 4.8.** Termogramas de la reducción a temperatura programada de los catalizadores frescos Au/TiO<sub>2</sub>-Ni.

En la Figura 4.9 se muestran imágenes STEM-HAADF representativas de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni tratados térmicamente a 300 °C con flujo de aire. Las AuNPs corresponden a los puntos brillantes blancos debido al número atómico del oro que se encuentran homogéneamente distribuidos. A excepción de la muestra Au/P25, el resto de los materiales presenta una distribución homogénea de AuNPs y de acuerdo con los conteos de partículas y los histogramas de frecuencia correspondientes se obtuvo un tamaño promedio de nanopartícula de 3 nm.





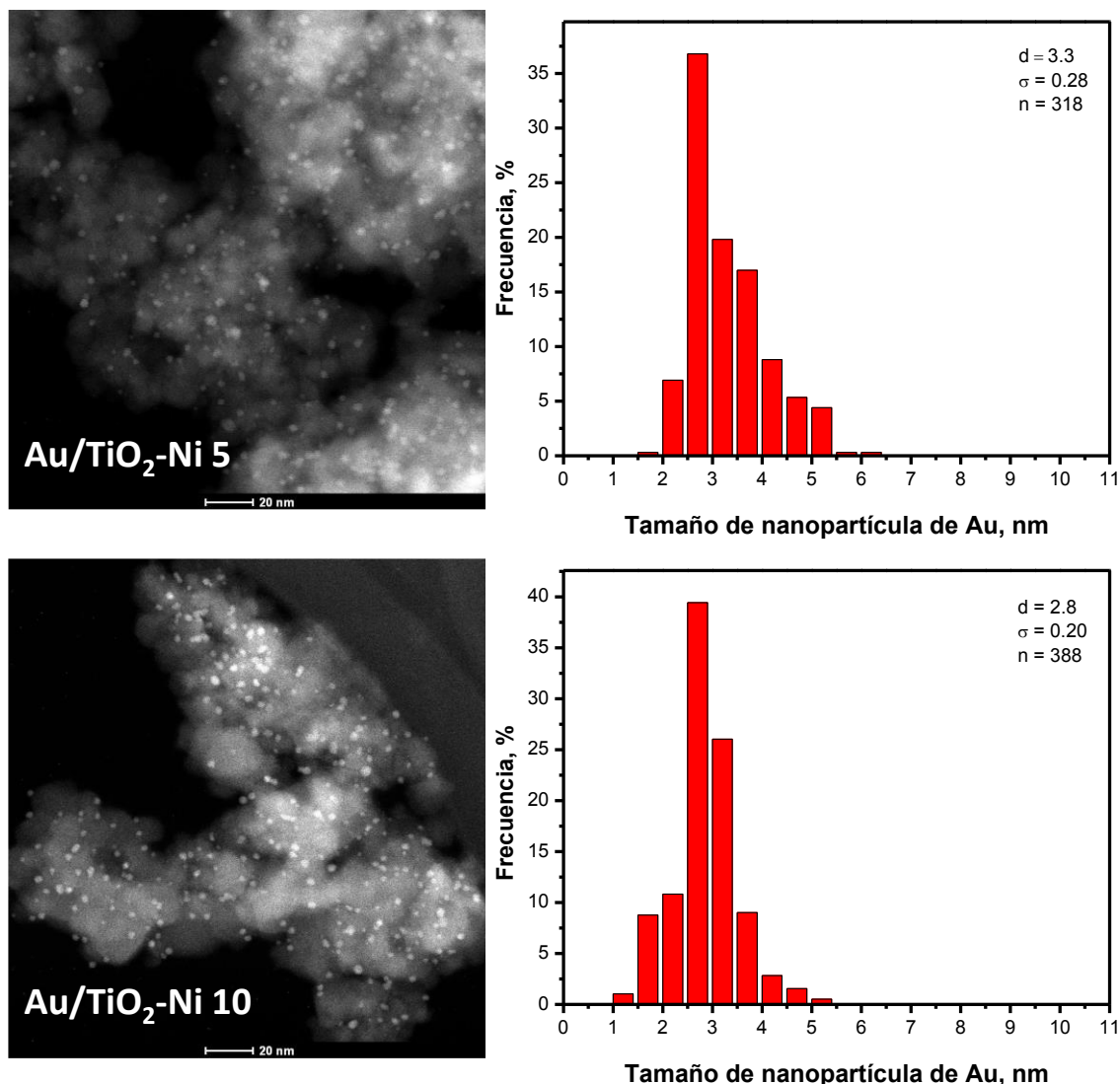


Figura 4.9. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni.

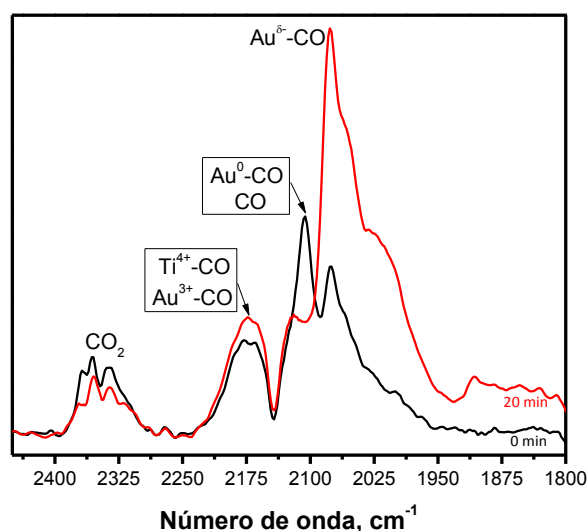
#### 4.1.3 Caracterización *in situ* superficial mediante espectroscopia DRIFTS

La caracterización superficial del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 (el más activo) fue realizada mediante espectroscopia DRIFTS para entender los fenómenos de adsorción-desorción de CO y vapor de agua durante la WGS. Este experimento se realizó en tres etapas, la primera fue la adsorción de CO a temperatura ambiente hasta alcanzar el punto de saturación, en la Figura 4.10 se observan los espectros obtenidos al tiempo 0 y de estabilización (20 minutos). La banda a 2103 cm<sup>-1</sup>

corresponde al modo vibracional  $\text{Au}^0\text{-CO}$ , el cual gradualmente disminuye en intensidad y se desplaza a  $2118\text{ cm}^{-1}$ , algunos autores sugieren que este desplazamiento está relacionado con la retrodonación  $\pi$  del Au hacia el CO y el decremento en la intensidad sugiera la formación de la especie  $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$  [16, 17], pero como se observa en los espectros, esta banda no cambia en función de la temperatura, por lo tanto está relacionada con el CO molecular adsorbido en la superficie del  $\text{TiO}_2$  [18, 19].

Además se observa un incremento importante en la intensidad de la banda que ocurre a  $2074\text{ cm}^{-1}$  (entre 0 y 20 minutos) el cual es debido a una constante reducción del  $\text{Au}^0$  a  $\text{Au}^{\delta-}$  y al hecho de que la intensidad de la absorción del CO sobre  $\text{Au}^{\delta-}$  es mayor que  $\text{Au}^0$  [20, 21].

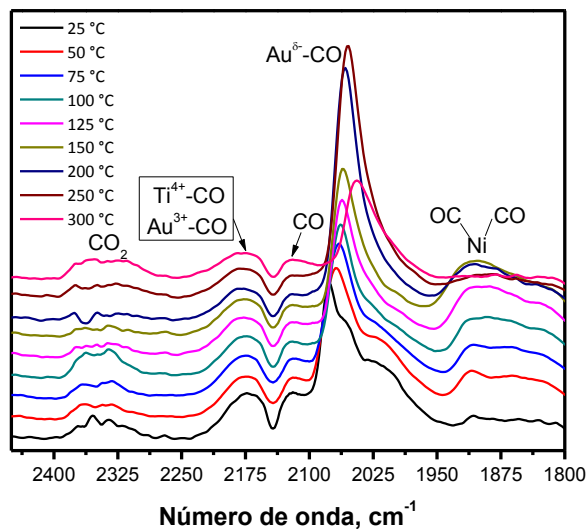
Otra banda se detecta a  $2172\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda se atribuye a la interacción electrostática  $\text{Au}^{3+}\text{-CO}$  de gran estabilidad debido al sinergismo entre los enlaces  $\delta$  y  $\pi$  ocurridos en  $\text{Au-CO}$  [16]. Pero esta banda también se encuentra durante la adsorción de CO en el soporte  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  1, ver Figura 4.1, por lo cual se atribuye a la adsorción de CO sobre el  $\text{Ti}^{4+}$  del  $\text{TiO}_2$ , particularmente de la fase anatasa, indicando una adsorción lineal de CO sobre cationes  $\text{Ti}^{\delta+}$  donde  $\delta = 4$  [22, 23, 24, 25]. Por otro lado, la banda que ocurre a  $2120\text{ cm}^{-1}$  (presente en los catalizadores con y sin oro) se puede atribuir al CO gaseoso adsorbido sobre el soporte [18, 19].



**Figura 4.10.** Espectros DRIFTS de  $\text{Au/TiO}_2\text{-Ni}$  1 durante la adsorción de CO a temperatura ambiente,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la siguiente etapa del experimento, se llevó a cabo la desorción del CO con incremento en la temperatura de 25 a 300 °C, ver Figura 4.11, en esta serie espectros se observan varios fenómenos, i) incremento en la intensidad de la banda a 2077  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ ) seguido de un desplazamiento hacia 2054  $\text{cm}^{-1}$ . A 300 °C, esta banda disminuye en intensidad y muestra el mayor desplazamiento de 23  $\text{cm}^{-1}$ . Este corrimiento hacia el rojo puede ser atribuido a una disminución en la interacción dipolo-dipolo debido al decremento de la cobertura de CO sobre las partículas de oro cuando la temperatura incrementa [26]. ii) A 1905  $\text{cm}^{-1}$  aparece una nueva banda, la cual gradualmente incrementa con respecto a la temperatura. De acuerdo con la literatura, esta banda es atribuible a los carbonilos tipo puente sobre los sitios catiónicos, es decir  $\text{Ni}^{2+}\text{-(CO)}_2$  [13,27]. Esta banda no se observa en el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>, previamente reportado [44]. Un incremento en la intensidad de esta banda como función de la temperatura del catalizador es detectada. Esto puede ser debido a la saturación superficial del Au con CO y la necesidad del CO a permanecer en la superficie buscando otro tipo de enlace. El decremento de esta banda a 250 °C es debido al proceso físico de desorción por incremento de la temperatura. De acuerdo con esto, se confirma la participación de los iones níquel en la adsorción de CO mejorando la eficiencia de la WGSR para la purificación de hidrógeno.

En la Figura 4.13 se observa que a temperaturas superiores a 250 °C una banda aparece a 2076  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda se asigna a la adsorción lineal de CO sobre níquel metálico [28, 29], sugiriendo que cristales de níquel crecen en la superficie del TiO<sub>2</sub> a altas temperaturas de reacción.

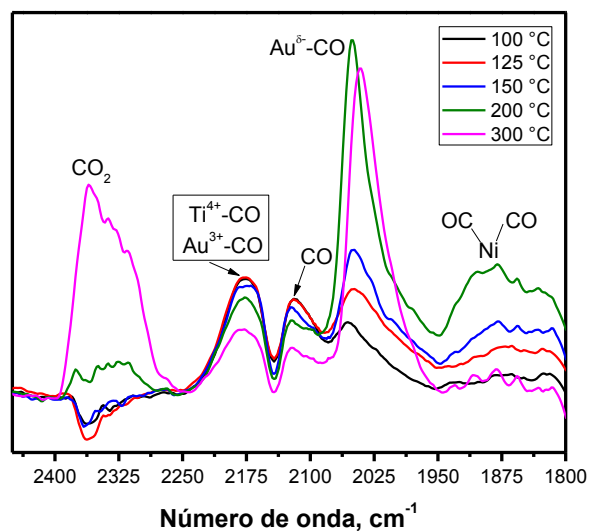


**Figura 4.11.** Espectros DRIFTS de Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 durante la desorción de CO con incremento en la temperatura 25 a 300 °C.

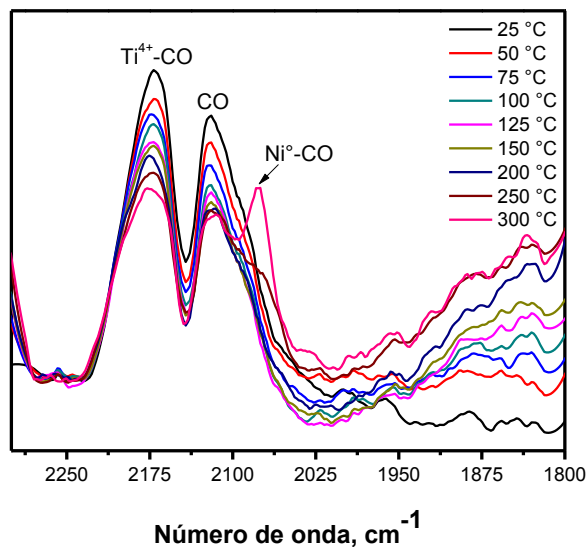
Finalmente, se llevó a cabo para simular las condiciones de reacción de la WGSR, en este caso, el experimento inició a 100 °C, temperatura a la cual inicia la conversión de CO, ver Figura 4.1. Los espectros correspondientes a las temperaturas de 100, 125 y 150 °C son muy similares a los obtenidos durante la adsorción-desorción de CO, ver Figura 4.12, es decir, hay un incremento en la intensidad de las bandas a 2074 y 1905 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones Au<sup>δ-</sup>-CO y Ni(CO)<sub>2</sub>, respectivamente. No obstante, a 300 °C estas bandas decrecen en intensidad debido a la desorción de CO, y la banda ocurrida a 2074 cm<sup>-1</sup> a esta temperatura presenta el mayor corrimiento hacia el rojo, debido a la disminución en la interacción molecular Au-CO. También se observa claramente que a 200 °C, debido al incremento de la banda que ocurre a 2400 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la generación de CO<sub>2</sub> resultado de la oxidación de CO y asociado a la producción de H<sub>2</sub>, ya que es una reacción equimolar. A esas temperaturas, la máxima conversión de CO es debido a los remarcables procesos óxido – reducción que ocurren en la WGSR y también se lleva a cabo el proceso físico de desorción tanto del níquel como del oro. De acuerdo con la Figura 4.1 y con los espectros DRIFTS aquí descritos, a incorporación de níquel en la red del TiO<sub>2</sub> tiene una importante consecuencia durante la adsorción de CO, pero solo a concentraciones de níquel menores al 2.5%, ya que a esta concentración se encuentra como níquel superficial

y no como  $\text{NiTiO}_3$ . De acuerdo con la caracterización estructural, se observa que la segregación de  $\text{NiTiO}_3$  inicia a partir de una concentración de 2.5% en níquel.

Considerando el radio iónico del níquel, titanio y oxígeno de 0.69, 0.96 y 0.22 Å, respectivamente, algunos iones  $\text{Ni}^{2+}$  pueden reemplazar algunos iones  $\text{Ti}^{4+}$  o iones  $\text{O}^{2-}$  superficiales durante el proceso de gelación, el  $\text{TiO}_2$  puede sufrir un proceso de estrés el cual restringe el crecimiento de los cristales anatasa del  $\text{TiO}_2$ , tal como se observa mediante DRX. Así mismo, la coexistencia de las fases cristalinas tetragonal-anatasa y rombohedral titanato de níquel inhibe la conversión de CO durante la WGSR.



**Figura 4.12.** Espectros DRIFTS de Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 durante la simulación de la WGSR con adsorción de CO y vapor de agua con incremento de temperatura 100 a 300 °C.

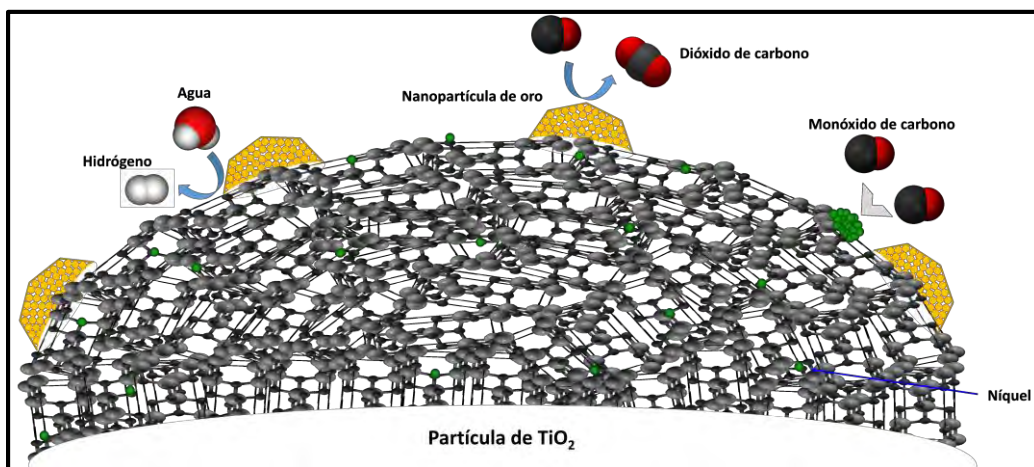


**Figura 4.13.** Espectros DRIFTS de TiO<sub>2</sub>-Ni 1 durante la adsorción de CO con incremento en la temperatura 25 a 300 °C.

## 4.2. Resumen

A manera de resumen de este capítulo, en la Figura 4.14 se muestra un esquema representativo de la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGSR), en donde se ilustra la estructura del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni, los puntos verdes corresponden al agente dopante (níquel). En esta caricatura se muestra además la adsorción del monóxido de carbono sobre los sitios de baja coordinación de la nanopartícula de oro (vértices) o sobre el propio soporte del TiO<sub>2</sub>. En este esquema, se enfatiza además la participación del níquel durante el proceso de quimisorción del CO formando una especie puenteada Ni(CO)<sub>2</sub>, y además se esquematiza la formación de nanopartículas de níquel metálicas a altas temperaturas de la reacción.





**Figura 4.14.** Caricatura del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni durante la reacción WGS.

En la Tabla 4.2 se muestran las temperaturas medias, a las cuales se logra una conversión de CO del 50 °C. En esta tabla sobresalen temperaturas menores a los 200 °C. Sin embargo, el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 tiene una  $T_{1/2}$  de 235 °C, la cual es una temperatura promedio considerando otros soportes como CeO<sub>2</sub> o nanopartículas de otra composición, como por ejemplo, platino.

**Tabla 4.2.** Reacción de desplazamiento de vapor de agua, comparación con la literatura.

Catalizador	$T_{1/2}^*$ (°C)	Tamaño de nanopartícula (nm)	Referencia
3.0 Au/TiO <sub>2</sub>	130	< 3.0	30
5.0 Au/TiO <sub>2</sub>	160	< 4.0	31
<b>2.0 Au/TiO<sub>2</sub>-Ni</b>	<b>235</b>	<b>2.9</b>	<b>Este trabajo</b>
3.1 Au/TiO <sub>2</sub>	150	6.0 – 7.0	32
2.0 Pt/TiO <sub>2</sub>	280	2.0	33
8.3 Au/CeO <sub>2</sub>	200	4.5	34
8.0 Au/TiO <sub>2</sub>	140	2.5 – 3.5	35
8.0 Au/CeO <sub>2</sub>	200	2.5 – 3.5	35

\* $T_{1/2}$ , Temperatura a la cual ocurre una conversión de CO del 50 %.

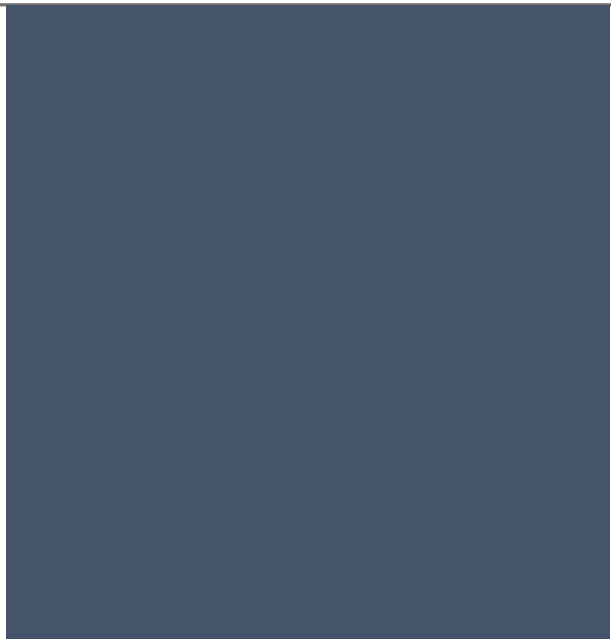
### 4.3. Conclusiones

- Las nanopartículas de oro soportadas en TiO<sub>2</sub>-Ni fueron evaluadas por primera vez en la WGSR, estos catalizadores mostraron ser 1.5 más veces más activos durante la conversión de CO, respecto a las referencias Au/TiO<sub>2</sub> (sol-gel) y Au/P25.
- El soporte TiO<sub>2</sub>-Ni 1 no mostró ninguna actividad durante la WGSR bajo las mismas condiciones (300 °C bajo atmósfera de aire) y rango de temperatura estudiado.
- Los termogramas de reducción a temperatura programada (TPR) evidenciaron una fuerte interacción de las nanopartículas de oro con los soportes TiO<sub>2</sub>-Ni, ya que el níquel se caracteriza por poseer propiedades óxido-reductoras.
- La espectroscopia DRIFTS corroboró la participación del níquel durante la adsorción de CO formando la especie tipo puente Ni(CO)<sub>2</sub>, e incluso la formación de nanopartículas de níquel superficiales a temperaturas superiores a los 200 °C.
- La concentración de níquel óptima que provee la mayor conversión de CO durante la reacción es del 1% en peso, por lo tanto el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 es considerado el catalizador más activo en esta reacción.
- Las nanopartículas de oro soportadas en TiO<sub>2</sub>-Ni representan un efectivo y estable catalizador para la purificación/producción de hidrógeno a baja temperatura (100 a 300 °C) mediante la WGSR.

#### 4.4. Referencias bibliográficas

- 
- [1] K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, K. Takahashi. Sluggish transition between tetragonal and rhombohedral phases of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  prepared by application of electric field. *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 515 – 519.
- [2] Y-J. Lin, Y-H Chang, W-D Yang, B-S Tsai. Synthesis and characterization of ilmenite  $\text{NiTiO}_3$  and  $\text{CoTiO}_3$  prepared by a modified Pechini method. *J. Non-Cryst. Solids.* 352 (2006) 789 – 794.
- [3] P. Scherrer. *Göttinger Nachrichten Gesell.* 2 (1918) 98.
- [4] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki. Raman spectrum of anatase,  $\text{TiO}_2$ . *J. Raman Spectrosc.*, 7 (1978) 321 – 324.
- [5] G. Busca, G. Ramis, J. M. Gallardo-Amores, V. Sánchez Escribano. FT Raman and FTIR studies of titanias and metatitanate powders. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 90 (1994) 3181 – 3190.
- [6] B. Xin, Z. Ren, P. Wang, J. Liu, L. Jing, H. Fu. Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4390 – 4395.
- [7] J. C. Parker, R. W. Siegel. Raman microprobe study of nanophase  $\text{TiO}_2$  and oxidation-induced spectral changes. *J. Mater. Res.* 5 (1990) 1246 – 1252.
- [8] J. Zhu, J. Ren, Y. Huo, Z. Bian, H. Li. Nanocrystalline  $\text{Fe/TiO}_2$  visible photocatalyst with a mesoporous structure prepared via a nonhydrolytic sol-gel route. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 18965 – 18969.
- [9] S. Link, M. A. El-Sayed. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4212 – 4217.
- [10] C. Wang, C. Liu, X. Zheng, J. Chen, T. Shen. The surface chemistry of hybrid nanometer-sized particles I. Photochemical deposition of gold on ultrafine  $\text{TiO}_2$  particles. *Colloids Surf. A.* 131 (1998) 271 – 280.
- [11] M. A. Centeno, C. Portales, I. Carrizosa, 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 (2005) 289 – 297.
- [12] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J. M. Saniger. Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction. *J. Mol. Catal. A.* 278 (2007) 200 – 208.
- [13] A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella. Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic  $\text{Au-Cu/TiO}_2$  catalyst prepared by deposition-precipitation with urea. *Appl. Catal. B.* 140-141 (2013) 363 - 377.
- [14] S. D. Roberson, B. D. McNicol, J. H. de Baas, S. C. Kloet, J. W. Jenkins. Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction. *J. Catal.* 37 (1975) 424 – 431.
- [15] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J. L. Blin, L. Gigot, B. L. Su. Complete benzene oxidation over gold-vanadia catalysts supported on nanostructured mesoporous titania and zirconia. *Appl. Catal. A.* 243 (2003) 25 - 39.
- [16] M. Mihaylov, H. Knözinger, K. Hadjiivanov, B. C. Gates. Characterization of the oxidation states of supported gold species by IR spectroscopy of adsorbed CO. *Chem. Ind. Technol.* 79 (2007) 795 - 806.
- [17] M. Daté, H. Imai, S. Tsubota, M. Haruta. *In situ* measurements under flow condition of the CO oxidation over supported gold nanoparticles. *Catal. Today.* 122 (2007) 222 – 225.
- [18] C. Vignatti, M. S. Avila, C. R. Apesteguía, T. F. Garetto. Catalytic and DRIFTS study of the WGS reaction on Pt-based catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 7302 – 7312.
- [19] D. Liu, G-H Que, Z-X Wang, Z-F Yan. *In situ* FT-IR study of CO and  $\text{H}_2$  adsorption on a  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  catalyst. *Catal. Today.* 68 (2001) 155 – 160.
- [20] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M. A. Centeno, K. Hadjiivanov. Well-defined negatively charged gold carbonyls on  $\text{Au/SiO}_2$ . *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 21273 – 21282.
- [21] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova. FTIR study of the low-temperature water-gas shift reaction on  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Au/TiO}_2$  catalysts. *J. Catal.* 188 (1999) 176 – 185.
- [22] D. J. C. Yates. Infrared studies of the surface hydroxyl groups on titanium dioxide, and of the chemisorption of carbon monoxide and carbon dioxide. *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 746 – 753.
-

- [23] S. Derrouiche, P. Gravejat, D. Bianchi. Heats of adsorption of linear CO species adsorbed on the Au<sup>o</sup> and Ti<sup>+δ</sup> sites of a 1% Au/TiO<sub>2</sub> catalyst using in situ FTIR spectroscopy under adsorption equilibrium. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13010 – 13015.
- [24] C. Morterra. An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6.- Surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 84 (1988) 1617 – 1637.
- [25] C. Morterra, G. Ghiotti, E. Garrone. Spectroscopic study of anatase properties. Part 3.- Surface acidity. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 76 (1980) 2102 – 2113.
- [26] E. Roze, P. Gravejat, E. Quinet, J. L. Rousset, D. Bianchi. Impact of the reconstruction of gold particles on the heats of adsorption of linear CO species adsorbed on the Au sites of a 1% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1037 – 1045.
- [27] K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. *Adv. Catal.* 47 (2002) 307 – 511.
- [28] A. Bandara, S. Dobashi, J. Kubota, K. Onda, A. Wada, K. Domen, C. Hirose, S. S. Kano. Adsorption of CO and NO on NiO(111)/Ni(111) surface studied by infrared-visible sum frequency generation spectroscopy. *Surf Sci.* 387 (1997) 312 – 319.
- [29] J. Miragliotta, R. S. Polizotti, P. Rabinowitz, S. D. Cameron, R. B. Hall. Infrared-visible sum-frequency generation spectra of CO on Ni(100). *Appl. Phys. A.* 51 (1990) 221 – 225.
- [30] D. Andreeva. Low temperature water gas shift over gold catalysts. *Gold. Bull.* 35 (2002) 82 – 88.
- [31] V. Idakiev, T. Tabakova, A. Naydenov, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su. Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low temperature water-gas shift reaction. *Appl. Catal. B.*, 63 (2006) 178 – 186.
- [32] V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, Z-Y Yuan, T-Z Ren, B-L Su. Gold nanoparticles supported on ceria-modified mesoporous titania as highly active catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. *Catal. Today.* 2007 (128) 223 – 229.
- [33] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides. Effect of morphological characteristics of TiO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction. *J. Catal.* 225 (2004) 327 – 336.
- [34] Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos. Nanostructured Au-CeO<sub>2</sub> catalysts for low temperature water-gas shift. *Catal. Lett.* 77 (2001) 87 – 95.
- [35] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J. M. Saniger. Gold nanoparticles: support effects for the WGS reaction. *J. Mol. Catal. A.* 278 (2007) 200 – 208.



# Capítulo 5.

Resultados.

Reacción water splitting



## 5. Resultados y discusión de la reacción de *water splitting*

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos durante la reacción *water splitting*, es decir durante la producción fotocatalítica de hidrógeno. Para esta reacción, se utilizaron algunos de los fotocatalizadores de la serie Au/TiO<sub>2</sub>-Ni, así como los respectivos soportes, asimismo, se discuten las principales propiedades fisicoquímicas de estos materiales. El interés de estos resultados radica en el uso de la hidracina dosificada como agente óxido – reductor durante esta reacción.

### 5.1. Caracterización superficial y estructural de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni

Los patrones de difracción para todos los fotocatalizadores de oro se muestran en la Figura 5.1, indicando la presencia de la fase cristalina anatasa para el Au/TiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>-Ni (JCPDS 04-002-2678), mientras que para la referencia Au/P25 se observa además la fase cristalina rutilo (JCPDS 04-014-1641). Picos de difracción asociados a níquel u oro metálico o sus respectivos óxidos no fueron observados debido a la baja concentración de estos elementos.

El tamaño de cristalito fue calculado mediante la ecuación de Scherrer [1] con el ancho total a la semialtura del plano (101) de la fase cristalina anatasa ( $2\theta = 25.2^\circ$ ). De acuerdo con los resultados reportados en la Tabla 5.1 se observó un tamaño ligeramente menor de cristalito cuando el TiO<sub>2</sub> está dopado con níquel, respecto al TiO<sub>2</sub> no dopado, debido al hecho que los iones Ni<sup>2+</sup> restringen el crecimiento de los cristalitos de anatasa [2].

La diferencia menor al 15% de los radios iónicos tanto del níquel (0.78 Å) como del titanio (0.68 Å) sugiere un dopaje sustitucional, de acuerdo con las reglas de Goldschmidt [3].

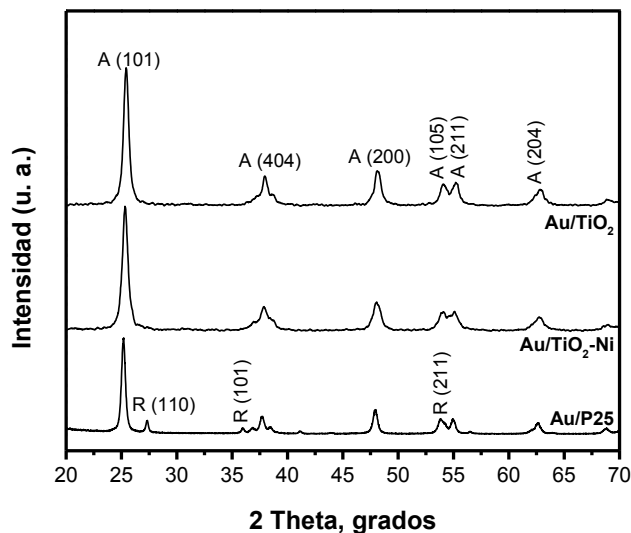


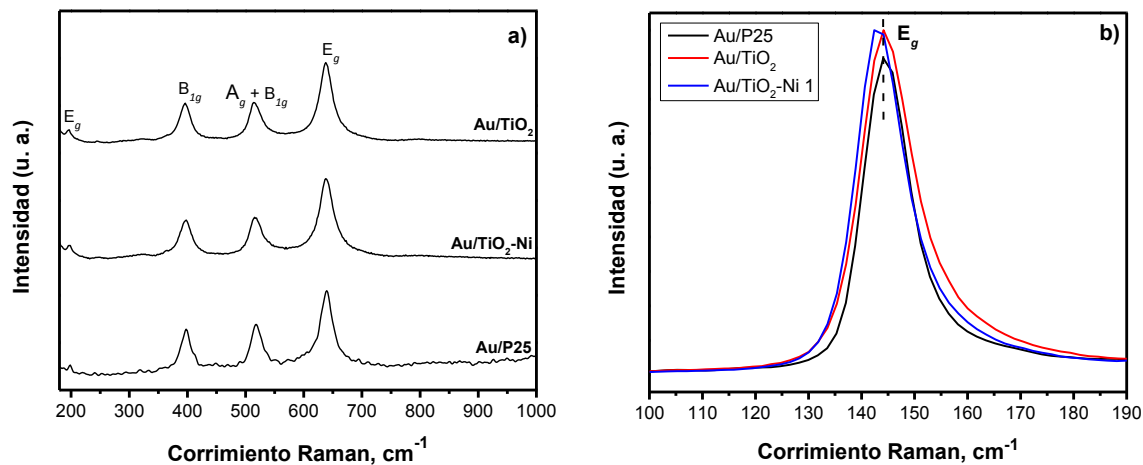
Figura 5.1. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores.

Tabla 5.1. Propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores de oro.

	$E_g$ (eV)	Tamaño de cristalito (nm)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
<b>Au/P25</b>	3.0	19.7	51.3
<b>Au/TiO<sub>2</sub></b>	3.1	16.3	72.7
<b>Au/TiO<sub>2</sub>-Ni</b>	2.9	13.9	79.0

La presencia de la fase cristalina anatasa fue corroborada mediante espectroscopia Raman con los modos vibracionales  $E_g$  a 144, 197 y 640 cm<sup>-1</sup>,  $B_{1g}$  a 400 y 515 cm<sup>-1</sup> [4], ver Figura 5.2a. Los modos vibracionales correspondientes a la fase cristalina rutilo no están presentes pero debieron haber ocurrido a 608 y 446 cm<sup>-1</sup>,  $A_{1g}$  y  $E_g$  respectivamente [5]. Similarmente, los modos vibracionales correspondientes a la forma metálica o segregación de óxidos de Ni o Au no fueron observados. Mediante esta espectroscopia, se determinó el dopaje de Ni en la red del TiO<sub>2</sub>, el cual fue detectado debido al corrimiento hacia el rojo de 1.6 cm<sup>-1</sup> del modo vibracional  $E_g$  (144 cm<sup>-1</sup>), ver Figura 5.2b. Este corrimiento fue determinado por medio de la altura máxima a la semianchura y está asociado con vibraciones de flexión de O-Ti-O. Este corrimiento es significativo ya que la resolución espectral del equipo es de 0.1 cm<sup>-1</sup>. Además, este corrimiento sugiere un acortamiento o rigidez del enlace Ti-O de este modo vibracional debido al incremento de vacancias

producidas por el oxígeno superficial atribuido a la incorporación del níquel como agente dopante, el cual reduce la proporción O/Ti [6, 7, 8].



**Figura 5.2.** a) Modos vibracionales Raman y b) Corrimiento Raman del modo vibracional  $E_g$  de los fotocatalizadores Au/TiO<sub>2</sub>.

El área superficial específica de los fotocatalizadores de oro se muestra también en la Tabla 5.1, indicando que el TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ni presentan una mayor área superficial respecto a la comercial P25-*Degussa*. Adicionalmente, la incorporación de níquel en 1 % provee un ligero incremento en el área superficial (79 m<sup>2</sup>/g). Estos valores muestran una correlación con el tamaño de cristalito: a menor tamaño de cristalito, mayor área superficial. Por lo tanto, el método sol-gel es el responsable de proveer un fotocatalizador con esta propiedad superficial.

Los espectros UV-Vis para todos fotocatalizadores se muestran en la Figura 5.3, a partir de estos espectros se determinó la energía de banda prohibida, a través de la extrapolación de la porción lineal de la gráfica  $(FR \cdot hv)^{1/2}$  vs  $hv$  a  $FR=0$  [9]. Los soportes TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Ni y P25 muestran valores de 3.0, 3.3 y 3.2 eV, respectivamente. La incorporación de nanopartículas ejerce un efecto electrónico que disminuye la energía de banda prohibida. Adicionalmente, el SPR ocurre alrededor de los 550 nm, el cual es observado para todos los fotocatalizadores de oro. Además, el Au/TiO<sub>2</sub>-Ni, presenta un  $E_g$  de 2.9 eV y también presenta el mayor corrimiento del SPR hacia el azul respecto a los soportes P25 y TiO<sub>2</sub>. Este



corrimiento está asociado con la donación de densidad electrónica desde el soporte hacia las AuNPs [10], esto significa que la mayoría de las AuNPs que están interactuando con la superficie del soporte  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  se encuentran en estado reducido,  $\text{Au}^0$ . Adicionalmente, la menor intensidad de la banda plasmón es un indicio de que las AuNPs están más dispersas en la superficie del soporte y de tamaño homogéneo.

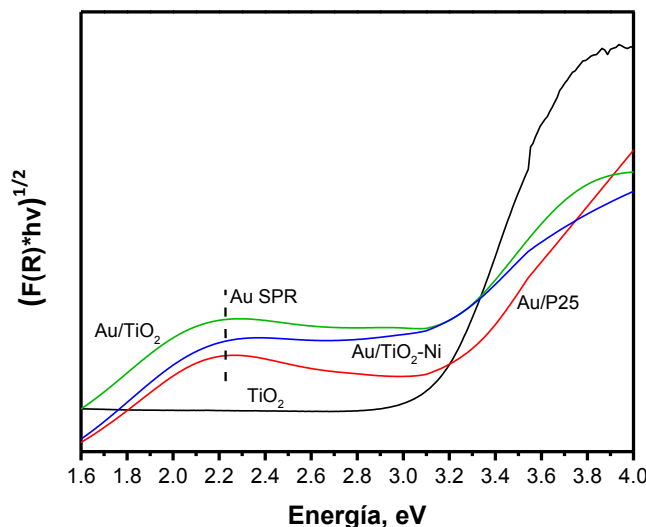
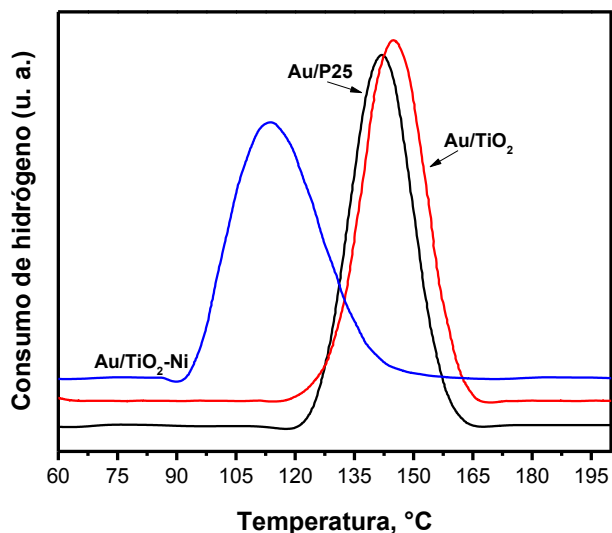


Figura 5.3. Espectros UV-Vis de los fotocatalizadores.

Los termogramas de la reducción a temperatura programada de los fotocatalizadores frescos de oro, se muestran en la Figura 5.4. En el caso de las muestras  $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{Au/P25}$ , tienen un pico que inicia a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y termina a  $165\text{ }^\circ\text{C}$  con un máximo alrededor de  $143\text{ }^\circ\text{C}$ . Este máximo indica la temperatura de reducción de  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$  [11] proveniente de la reducción de especies  $\text{Au(III)}$  del precursor metálico  $\text{HAuCl}_4$  [38]. En el caso del  $\text{Au/TiO}_2\text{-Ni}$ , hay un pico de temperatura de reducción que inicia a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  y termina en  $140\text{ }^\circ\text{C}$  con un máximo centrado en  $115\text{ }^\circ\text{C}$ , correspondiente también a la reducción de  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$  [12]. Esta disminución en la temperatura de reducción del oro se debe a que el níquel tiene característica óxido – reductoras que ayudan a que el oro se reduzca a temperaturas más bajas respecto a las referencias. Así mismo, esta baja temperatura de reducción en el  $\text{Au/TiO}_2\text{-Ni}$  indica un proceso de reducción mejorado debido a la movilidad de oxígeno en la red generado por la presencia de partículas de óxido de

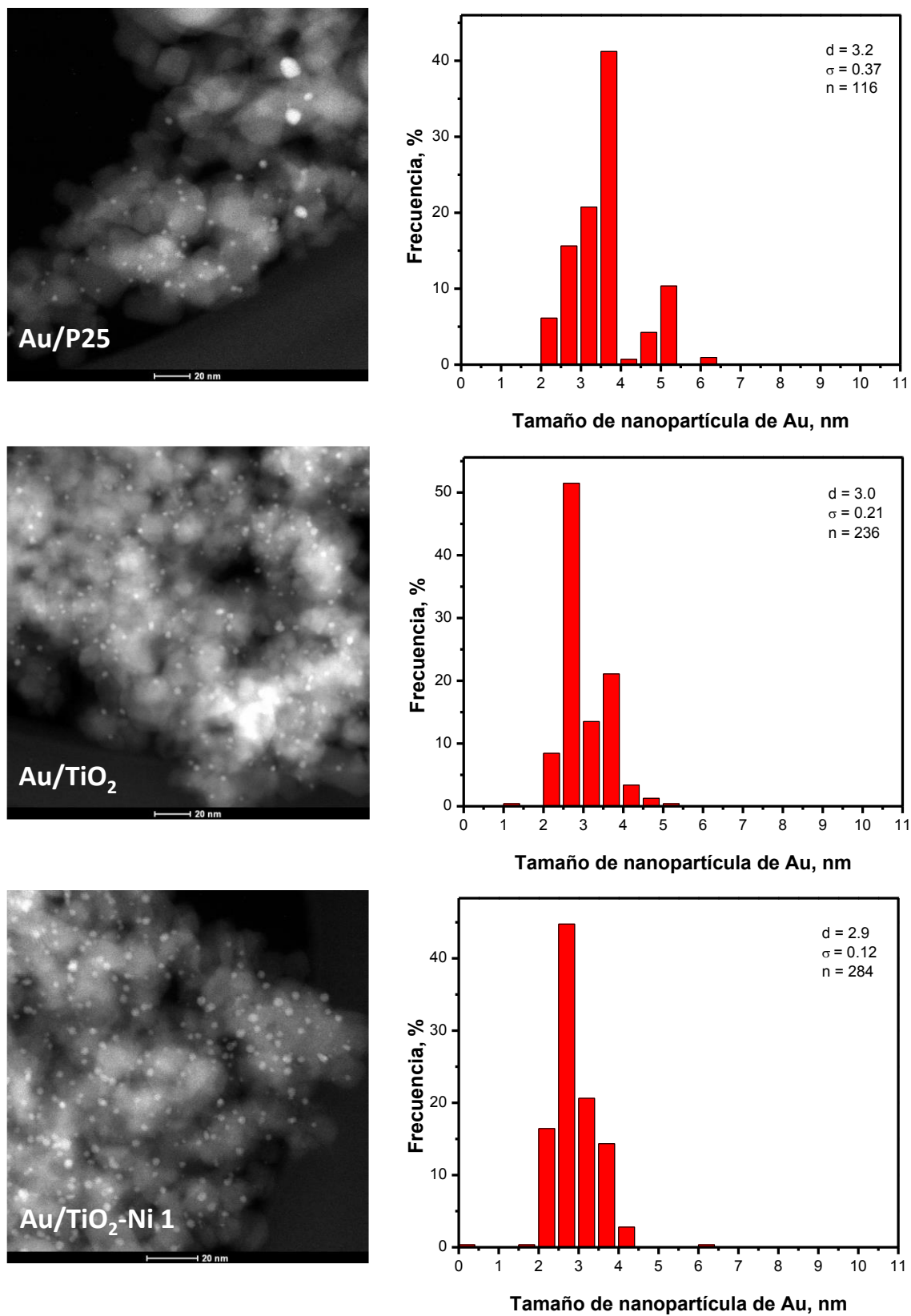
níquel [13] y por el alto número de vacancias de oxígeno producidas por la incorporación del agente dopante.

Es remarcable que para tamaños similares de AuNPs, estas muestras tienen diferentes temperaturas de reducción.



**Figura 5.4.** Termogramas de la reducción a temperatura programada de los fotocatalizadores Au/TiO<sub>2</sub>.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy - High Angle Annular Dark Field, *por sus siglas en inglés*), se muestran en la Figura 5.5. En todos los casos, se encontró una dispersión homogénea de AuNPs sobre los soportes TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Ni y P25. De acuerdo con el histograma de frecuencias realizado para cada fotocatalizador, las AuNPs se encuentran en un rango de distribución de 2.9 a 3.2 nm, únicamente para el fotocatalizador Au/P25 se encontraron segregados de oro mayores (mayores a 4 nm). Por lo tanto, la técnica de depósito-precipitación con urea es un excelente método para el depósito homogéneo de AuNPs sobre los soportes sol-gel TiO<sub>2</sub>. Debido al tamaño tan pequeño de las nanopartículas y de la carga de oro, no fue detectado ningún pico de difracción por DRX.

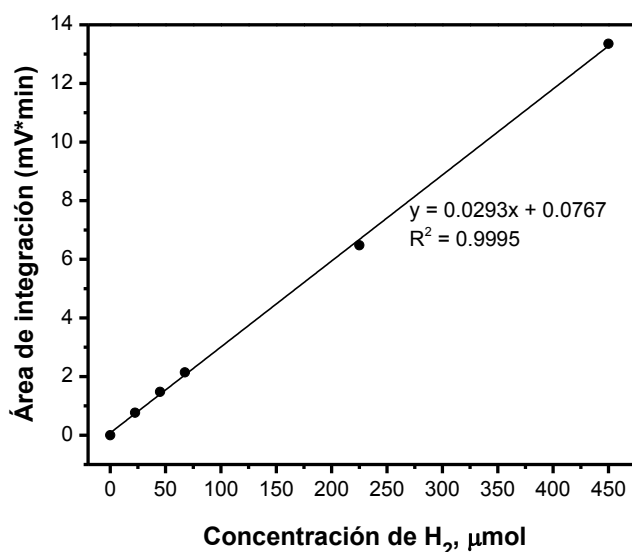


**Figura 5.5.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>.

## 5.2. Evaluación de los fotocatalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni en la reacción WS

### 5.2.1. Curva de calibración para la cuantificación de hidrógeno

En la Figura 5.6 se muestra la curva de calibración de hidrógeno, la ecuación de la recta obtenida ( $y=0.0293x + 0.0767$ ) servirá para la correcta conversión de las áreas de integración a concentración de H<sub>2</sub> y debido al valor obtenido en el coeficiente de correlación de 0.9995, el error asociado a las áreas de integración con respecto a la concentración de H<sub>2</sub> es despreciable.

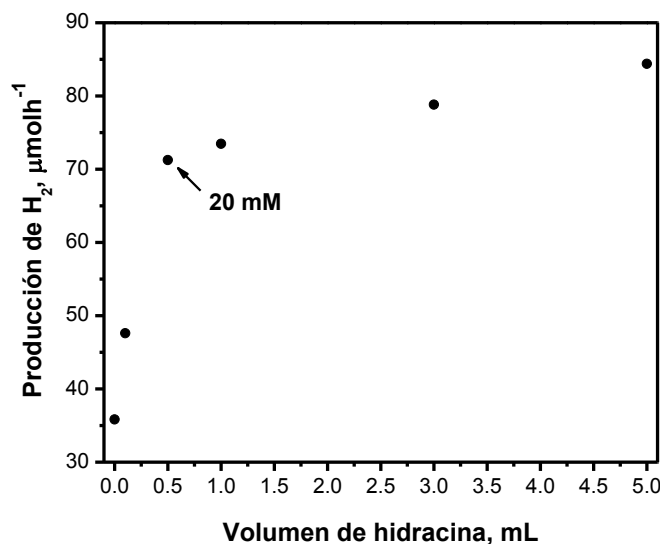


**Figura 5.6.** Curva de calibración para la cuantificación de H<sub>2</sub>, volúmenes de H<sub>2</sub> inyectados: 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 5.0 y 10.0 mL.

### 5.2.2. Calibración del volumen óptimo de hidracina

Respecto a la optimización del volumen de hidracina, se llevaron a cabo experimentos utilizando el fotocatalizador ZnS(en)<sub>0.5</sub>, este fue seleccionado debido a su ya conocida afinidad durante la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub>. La Figura 5.7 muestra el perfil de volumen óptimo de hidracina, la concentración de esta varió en el rango de 4 a 203 mM (0.1 a 5 mL). El primer punto corresponde a la actividad fotocatalítica exclusivamente del agua, indicando una producción de 30 µmol h<sup>-1</sup>, posteriormente, 0.1 mL tiene una producción 1.5 veces mayor respecto al primer punto, pero cuando se agregan 0.5 mL la producción es 2.2 veces mayor con 70

$\mu\text{mol h}^{-1}$ , los puntos posteriores no muestran un incremento tan significativo respecto a este punto, por lo tanto la adición de volúmenes superiores a 1 mL son considerados como un estado estacionario. De acuerdo con este perfil, 0.5 mL de hidracina (20 mM) son considerados como el volumen óptimo para esta reacción en estudio.



**Figura 5.7.** Perfil de producción de H<sub>2</sub> en función del volumen de hidracina utilizando ZnS(en)<sub>0.5</sub> como fotocatalizador.

### 5.3. Sistema agua – etanol

Los fotocatalizadores con y sin oro fueron evaluados bajo condiciones oxidantes utilizando un volumen del 50% de etanol (3.5 M) como agente de sacrificio óxido – reductor y los resultados de esto se muestran en la Figura 5.8. La velocidad de producción de hidrógeno fue estandarizada considerando la masa del fotocatalizador y el tiempo de reacción ( $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ). Inmediatamente se observa que el catalizador Au/TiO<sub>2</sub> alcanzó la máxima producción de hidrógeno, alrededor de 7 veces mayor que la fotólisis (ver Tabla 5.2), incluso resultó 4 veces más activo que el Au/P25. Este comportamiento puede estar asociado con las interacciones entre las AuNPs y el menor tamaño de partícula del soporte sol-gel TiO<sub>2</sub> respecto al comercial P25. Por otro lado, la evaluación de los soportes también se llevó a cabo, ya que es bien sabido que el TiO<sub>2</sub> no es viable durante la producción fotocatalítica

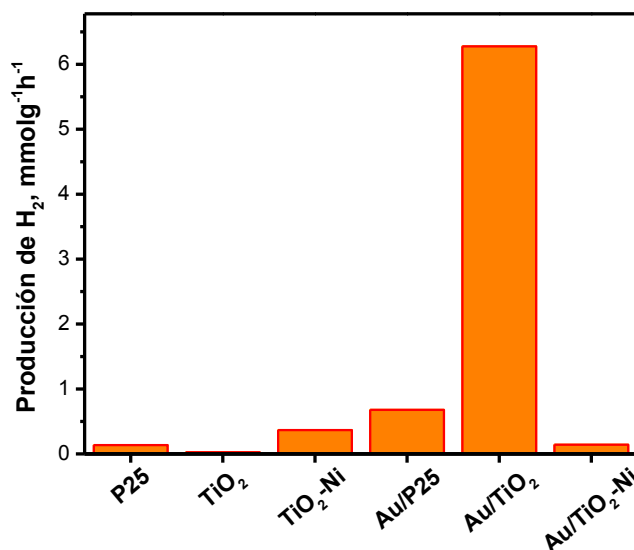
de H<sub>2</sub>. En este caso, el soporte TiO<sub>2</sub>-Ni mostró una mayor actividad, 1.3 veces más activo que la fotólisis, pero cuando este fue funcionalizado con AuNPs, las condiciones oxidantes se potencializó el efecto del níquel, enmascarando el efecto del oro y creando un ambiente electrónico competitivo entre el oro y el níquel, afectando de esta manera la producción de H<sub>2</sub>. En este caso, la presencia de cationes Ni<sup>2+</sup> en la red de TiO<sub>2</sub> crea vacancias las cuales llevan a una mayor movilidad de oxígeno, donando los electrones a los protones adsorbidos para producir H<sub>2</sub>, pero cuando las AuNPs están en la superficie, estos electrones son donados a las AuNPs cercanas y como consecuencia, la generación de H<sub>2</sub> disminuye.

Sin embargo, la diferencia más importante entre los fotocatalizadores más activos de TiO<sub>2</sub> y P25 es la presencia de la fase cristalina rutilo en este último. La energía de banda prohibida de la anatasa es 3.2 eV mientras que para el rutilo es 3.0 eV indicando que la estructura cristalina determina este valor, esto es debido a la diferencia en el nivel de la banda de conducción, la banda de conducción de la fase anatasa es mayor que en el rutilo. Por lo tanto, la combinación de fases entre anatasa y rutilo es la causa de un decremento en la actividad fotocatalítica.

En contraste el uso de TiO<sub>2</sub> nanocristalino mesoporoso con alta cristalinidad puede disminuir el número de defectos en la red y facilitar el transporte de electrones para reaccionar con la molécula de agua adsorbida en la superficie del TiO<sub>2</sub> [14].

La fase anatasa tiene una alta densidad de grupos hidroxilo superficiales, la relación anatasa/rutilo, para la P25 es 80:20, por lo tanto, este porcentaje de rutilo juega un papel primordial en el decremento de la actividad fotocatalítica [15]. Por lo tanto, la fase cristalina anatasa del TiO<sub>2</sub> es más eficiente que la fase cristalina rutilo debido a su nivel de Fermi mayor y su alto grado de hidroxilación. Por ejemplo, Verykios y Karakitsou reportaron que la producción fotocatalítica de hidrógeno a través de la ruptura de la molécula de agua sobre Pt/TiO<sub>2</sub> es significativamente afectado por la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub>, ya que la fase cristalina anatasa exhibe una producción de hidrógeno 7 veces más que el rutilo [16]. Esta baja actividad del rutilo se debe a la estructura de bandas, pues el potencial del rutilo es muy similar

al potencial de reducción del protón, mientras que para la anatasa esta 0.2 eV por encima, por lo tanto, la energía para fotoexcitar los electrones a la banda de conducción es mayor en anatasa que en rutilo [17].



**Figura 5.8.** Producción de H<sub>2</sub> estandarizada a 0.05 g de fotocatalizador utilizando una solución agua-etanol (50% vol, 3.5M).

#### 5.4. Sistema agua – hidracina

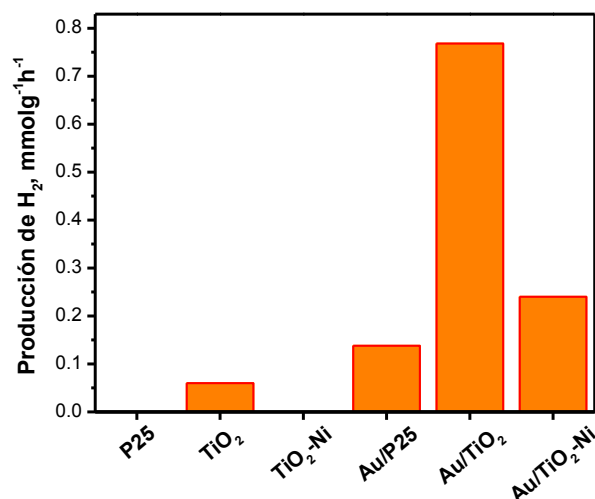
El sistema de hidracina como mediador óxido – reductor, resulta un método novedoso para la producción de hidrógeno, en este trabajo, se realizó utilizando una solución acuosa dosificada con una cantidad mínima de hidracina (0.5 mL, 20 mM). Los experimentos referentes a esta evaluación se muestran en la Figura 5.9, la evaluación de los soportes indicaron que el TiO<sub>2</sub> sol-gel presentó la mayor producción de hidrógeno, 1.3 veces más que la fotólisis. Para el resto de los soportes, la producción de hidrógeno fue despreciable. Cuando los soportes fueron funcionalizados con AuNPs, estos exhiben mejores velocidades de reacción respecto a la fotólisis, pero el Au/TiO<sub>2</sub> fue el mejor fotocatalizador con una producción total de 48.5 μmol h<sup>-1</sup>, es decir 4.8 veces más que la fotólisis, ver Tabla 5.2. En este caso, la cantidad de hidrógeno generado fue de 0.76 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, lo cual no es una cantidad comparable con el generado a partir de la solución agua-

etanol ( $6.28 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) debido a la concentración tan baja de agente de sacrificio óxido - reductor (hidracina). Este comportamiento confirma que la alta dispersión de AuNPs con tamaños pequeños (3 nm) sobre el  $\text{TiO}_2$  es un factor determinante para la alta actividad.

Con este agente de sacrificio, también el  $\text{Au/TiO}_2$  mostró ser el más activo respecto a  $\text{Au/P25}$  debido al efecto negativo que tiene la presencia de la fase cristalina rutilo, como ya se mencionó previamente [16].

Por otro lado, un efecto positivo de las AuNPs sobre el  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  puede ser observado aunque la producción de hidrógeno no sobrepasa el obtenido con el fotocatalizador  $\text{Au/TiO}_2$ . En este caso, probablemente, la presencia de hidracina modifica la interacción entre el oro y el soporte  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  y como consecuencia la fotoactividad es mejorada. En este caso, la hidracina actúa como donador de electrones hacia el soporte para la reducción de protones para producir  $\text{H}_2$ .

De acuerdo con los resultados, la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  depende del agente de sacrificio utilizado y se puede asumir que el método de preparación sol-gel provee un  $\text{TiO}_2$  con cristales pequeños y baja velocidad de recombinación en comparación con el  $\text{TiO}_2$  dopado con níquel sintetizado por el mismo método y con la P25. Las AuNPs también ayudan a reducir la velocidad de recombinación actuando como trampas de electrones.



**Figura 5.9.** Producción de  $\text{H}_2$  estandarizada a 0.05 g de fotocatalizador utilizando una solución agua-hidracina (0.25 %vol, 20 mM).



En la Tabla 5.2, se muestra un sumario del hidrógeno producido por los diferentes fotocatalizadores (soportes y fotocatalizadores con oro); esto sirve como cuadro comparativo para elucidar el fotocatalizador más activo en cada sistema y por lo tanto, seleccionar el más prometedor para su evaluación en pruebas de estabilidad.

**Tabla 5.2.** Cuadro comparativo de producción de hidrógeno en los dos sistemas.

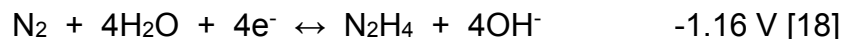
	Velocidad de producción de H <sub>2</sub> (μmol/h)	
	Agua-Hidracina ( <i>n</i> veces)*	Agua-Etanol ( <i>n</i> veces)*
<b>Fotólisis</b>	10.1	54.4
<b>P25</b>	8.4 (0.8)	61.2 (1.1)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	13.1 (1.3)	55.7 (1.0)
<b>TiO<sub>2</sub>-Ni</b>	8.2 (0.8)	72.7 (1.3)
<b>Au/P25</b>	17.0 (1.7)	88.3 (1.6)
<b>Au/TiO<sub>2</sub></b>	48.5 (4.8)	368.2 (6.8)
<b>Au/TiO<sub>2</sub>-Ni</b>	22.1 (2.2)	61.5 (1.1)

\**n* veces respecto a la fotólisis.

De acuerdo con estos resultados, y enfatizando en el catalizador TiO<sub>2</sub>-Ni no presenta actividad en el sistema agua – hidracina, pero si en el sistema agua – etanol, debido a que el níquel tiene propiedades óxido – reductoras.



En tanto que el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni presenta actividad en el sistema agua – hidracina debido a la transferencia de carga que proveen las nanopartículas de oro y al poder reductor que tiene la hidracina.



### 5.5. Efecto de la atmósfera de tratamiento térmico en el fotocatalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni

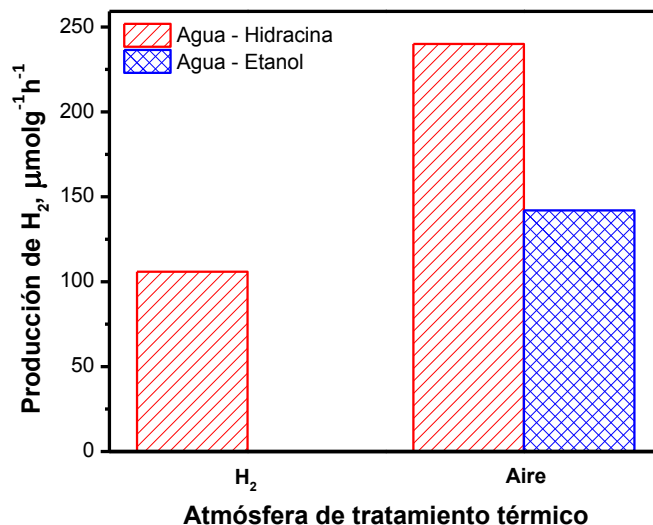
Se llevó a cabo un experimento comparativo para estudiar el efecto del tratamiento térmico a 300 °C durante la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> utilizando Au/TiO<sub>2</sub>-Ni bajo atmósferas de aire e hidrógeno.

En la Figura 5.10 se observan estos resultados, destacando que el tratamiento bajo atmósfera de hidrógeno provoca una disminución en la producción de H<sub>2</sub>, respecto al tratamiento bajo atmósfera de aire.

La alta actividad de los catalizadores con tratamiento térmico bajo atmósfera de aire se debe a que estos desarrollan una superficie con alta cobertura de grupos titanol (TiOH), los cuales actúan como centros de retención de los huecos formados en la banda de valencia, impidiendo de esta manera la recombinación del par h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> [19]. Además, bajo el tratamiento térmico con atmósfera de aire, el oxígeno presente en esta atmósfera satura las vacancias de oxígeno superficiales, impidiendo de esta manera la recombinación de cargas.

Por lo tanto, cuando los fotocatalizadores son tratados bajo atmósfera de H<sub>2</sub>, la cobertura de hidroxilos en la superficie disminuye y la densidad de defectos incrementa, consecuentemente, disminuye la actividad fotocatalítica [19].

Adicionalmente, las vacancias de oxígeno creadas por la incorporación de níquel en la red de TiO<sub>2</sub> tienen el efecto de actuar como sitios de recombinación, por lo tanto, los fotocatalizadores dopados tienden a disminuir su actividad durante la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub>.



**Figura 5.10.** Producción de hidrógeno comparativa del Au/TiO<sub>2</sub>-Ni bajo distintas atmósferas de tratamiento térmico (aire o H<sub>2</sub>) en los dos sistemas, agua-etanol y agua-hidracina.

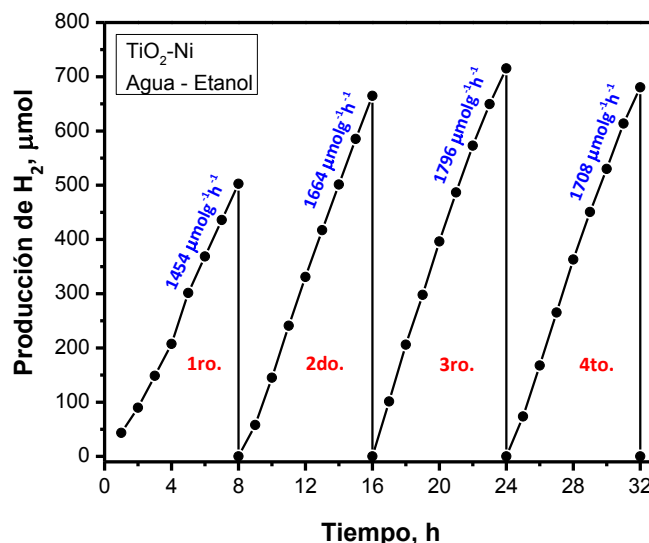
## 5.6. Estabilidad de los sistemas fotocatalíticos durante la WS

Se llevaron a cabo las respectivas pruebas de estabilidad utilizando los catalizadores TiO<sub>2</sub>-Ni y Au/TiO<sub>2</sub> en los sistemas agua-etanol y agua hidracina, respectivamente. Durante estos experimentos, no se hizo ningún tratamiento ni a las soluciones sacrificantes ni a los catalizadores.

### 5.6.1. Sistema agua – etanol con el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-Ni

En la Figura 5.11 se observa el comportamiento mostrado por el soporte TiO<sub>2</sub>-Ni en presencia de la solución agua-etanol, este catalizador fue seleccionado por su alta actividad hacia la generación de hidrógeno respecto al mismo catalizador con oro. En la gráfica se observa que el primer ciclo muestra una producción de hidrógeno de 1454 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, el segundo de 1664 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, el tercero de 1796 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y el cuarto de 1708 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Este incremento en la producción de H<sub>2</sub>, de acuerdo con la literatura, se debe a la formación de intermediarios ácidos como por ejemplo, acetaldehído, 2,3-butanediol, ácido etanoico, entre otros, estos

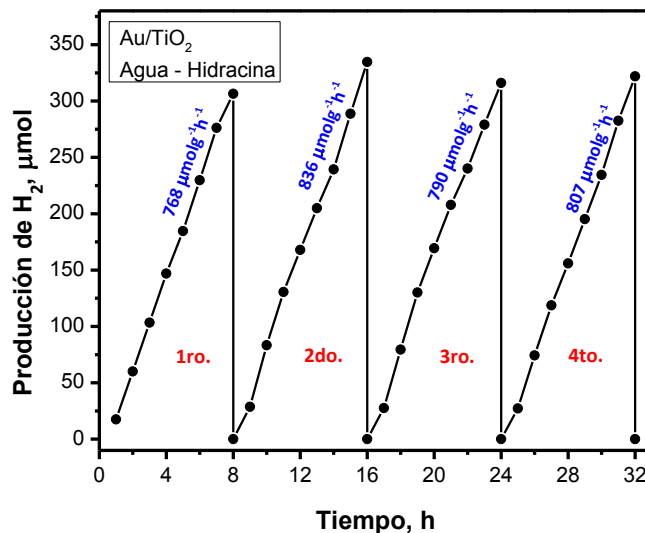
intermediarios ácidos mejoran la actividad fotocatalítica y a su vez funcionan como captadores de electrones [20].



**Figura 5.11.** Perfil de producción de H<sub>2</sub> durante 4 ciclos de reacción con TiO<sub>2</sub>-Ni usando la misma solución agua-etanol.

### 5.6.2. Sistema agua – hidracina con el fotocatalizador Au/TiO<sub>2</sub>

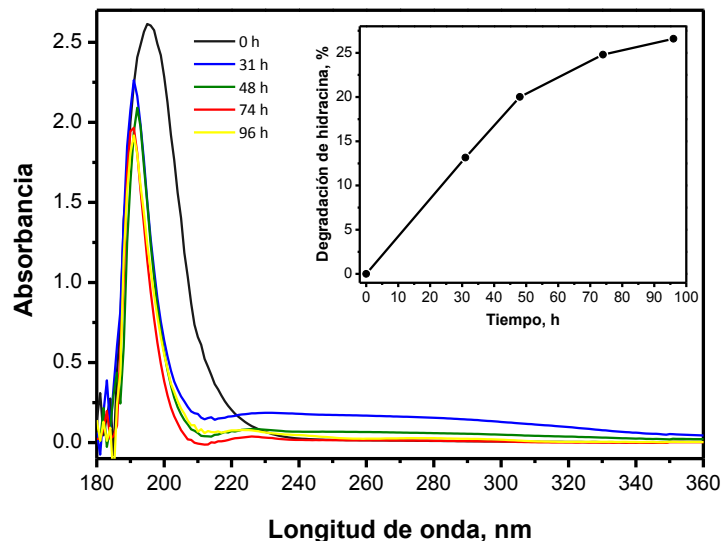
Mientras tanto, en la Figura 5.12 se muestra la prueba de estabilidad para el sistema agua – hidracina con el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>, en este gráfico se observa una producción similar de hidrógeno de 800 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> durante los cuatro ciclos que duró el experimento, no se mostró ninguna desactivación a pesar de que la solución agua-hidracina no fue cambiada durante las 32 horas de reacción, esto significa que la baja concentración de hidracina aún se encuentra donando electrones para favorecer la ruptura fotocatalítica de la molécula de agua hacia la producción de H<sub>2</sub>, por al menos 32 h.



**Figura 5.12.** Perfil de producción de H<sub>2</sub> durante 4 ciclos de reacción con Au/TiO<sub>2</sub> usando la misma solución agua-hidracina.

#### 5.6.2.1. Evolución de la hidracina durante la prueba de estabilidad

Durante el mismo experimento de estabilidad, se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de reacción, de los cuales, sus espectros UV-Vis se muestran en la Figura 5.13, indicando una constante agotamiento de la molécula donadora de electrones (hidracina) incluso a bajas concentraciones debido a la formación del intermediario tetrazano. Por lo tanto, la hidracina decreta alrededor de un 74% después de 32 horas de reacción con una constante producción de H<sub>2</sub>. Por lo tanto, la hidracina a bajas concentraciones puede actuar como un excelente agente de sacrificio manteniendo la misma concentración de producción de hidrógeno.



**Figura 5.13.** Degradación de la hidracina en función del tiempo para el fotocatalizador Au/TiO<sub>2</sub> en el sistema agua-hidracina durante 96 h de reacción.

#### 5.6.2.2. Estabilidad del fotocatalizador Au/TiO<sub>2</sub> en el sistema agua

Adicionalmente se realizó un experimento control donde no se utilizó ningún agente de sacrificio, es decir, solamente agua y utilizando Au/TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador, ver Figura 5.14. Este experimento mostró una producción de hidrógeno de 0.31 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, aspecto que corrobora que la hidracina mejora considerablemente dicha producción de hidrógeno. El segundo ciclo realizado únicamente alcanzó una producción de 0.23 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> g, cantidad menor al primer ciclo, por lo tanto se corrobora que la hidracina actúa como un sistema regenerativo y estable de electrones hacia la producción de hidrógeno.

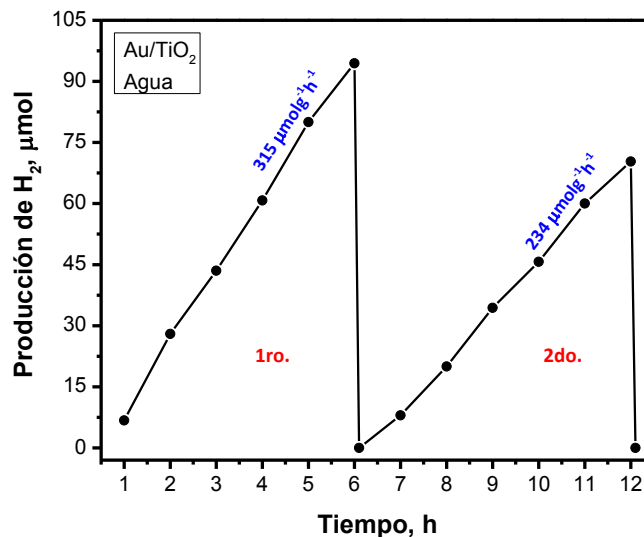
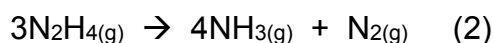
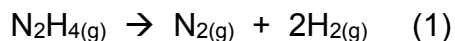


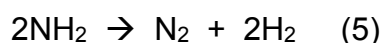
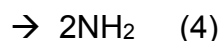
Figura 5.14. Perfil de producción de H<sub>2</sub> durante 2 ciclos de reacción con Au/TiO<sub>2</sub> usando agua.

### 5.6.2.3. Mecanismo de producción de hidrógeno utilizando el sistema agua-hidracina

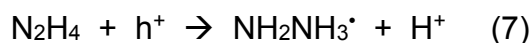
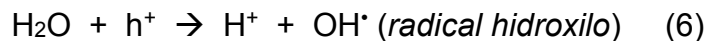
De acuerdo con la literatura, la hidracina puede ser descompuesta mediante dos reacciones competitivas i) descomposición completa y ii) descomposición incompleta [21]. La reacción 1 corresponde al almacenamiento de H<sub>2</sub> y en nuestro caso es promovida por las nanopartículas de metal noble soportadas en el TiO<sub>2</sub>. Es importante hacer notar que el Au es un metal noble representativo que muestra actividad catalítica hacia la descomposición de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O de acuerdo al siguiente mecanismo [22].



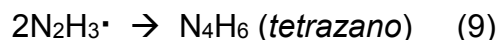
Como sea, el uso de radiación UV, es importante notar que la evolución de H<sub>2</sub> es obtenida a partir de la fotólisis e involucra las siguientes reacciones (3 - 5) [23, 24]



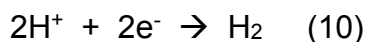
Considerando que la radiación UV puede disociar la molécula de agua hasta la formación del radical  $\text{OH}^\bullet$  (6) y que de acuerdo a la reactividad de la hidracina, puede ser atacada por estos radicales dependiendo del grado de protonación, en nuestro caso, a pH de 9, la solución contribuye a producir una molécula como intermediario, la cual es asignada al radical hidracilo,  $\text{N}_2\text{H}_3^\bullet$ , resultando en la reacción (8).



De esta manera, el radical hidracilo reacciona hasta la formación de la especie tetrazano (9).



Por lo tanto, los huecos positivos ( $h^+$ ) son consumidos a través de la formación del radical hidroxilo, y el tetrazano ( $\text{N}_4\text{H}_6$ ) es formado como intermediario en la vía de consumo de huecos. En adición, el consumo de electrones sobre las nanopartículas metálicas es (10).



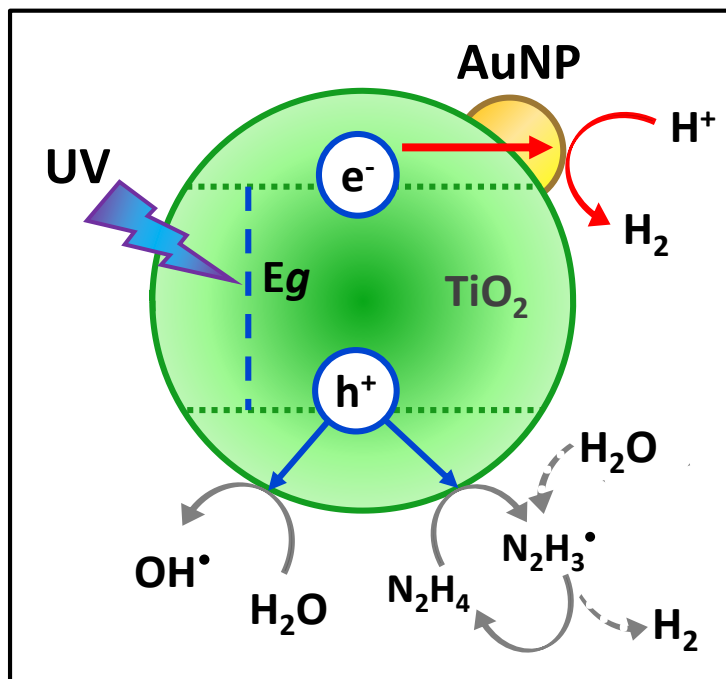
En resumen, cuando el  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  es irradiado con luz UV, los huecos fotogenerados reaccionan con agua e hidracina para formar los radicales hidracilo e hidroxilo hasta la formación de tetrazano, mientras que los electrones fotogenerados son transferidos a los protones para la formación de  $\text{H}_2$  sobre las AuNPs.

## 5.7. Resumen

A manera de resumen, en la Figura 5.15 se muestra un esquema ilustrativo de la producción fotocatalítica de hidrógeno. En este, se observa una partícula de dióxido de titanio excitada con radiación UV, los electrones generados en este proceso son captados por la nanopartícula de oro, favoreciendo la reducción de  $\text{H}^+$



hacia  $H_2$ . Mientras tanto, en la banda de valencia, los huecos son los responsables de la generación de radicales hidroxilo y además de la oxidación del agente de sacrificio (hidracina), la cual participa en un ciclo de autoregeneración para la constante producción de hidrógeno.



**Figura 5.15.** Diagrama ilustrativo de la producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando el catalizador Au/ $TiO_2$  e hidracina como agente de sacrificio.

Adicionalmente, en la Tabla 5.3, se muestra una comparación con la literatura de la cantidad de hidrógeno producido, estandarizado en las horas de reacción y la cantidad de catalizador ( $\mu mol h^{-1} g^{-1}$ ). Los datos encontrados se basaron únicamente en el uso de  $TiO_2$  como fotocatalizador y sus respectivas modificaciones superficiales, ya sea con rutenio, platino, rodio, oro u óxidos de níquel o cobre. En cuanto a los agentes de sacrificio, destaca el uso de metanol, acetonitrilo, EDTA, además de las condiciones básicas utilizando NaOH o  $Na_2CO_3$ .

En estos trabajos se reportan producciones de hidrógeno que van desde los 0.9 hasta los  $2000 \mu mol h^{-1} g^{-1}$ . Con el fotocatalizador Au/ $TiO_2$  e hidracina como agente de sacrificio (*este trabajo*) se obtiene una producción de hidrógeno hasta 2

veces superior al obtenido con catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, NiOx/TiO<sub>2</sub> y los agentes de sacrificio antes mencionados.

No obstante, la mayor producción de hidrógeno reportada en la literatura es de 2064  $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$  con un catalizador bimetálico Au-Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> y con metanol como agente de sacrificio [32], este valor corresponde a una tercera parte al obtenido en este trabajo utilizando etanol y el fotocatalizador Au/TiO<sub>2</sub>. Cabe mencionar que los catalizadores basados en oro están muy poco reportados durante la *water splitting*.

**Tabla 5.3.** Producción fotocatalítica de hidrógeno, comparación con la literatura.

Catalizador	Producción de H <sub>2</sub> ( $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ )	Fuente de H <sub>2</sub>	Referencia
Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> /TiO <sub>2</sub>	0.9	Agua, MeOH	[25]
NiOx/TiO <sub>2</sub>	6	3M NaOH	[26]
Pt/TiO <sub>2</sub>	106	Agua	[27]
Pt/TiO <sub>2</sub>	156	Acetonitrilo	[28]
Pt/TiO <sub>2</sub> (Zn-porfirina)	182	EDTA	[29]
Pt/TiO <sub>2</sub>	210	Acetonitrilo	[28]
Rh/TiO <sub>2</sub>	449	Vapor de agua	[30]
Pt/TiO <sub>2</sub>	568	2.2M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[31]
<b>Au/TiO<sub>2</sub></b>	<b>970</b>	<b>Agua – Hidracina</b>	<b>Este trabajo</b>
Au/TiO <sub>2</sub>	1204	Agua – MeOH	[32]
Au-NiO/TiO <sub>2</sub>	1636	Agua - MeOH	[32]
Au-Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	2064	Agua - MeOH	[32]
<b>Au/TiO<sub>2</sub></b>	<b>7364</b>	<b>Agua – Etanol</b>	<b>Este trabajo</b>

## 5.8. Conclusiones

- El catalizador Au/TiO<sub>2</sub> mostró la mayor actividad fotocatalítica durante la producción de hidrógeno en ambos sistemas (etanol e hidracina), debido a que las AuNPs actúan como trampas de electrones inhibiendo la recombinación de cargas.
- Los catalizadores dopados con níquel tuvieron una baja producción de hidrógeno, debido a que el dopaje generó exceso de vacancias de oxígeno superficiales, las cuales actúan como centros de recombinación.
- El tratamiento térmico óptimo fue bajo atmósfera de aire, pues este tiene las funciones de *i*) generar una superficie con alta concentración de grupos titanol, los cuales actúan como captadores de huecos y *ii*) saturar las vacancias de oxígeno superficiales, inhibiendo la recombinación de cargas.
- La presencia de la fase cristalina rutilo (Au/P25) causa un decremento en la producción fotocatalítica de hidrógeno debido a que el rutilo no tiene el potencial óxido – reductor para la reducción del H<sub>2</sub>O, respecto al NHE.
- La hidracina a bajas concentraciones (20 mM) tiene el rol de agente dosificante de sacrificio, manteniendo una producción de hidrógeno constante por al menos 50 h, indicando además que esta molécula participa en un proceso óxido – reductor, con una degradación mínima del 20%, después de 100 horas de reacción.
- El mecanismo de reacción planteado, involucra el consumo de huecos para la formación de radicales hidroxilo e hidracilo hasta la formación de la molécula tetrazano.

## 5.9. Referencias bibliográficas

- 
- [1] A. Guinier. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, 2nd ed., W. H. Freeman Company: San Francisco; 1963.
- [2] Y. Chen, X. Zhou, X. Zhao, X. He, X. Gu. Crystallite structure, surface morphology and optical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  composite thin films by sol-gel method. *Mater. Sci. Eng. B.* 151 (2008) 179 – 186.
- [3] B. J. Wood; V. M. Goldschmidt Medalist Lecture, Goldschmidt 2003, Kurashiki (Japan).
- [4] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki. Raman spectrum of anatase,  $\text{TiO}_2$ . *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321 – 324.
- [5] V. Samuel, R. Pasricha, V. Ravi. Synthesis of nanocrystalline rutile. *Ceram. Int.* 31 (2005) 555 – 557.
- [6] B. Xin, Z. Ren, P. Wang, J. Liu, L. Jing, H. Fu. Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for the  $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$  photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4390 – 4395.
- [7] J. C. Parker, R. W. Siegel. Raman microprobe study of nanophase  $\text{TiO}_2$  and oxidation-induced spectral changes. *J. Mater. Res.* 5 (1990) 1246 – 1252.
- [8] J. Zhu, J. Ren, Y. Huo, Z. Bian, H. Li. Nanocrystalline  $\text{Fe/TiO}_2$  visible photocatalyst with a mesoporous structure prepared via a nonhydrolytic sol-gel route. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 18965 – 18969.
- [9] R. Lopez, R. Gomez. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial  $\text{TiO}_2$ : a comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 61 (2012) 1 – 7.
- [10] C. Wang, C. Liu, X. Zheng, J. Chen, T. Shen. The surface chemistry of hybrid nanometer-sized particles 1. Photochemical deposition of gold on ultrafine  $\text{TiO}_2$  particles. *Colloids. Surf. A.* 131 (1998) 271 – 280.
- [11] A. Sandoval, A. Gomez-Cortes, R. Zanella, G. Diaz, J. M. Saniger. Gold nanoparticles: support effects for the WGS reaction. *J. Mol. Catal. A.* 278 (2007) 200 – 208.
- [12] M. Hinojosa Reyes, V. Rodríguez González, R. Zanella. Gold nanoparticles supported on  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  as catalysts for hydrogen purification via water-gas shift reaction. *RSC Adv.* 4 (2014) 4308 – 4316.
- [13] R. Zanella, V. Rodríguez González, Y. Arzola, A. Moreno Rodríguez.  $\text{Au/Y-TiO}_2$  catalysts: high activity and long-term stability in CO oxidation. *ACS Catal.* 2 (2012) 1 – 11.
- [14] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa. Photocatalytic evolution of hydrogen over nanocrystalline mesoporous titania prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process. *Catal. Commun.* 6 (2005) 119 – 124.
- [15] O. Rosseler, S. V. Muthukonda, M. Karkmaz-Le Du, S. Schmidlin, N. Keller, V. Keller. Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and  $\text{Au/TiO}_2$  (anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion. *J. Catal.* 269 (2010) 179 – 190.
- [16] K. E. Karakitsou, X E Verykios. Effects of altrivalent cation doping of titania on its performance as a photocatalyst for water cleavage. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1184 – 1189.
- [17] K. Shimura, H. Yoshida. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2467 – 2481.
- [18] V. Rosca, M. T. M. Koper. Electrocatalytic oxidation of hydrazine on platinum electrodes in alkaline solutions. *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 5199 – 5205.
- [19] N. L. Wu, M. S. Lee, Z. J. Pon, J. Z. Hsu. Effect of calcination atmosphere on  $\text{TiO}_2$  photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution. *J. Photochem. Photobiol. A.* 163 (2004) 277 – 280.
- [20] H. Lu, J. Zhao, L. Li, L. Gong, J. Zheng, L. Zhang, Z. Wang, J. Zhang, Z. Zhu. Selective oxidation of sacrificial ethanol over  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts during water splitting. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3384 – 3388.
- [21] J. Zhang, Q. Kang, Z. Yang, H. Dai, D. Zhuang, P. Wang. A cost-effective  $\text{NiMoB-La(OH)}_3$  catalyst for hydrogen generation from decomposition of alkaline hydrous hydrazine solution. *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 11623 – 11628.

- [22] M. Zheng, R. Cheng, X. Chen, N. Li, L. Li, X. Wang, T. Zhang. A novel approach for CO-free H<sub>2</sub> production via catalytic decomposition of hydrazine. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 30 (2005) 1081 – 1089.
- [23] L. J. Stief, V. J. Decarlo, R. J. Mataloni. Vacuum ultraviolet photochemistry. VII. Photolysis of hydrazine at 12336 and 1470 Å. *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 592 – 598.
- [24] L. J. Stief, V. J. Decarlo. Vacuum-ultraviolet photochemistry. V. Molecular elimination of nitrogen in the photolysis of hydrazine. *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 4638 – 4639.
- [25] T. Kajiwara, K. Hasimoto, T. Kawai, T. Sakata. Dynamics of luminescence from Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> adsorbed on semiconductors surfaces. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4516 – 4522.
- [26] A. Kudo, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi. Photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> loaded with NiO. *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 517 – 519.
- [27] S. Tabata, N. Nishida, Y. Masaki, K. Tabata. Stoichiometric photocatalytic decomposition of pure water in Pt/TiO<sub>2</sub> aqueous suspension system. *Catal. Lett.* 34 (1995) 245 – 249.
- [28] R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa. Significant influence of solvent on hydrogen production from aqueous I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> redox solution using dye-sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light irradiation. *Chem. Phys. Lett.* 379 (2003) 230 – 235.
- [29] E. A. Malinka, G. L. Kamalov, S. V. Vodzinskii, V. I. Melnik, Z. I. Zhilina. Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide. *J. Photochem. Photobiol. A* 90 (1995) 153 – 158.
- [30] K. Yamaguti, S. Sato. Photolysis of water over metallized powdered titanium dioxide. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 81 (1985) 1237 - 1246.
- [31] K. Sayama, H. Arakawa. Effect of carbonate salt addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over Pt-TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1647 – 1654.
- [32] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, S. E. Collins, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez. Photocatalytic hydrogen production by Au-MxO<sub>y</sub> (M= Ag, Cu, Ni) catalysis supported on TiO<sub>2</sub>. *Catal. Commun.* 47 (2014) 1 – 6.

## Conclusiones generales

- Con el método sol – gel se logró el dopaje sustitucional del  $\text{TiO}_2$  con los iones metálicos níquel, cobre y hierro, generando soportes reducibles con vacancias de oxígeno, benéficos durante la quimisorción de CO en las reacciones de oxidación de CO y WGS. La principal fase cristalina fue la anatasa, con una estabilidad a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y un área superficial superior a la Degussa P25 – comercial. Además, las propiedades fisicoquímicas y óxido – reductoras observadas fueron ideales para las reacciones en estudio.
- El método de depósito – precipitación con urea aunado con el tratamiento térmico de activación garantiza la obtención de nanopartículas de oro con un tamaño promedio de 3 nm de diámetro, altamente dispersas y estables temporalmente en las reacciones estudiadas. Estas partículas son las responsables de llevar a cabo la quimisorción de CO durante las reacciones de oxidación de CO y WGS y de actuar como trampas de electrones para reducir los protones ( $\text{H}^+$ ) hacia la formación de  $\text{H}_2$ .
- Los nanocatalizadores monometálicos mostraron una alta actividad catalítica respecto a los catalizadores de referencia y sistemas bimetálicos (Au-Ru y Au-Co).
- En la reacción de desplazamiento de vapor de agua y la reacción de oxidación de CO, los catalizadores de níquel mostraron la mejor actividad catalítica, resultado de una participación sinérgica Ni – Au/ $\text{TiO}_2$ . En ambas reacciones se detectó por espectroscopia DRIFTS una banda a aproximadamente  $1900\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la formación de una especie puenteada  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  y específicamente en la WGS se detectó la formación de nanopartículas metálicas de níquel superficiales ( $2075\text{ cm}^{-1}$ ) a una temperatura de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Los catalizadores de hierro también mostraron una participación sinérgica durante la reacción de oxidación de CO, además de la alta actividad catalítica comparada contra los materiales de referencia. Teniendo una conversión de CO del 70 % a  $15\text{ }^\circ\text{C}$ , menor a la temperatura ambiente. Mediante

espectroscopia DRIFTS se detectó la formación de nuevos sitios de adsorción (Fe – CO) con la banda formada a  $2066\text{ cm}^{-1}$ .

- En la generación de hidrógeno durante la ruptura fotocatalítica de la molécula de agua, el catalizador Au/TiO<sub>2</sub> mostró una producción de hidrógeno de  $368.2\text{ }\mu\text{mol/h}$  (agua - etanol) y de  $48.5\text{ }\mu\text{mol/h}$  (agua – hidracina). Estos valores representan 7 y 5 veces más que la propia fotólisis. El empleo de hidracina a concentraciones milimolares como agente de sacrificio es destacable pues permite una dosificación por al menos 4 ciclos (32 horas) actuando como agente regenerador de electrones.

## Perspectivas

- Confirmar con las técnicas de caracterización: Fotoluminiscencia, Microscopía Electrónica de Transmisión (EELS) o EXAFS el efecto de dopaje que tiene la incorporación de iones Ni, Cu y Fe dentro de la red de TiO<sub>2</sub>.
- Evaluar la formación de la resonancia del plasmón superficial del oro durante las reacciones de oxidación de CO y WGS, mediante el estudio *in situ* de espectroscopia UV-Vis, bajo el efecto de la temperatura y atmósfera de monóxido de carbono.
- Cuantificación de la concentración nominal de oro de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Fe y Au/TiO<sub>2</sub>-Ni mediante ICP, valores que ayudarán a la determinación del *turnover frequency* (TOF) de las reacciones de oxidación de CO y WGS.
- Estudiar superficialmente los catalizadores bimetálicos Au-Ru/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 y Au-Co/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 mediante espectroscopia DRIFTS para la elucidación de los sitios activos de adsorción de CO. Adicionalmente, caracterizarlos mediante Microscopía Electrónica de Transmisión para determinar la estructura de las partículas bimetálicas.
- Evaluar la serie de catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Fe durante la WGS y encontrar las condiciones óptimas de tratamiento térmico *in situ*.
- Evaluación de las series de catalizadores dopados con cobre TiO<sub>2</sub>-Cu y Au/TiO<sub>2</sub>-Cu durante la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub>, llevando a cabo las pruebas de caracterización y estabilidad pertinentes.
- Evaluar la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> bajo radiación visible y solar.
- Elucidación y establecimiento de mecanismos de reacción durante la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub>, mediante la determinación de subproductos utilizando las técnicas de *i*) cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés) y *ii*) cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, *por sus siglas en inglés*).



## Anexo 1. Resultados adicionales de la WGSR

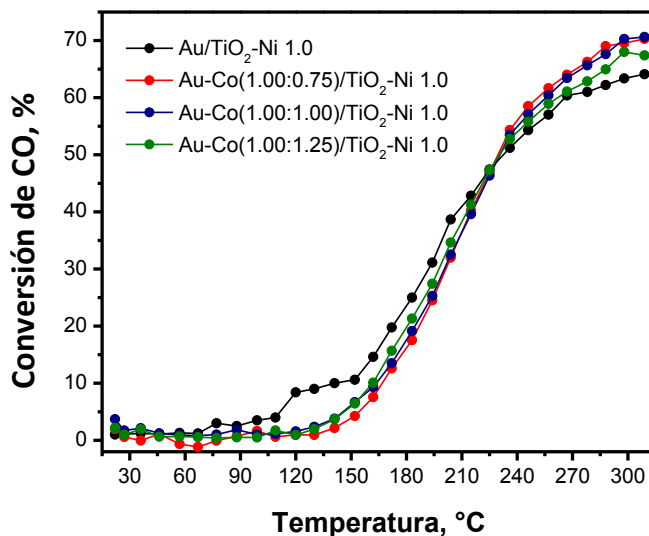
En este anexo se muestran los resultados de la reacción de desplazamiento de vapor de agua de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Cu y de los sistemas bimetálicos Au-Ru/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 y Au-Co/TiO<sub>2</sub>-Ni 1.

Los resultados de los catalizadores de cobre mostraron una actividad catalítica menor respecto a los materiales de referencia Au/TiO<sub>2</sub> y Au/P25. Asimismo, los catalizadores bimetálicos tuvieron un desempeño catalítico menor respecto a los sistemas monometálicos. Es por ello que estos resultados se encuentran formando parte del anexo, pues la finalidad de este trabajo doctoral estaba basado en encontrar catalizadores con altas conversiones de CO a bajas temperaturas de reacción. Es decir, parte de los objetivos era encontrar una sinergia entre el Cu- Au, Au-Ru y Au-Co que propiciara nuevos sitios de adsorción de CO mejorando la estabilidad y actividad catalítica.

### A.1. Sistemas bimetálicos Au-X/TiO<sub>2</sub>-Ni 1

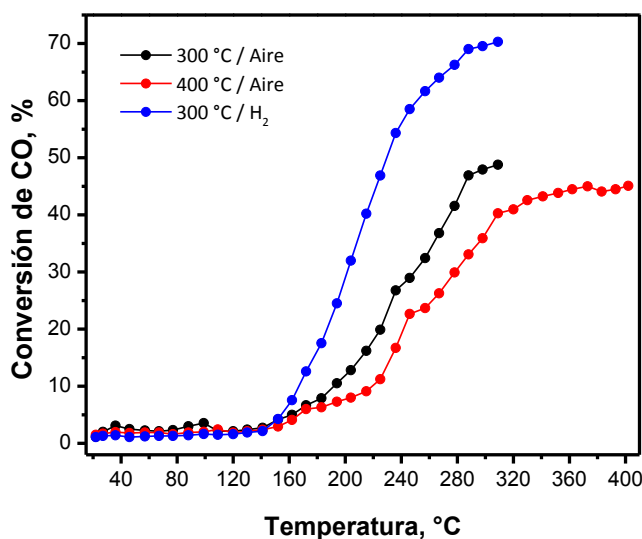
#### A.1.1. Sistema Au-Co/TiO<sub>2</sub>-Ni 1

De acuerdo con los resultados del sistema monometálico Au/TiO<sub>2</sub>-Ni, se seleccionó el catalizador con 1% p/p en níquel para el posterior depósito de nanopartículas de cobalto. Manteniendo un 2% p/p de oro, se trabajó con concentraciones de cobalto para obtener las proporciones de 0.75, 1.00 y 1.25 respecto a la carga de oro. En la Figura A.1 se observa el comportamiento de estos catalizadores en la WGSR bajo tratamiento térmico *in situ* de 300 °C en atmósfera de H<sub>2</sub>. De acuerdo con estos resultados, la proporción Au-Co (1:1) muestra el mejor comportamiento catalítico con una conversión del 70%, respecto al sistema monometálico tratado bajo las mismas condiciones, también se puede ver que cuando se trabaja con una carga de Au-Co (1:1.25), la actividad decrementa en un 5% respecto a la proporción 1:1.



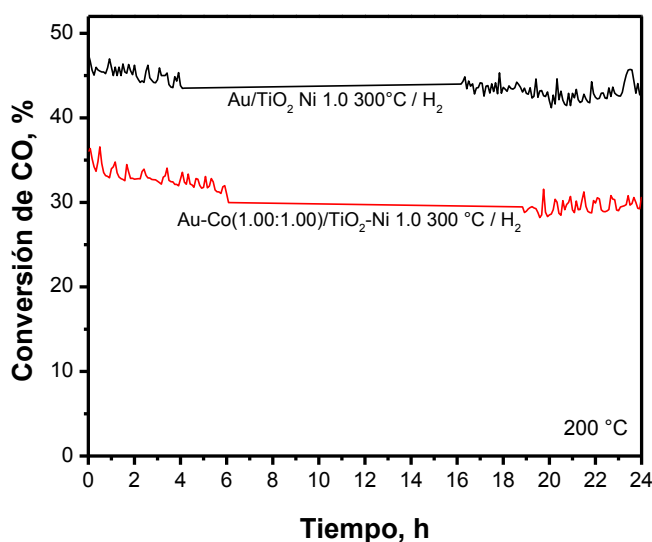
**Figura A.1.** Catalizadores Au-Co/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 tratados térmicamente a 300 °C con flujo de H<sub>2</sub> durante la conversión de CO durante la WGSR.

La optimización de las condiciones de tratamiento térmico *in situ* se muestran en la Figura A.2, claramente se observa que a 300 °C se obtienen las mayores conversiones de CO, mientras que a temperaturas superiores o bajo atmósfera de aire, la actividad decreta hasta un 40 o 45 % durante la conversión de CO.



**Figura A.2.** Conversión de CO durante la WGSR variando las condiciones del tratamiento térmico *in situ*.

En la Figura A.3 se muestran los resultados correspondientes a las pruebas de desactivación de los catalizadores mono- y bimetálicos, esta prueba se realizó a 200 °C, pues a esta temperatura se tiene actividad catalítica comparable de ambos catalizadores. El sistema monometálico muestra una conversión de CO aproximadamente del 45 %, mientras que para el sistema bimetálico es de 35 %, no obstante, ambos sistemas son bastante estables, sin embargo, el sistema monometálico es el que muestra una menor desactivación respecto al bimetálico, este último mostró un 5 % de desactivación después de 24 horas de reacción. Por lo tanto, estos sistemas no fueron caracterizados por ninguna técnica, ya que no se observó un efecto positivo durante la adición de cobalto en la superficie del catalizador.

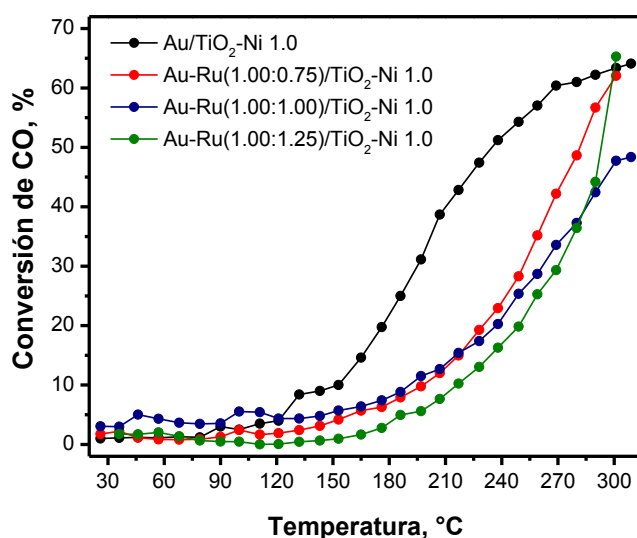


**Figura A.3.** Prueba de desactivación a 200 °C de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1y Au-Co/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 tratados a 300 °C con flujo de H<sub>2</sub>.

### A.1.2. Sistema Au-Ru/TiO<sub>2</sub>-Ni 1

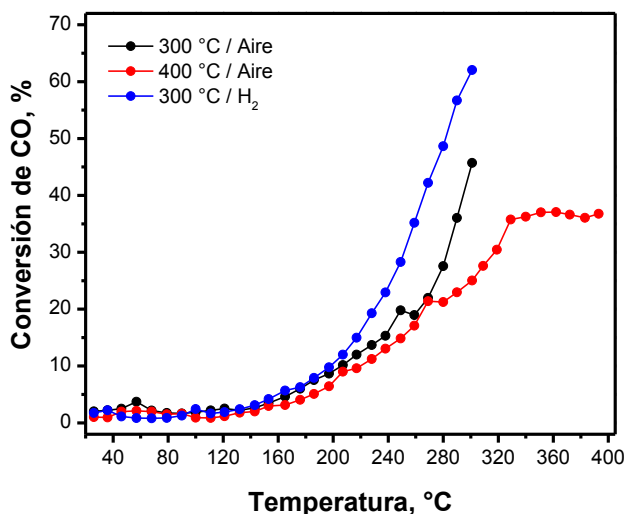
Debido a las propiedades catalíticas que presenta el rutenio, también fue evaluado en conjunto con el oro para la obtención del sistema bimetálico en las relaciones atómicas 1:0.75, 1:1 y 1:1.25, en donde el oro se mantuvo constante en 2% en contenido en peso, en la Figura A.4, se observan los resultados durante la

evaluación de la WGSR de esta serie de catalizadores utilizando un tratamiento térmico *in situ* de 300 °C con atmósfera de H<sub>2</sub>. Claramente se observa que el catalizador que muestra la mejor actividad es el monometálico Au/TiO<sub>2</sub>-Ni, ya que la conversión de CO inicia alrededor de 120 °C, mientras que cualquiera de los bimetalicos inicia hasta 180 °C, no obstante, los sistemas Au-Ru 1:0.75 y 1:1.25 alcanzan una conversión máxima de CO de 65 %, mientras que el catalizador Au-Ru 1:1 mostró una mayor desactivación alcanzando una conversión máxima del 50 %.



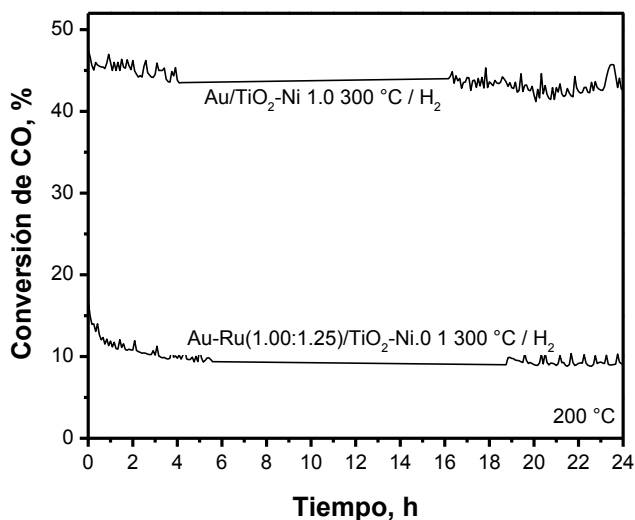
**Figura A.4.** Catalizadores Au-Co/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 tratados térmicamente a 300 °C con flujo de H<sub>2</sub> durante la conversión de CO durante la WGSR.

Continuando con el protocolo experimental, en la Figura A.5 se muestra la exploración de distintas temperaturas y atmósferas de tratamiento, observando que a una temperatura de 400 °C y con atmósfera de aire se presenta una desactivación de los catalizadores alcanzando conversiones de CO de 30 o 45 %, respectivamente.



**Figura A.5.** Conversión de CO durante la WGS variando las condiciones del tratamiento térmico *in situ*.

Para finalizar el protocolo, se realizó la respectiva prueba de desactivación a 200 °C con tratamiento térmico *in situ* de 300 °C en atmósfera de H<sub>2</sub>, ver Figura A.6. El catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 mostró una conversión de CO del 45%, constante durante las 24 horas de reacción, mientras que el catalizador bimetalico mostró una desactivación del 15 al 10% a las 24 horas de reacción. Por lo tanto, la adición de un segundo elemento a la superficie monometálica no muestra un efecto sinérgico positivo durante la evaluación de esta reacción. De acuerdo con estos resultados, no se realizaron caracterizaciones superficiales ni estructurales.

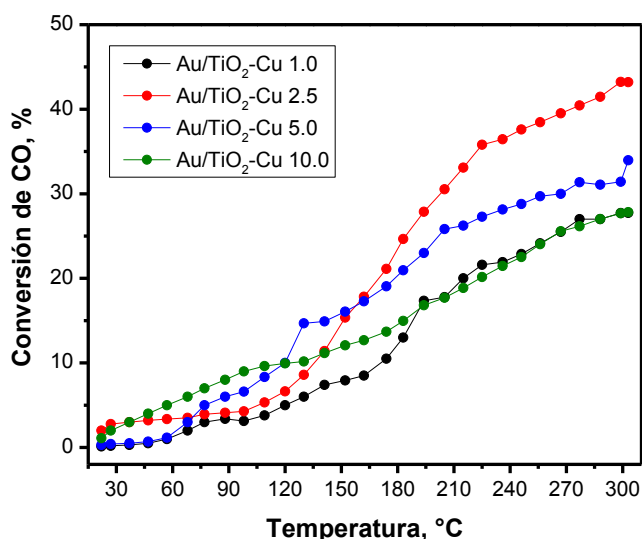


**Figura A.6.** Prueba de desactivación a 200 °C de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Ni 1y Au-Co/TiO<sub>2</sub>-Ni 1 tratados a 300 °C con flujo de H<sub>2</sub>.

## A.2. Sistema Au/TiO<sub>2</sub>-Cu

### A.2.1. Evaluación catalítica durante la reacción *water-gas shift*

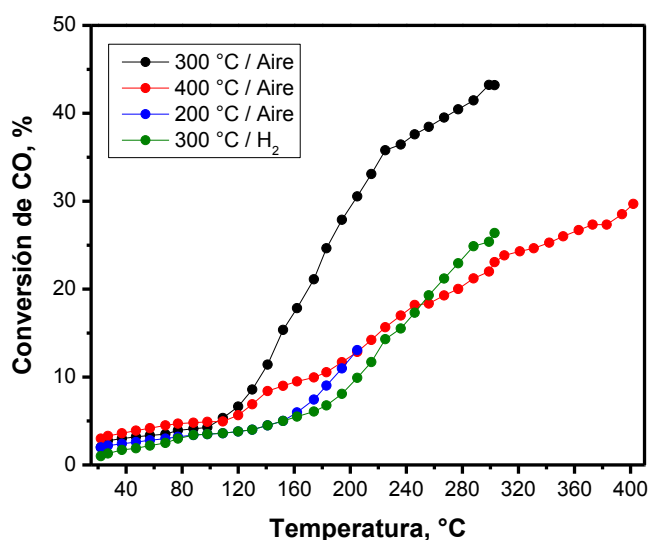
La siguiente serie de soportes evaluados en la WGSR fue la de TiO<sub>2</sub>-Cu, ya que el cobre destaca por sus propiedades catalíticas antes descritas, en la Figura A.7 se observan las cinéticas de la WGSR, manejando una temperatura óptima de tratamiento térmico *in situ* de 300 °C bajo atmósfera de aire. La reacción inicia a 120 °C, siendo el catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Cu 2.5 % el más activo, con una conversión de CO máxima del 43 %, seguido del contenido al 5% (38 %), finalmente 1 y 10 % con conversiones similares del 27 %.



**Figura A.7.** Catalizadores Au /TiO<sub>2</sub>-Cu tratados térmicamente a 300 °C con flujo de aire durante la conversión de CO durante la WGSR.

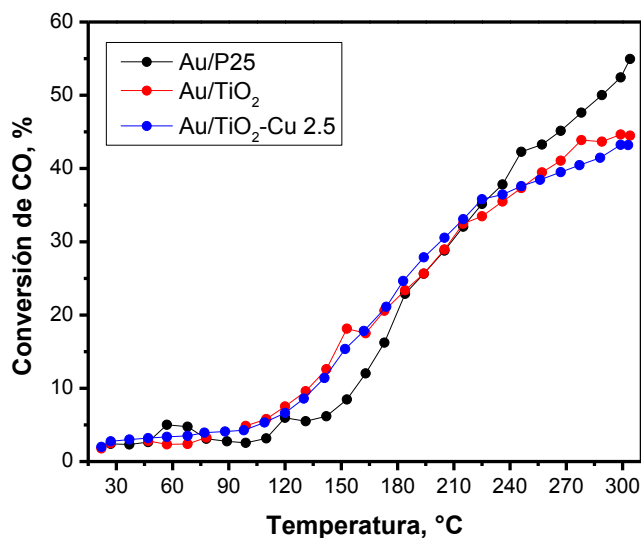
Posteriormente, se realizó la evaluación con otras condiciones de tratamiento térmico *in situ*, en la Figura A.8 se muestran estos resultados, y se observa que a temperaturas de activación menores y mayores a los 300 °C, los catalizadores muestran una desactivación, lo mismo sucede cuando se cambia la atmósfera de tratamiento a H<sub>2</sub>. Por lo tanto, los catalizadores tienen un mejor funcionamiento cuando son tratados a 300 °C bajo atmósfera de aire, ya que tanto las

nanopartículas de oro como el soporte prefieren condiciones oxidantes para llevar a cabo las reacciones involucradas durante la WGSR.



**Figura A.8.** Conversión de CO durante la WGSR variando las condiciones del tratamiento térmico *in situ*.

Comparando la actividad del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Cu 2.5 tienen una actividad 1.3 veces inferior respecto a las referencias Au/TiO<sub>2</sub> y Au/P25, ver Figura A.9. Hasta este punto, solamente se concluye, que el porcentaje óptimo de cobre es del 2.5%, pues a porcentajes mayores o menores de agente dopante la actividad catalítica decrementa.



**Figura A.9.** Comparación de la actividad catalítica durante la WGS del Au/TiO<sub>2</sub>-Cu contra los catalizadores de referencia, tratados térmicamente a 300 °C con flujo de aire.

### A.2.2. Caracterización estructural y superficial de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Cu

Tratando de entender este comportamiento, se analizó la estructura de los soportes mediante difracción de rayos X, en la Figura A.10 se muestran los difractogramas, en todos los soportes prevalece la fase cristalina anatasa (JCPDS 04-002-2678), y solamente para el soporte que tiene un contenido de cobre del 10% presenta dos picos representativos del óxido de cobre, CuO (JCPDS 5-0661).



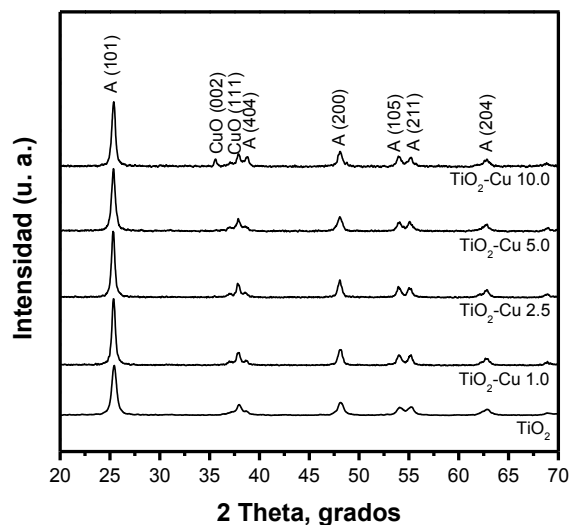
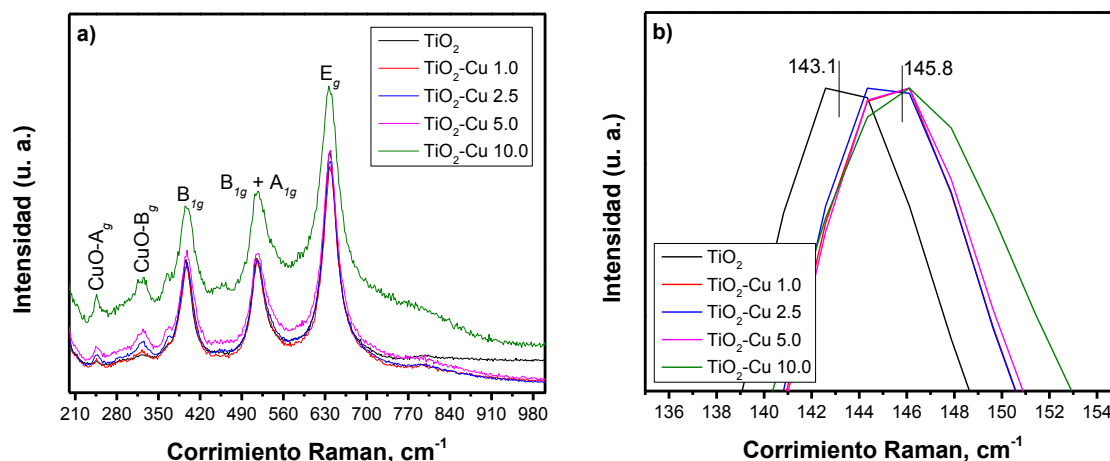


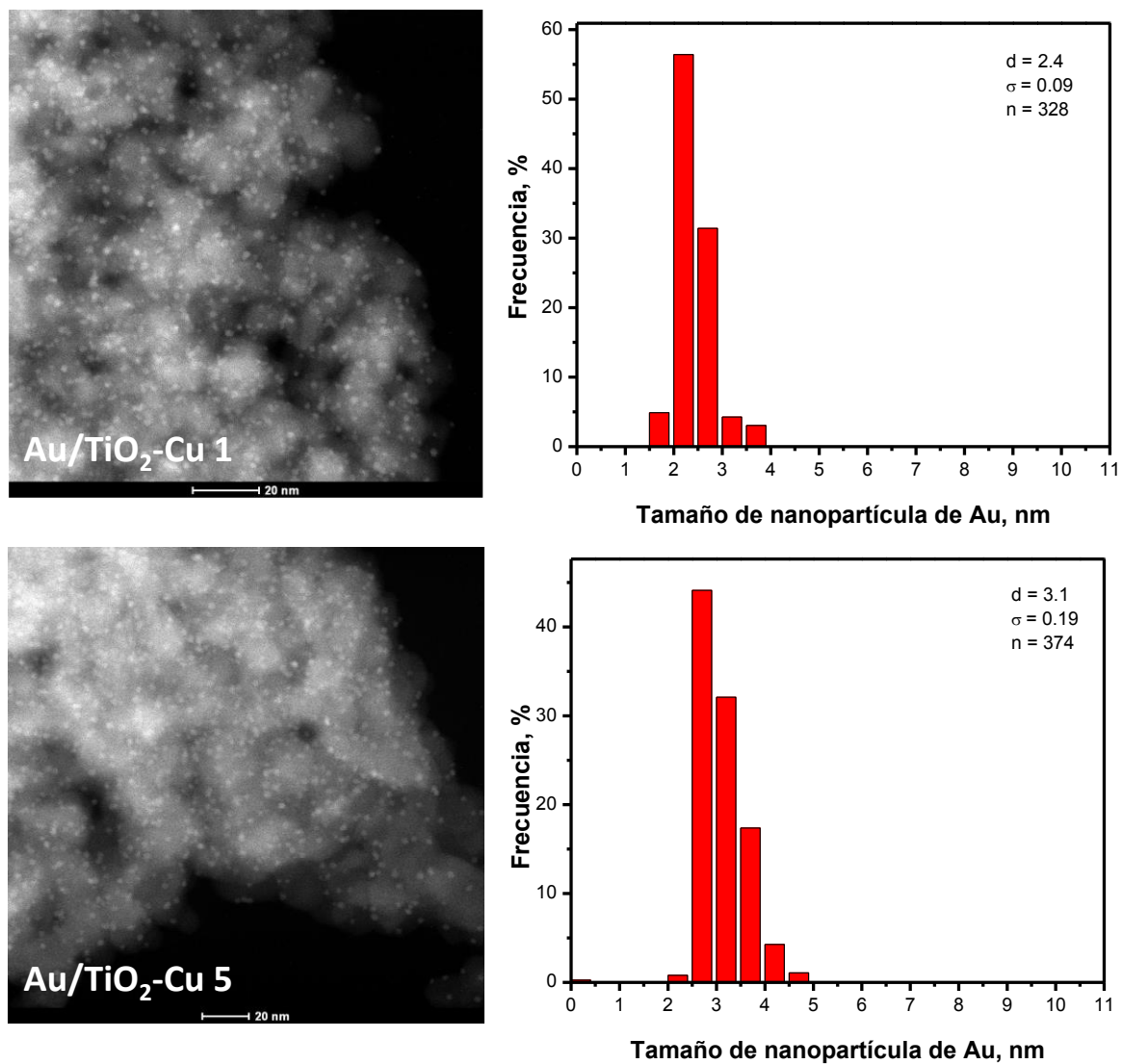
Figura A.10. Difractogramas de rayos X de los soportes  $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ .

Mediante espectroscopia Raman, se corroboraron las fases cristalinas, con esta técnica de caracterización se observa que a partir del 5% de contenido de cobre se muestra la presencia de  $\text{CuO}$ , ver Figura A.11a, en donde destacan dos bandas a  $245$  y  $310\text{ cm}^{-1}$  representativas de este óxido y etiquetadas como  $A_g$  y  $B_g$ , respectivamente [1]. Para corroborar el efecto de dopaje de los iones cobre dentro de la red de  $\text{TiO}_2$ , en la Figura A.11b se observa el modo vibracional  $E_g$  de la fase anatasa en un rango de  $130$  a  $160\text{ cm}^{-1}$ , en donde se observa claramente el desplazamiento de esta banda hacia números de onda mayores, sugiriendo un acortamiento y/o rigidez del enlace  $\text{Ti-O}$  de este modo vibracional debido al incremento de vacancias producidas por el oxígeno superficial, atribuidas a la incorporación de agente dopante el cual reduce la proporción  $\text{O/Ti}$  [2, 3].



**Figura A.11.** Modos vibracionales Raman de los soportes a) TiO<sub>2</sub>-Cu y referencia TiO<sub>2</sub> y b) Corrimiento Raman del modo vibracional E<sub>g</sub> de los soportes TiO<sub>2</sub>-Cu.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión mostradas en la Figura A.12, muestran la distribución de nanopartículas de oro sobre la superficie del soporte y la respectiva distribución de tamaños, para efectos representativos solamente se muestran los catalizadores con porcentajes de cobre al 1 y 5 %, en ambas imágenes se muestra una distribución homogénea espacial y de tamaños de las nanopartículas de oro, en tanto que los histogramas muestran tamaños promedio de partícula de 2.4 y 3.1 nm para los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Cu 1 y Au/TiO<sub>2</sub>-Cu 5, respectivamente. Hasta ahora, con ninguna de estas técnicas de caracterización se puede determinar el comportamiento de los catalizadores durante la WGSR. No obstante, como los catalizadores tuvieron un comportamiento inferior a los materiales de referencia, no se procedió a realizar la caracterización superficial sistemática completa.



**Figura A.12.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en el modo STEM-HAADF e histogramas de frecuencias del conteo de AuNPs de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>-Cu.

### A.3. Referencias bibliográficas

---

- [1] W. Wang, Q. Zhou, X. Fei, Y. He, P. Zhang, G. Zhang, L. Peng, W. Xie. Synthesis of CuO nano- and micro-structures and their Raman spectroscopic studies. *Cryst. Eng. Comm.* 12 (2010) 2232-2237.
- [2] B. Xin, Z. Ren, P. Wang, J. Liu, L. Jing, H. Fu. Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Appl Surf Sci.* 253 (2007) 4390 – 4395.
- [3] J. Zhu, J. Ren, Y. Huo, Z. Bian, H. Li. Nanocrystalline Fe/TiO<sub>2</sub> visible photocatalyst with a mesoporous structure prepared via a nonhydrolytic sol-gel route. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 18965 – 18969.

## Producción científica

### Artículos de investigación

- M. Hinojosa Reyes, R. Zanella, V. Rodríguez-González. **Gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>-Ni as catalysts for hydrogen purification via water-gas shift reaction.** *RSC Advances*, 4 (2014) 4308 – 4316. (4 citas).
- Mariana Hinojosa Reyes, Agileo Hernández-Gordillo, Rodolfo Zanella, Vicente Rodríguez González. **Renewable hydrogen harvest process by hydrazine as recyclable electron donor using gold TiO<sub>2</sub> photocatalysts.** *Cat. Today.* (Correcciones menores).
- J. I. Garza-Arévalo, I. García-Montes, M. Hinojosa Reyes, J.L. Guzmán-Mar, V. Rodríguez-González, L. Hinojosa Reyes. **Fe doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the removal of As(III) under visible radiation and its potential application on the treatment of As-contaminated groundwater.** *Mater. Res. Bull.* (Correcciones menores).

### Premios y distinciones

- **Premio el Potosí. Mención Honorífica.** Materiales nanoestructurados para la producción de H<sub>2</sub> a baja temperatura: Correlación estructura y actividad. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., San Luis Potosí, S. L. P. Noviembre 2011.
- **Best poster award.** *Mariana Hinojosa Reyes\**, *Agileo Hernández Gordillo*, *Rodolfo Zanella Specia*, *Vicente Rodríguez González.* Photocatalytic H<sub>2</sub> production using Au/TiO<sub>2</sub>-Ni as catalyst. 3rd. Latin-American Congress of Photocatalysis. San Luis Potosí, S. L. P. Octubre 2014.
- **Premio AIDIS Venezuela al mejor trabajo en el área de tratamiento y disposición de aguas residuales.** *Mónica P. Blanco\**, *Mariana Hinojosa Reyes*, *Vicente Rodríguez*, *Jorge L. Guzmán*, *Ma. Araceli Hernández*, *Laura Hinojosa.* Degradación fotocatalítica del ácido p-arsanílico empleando TiO<sub>2</sub> modificado con níquel. Asociación venezolana de ingeniería sanitaria y ambiental (AVISA). Monterrey, México, 5 de Noviembre de 2014.

### Comunicaciones en congresos

- *Mónica Patricia Blanco Vega\**, *Mariana Hinojosa Reyes*, *Vicente Rodríguez*, *Jorge Luis Guzmán Mar*, *Ma. Araceli Hernández Ramírez*, *Laura Hinojosa*

Reyes. “**Evaluación del TiO<sub>2</sub>-Ni en la degradación fotocatalítica del ácido p-arsanílico**”. III Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde. Abril 2015. Monterrey, N. L. Presentación: Oral.

- Mónica P. Blanco\*, Mariana Hinojosa Reyes, Vicente Rodríguez, Jorge L. Guzmán, Ma. Araceli Hernández, Laura Hinojosa. “**Degradación fotocatalítica del ácido p-arsanílico empleando TiO<sub>2</sub> modificado con níquel**”. XXXIV Congreso de la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). Noviembre 2014. Monterrey, México. Presentación: Cartel
- Mariana Hinojosa Reyes\*, Agileo Hernández Gordillo, Rodolfo Zanella Specia, Vicente Rodríguez González. “**Photocatalytic H<sub>2</sub> production using Au/TiO<sub>2</sub>-Ni as catalysts**”. 3rd. Latin-American Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology. Octubre 2014. San Luis Potosí, SLP. Presentación: Cartel
- Mariana Hinojosa Reyes\*, Vicente Rodríguez González, Carolina Belver Coldeira, Montserrat Tobajas Vizcaíno, Jorge Bedia García-Matamoros, Ariadna Álvarez Montero. “**Solar photocatalytic degradation of atenolol by TiO<sub>2</sub> promoted with Ag nanoparticles**”. 3rd. Latin-American Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology. Octubre 2014. San Luis Potosí, SLP. Presentación: Cartel
- J. I. Garza-Arévalo, I. García-Montes, M. Hinojosa Reyes, V. Rodríguez-González, J. L. Guzmán-Mar, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa Reyes\*. “**Photocatalytic removal of As(III) under visible radiation using Fe(III)-TiO<sub>2</sub> catalyst**”. 3rd. Latin-American Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology. Octubre 2014. San Luis Potosí, SLP. Presentación: Cartel
- Mariana Hinojosa Reyes\*, Rodolfo Zanella Specia, Vicente Rodríguez González. “**AuNPs soportadas en TiO<sub>2</sub>-Ni como catalizadores en la reacción water-gas shift para la producción de hidrógeno**”. 1er Simposio Nacional de Investigación en Innovación en Ingeniería Química. Octubre 2014. Matehuala, SLP. Presentación: Cartel.
- Mariana Hinojosa Reyes\*, Rodolfo Zanella Specia, Vicente Rodríguez González. “**Nanopartículas de oro soportadas sobre TiO<sub>2</sub>-Ni como catalizadores durante la producción/purificación de H<sub>2</sub> vía water-gas shift**”. 3er. Congreso Interdisciplinario de Posgrados IPICYT. Septiembre 2014. San Luis Potosí, SLP. Presentación: Cartel.
- J. I. Garza-Arévalo\*, I. García-Montes, M. Hinojosa Reyes, V. Rodríguez-González, J. L. Guzmán-Mar, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa Reyes. “**Evaluación del Fe/TiO<sub>2</sub> en la remoción fotocatalítica de arsénico (III)**”

**con radiación visible**". II Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde. Septiembre 2013. Monterrey, N. L. Presentación: Oral.

- Hinojosa-Reyes M\*, Rodríguez González V, Zanella-Specia R. "**Au<sup>0</sup>/TiO<sub>2</sub>-Ni aplicado en la producción de hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento de vapor de agua**". Primer Simposio sobre Procesos Solares de Oxidación Avanzada. Marzo 2013. México, D. F. Presentación: Oral y Cartel.

# *Artículos de investigación*



# Gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>-Ni as catalysts for hydrogen purification *via* water-gas shift reaction

Cite this: *RSC Adv.*, 2014, 4, 4308Mariana Hinojosa-Reyes,<sup>a</sup> Vicente Rodríguez-González<sup>\*a</sup> and Rodolfo Zanella<sup>b</sup>

Gold nanoparticles deposited on TiO<sub>2</sub>-Ni prepared by sol-gel process catalyses the CO oxidation to hydrogen purification. Gold-catalysts were characterized by UV-Vis and Raman spectroscopies, X-ray diffraction, H<sub>2</sub>-TPR, N<sub>2</sub> physisorption, HRTEM and STEM-HAADF microscopies. These catalysts were applied in the water-gas shift reaction at temperatures from 30 to 300 °C and this reaction was studied by DRIFTS to understand the catalytic surface phenomena. The best CO conversion was showed by doped Au/TiO<sub>2</sub>-Ni(1) with regard to Au/TiO<sub>2</sub> sol-gel and Au/TiO<sub>2</sub>-P25 catalysts. DRIFTS confirm the strong and favorable effect of doping nickel ions into the reducible TiO<sub>2</sub> framework. Nickel contents from 1 to 10% enhance the WGS reaction in contrast to the undoped catalyst. Ni-doped TiO<sub>2</sub> support was practically inert for WGS reaction. These gold catalysts present significant activity in the water-gas shift reaction that allows purification of hydrogen from industrial sources at low-temperature.

Received 11th October 2013  
Accepted 4th December 2013

DOI: 10.1039/c3ra45764h

www.rsc.org/advances

## 1 Introduction

Hydrogen is a potential fuel solution for satisfying many of our energy requirements because it is storable, clean, and environmentally friendly. At present, nearly 95% of the hydrogen supply is produced from the reforming of crude oil, coal, natural gas, and biomass. The reformed fuel contains 1–10% of CO, which degrades the performance of the Pt electrodes utilized in the fuel cell systems. This is the reason why the water-gas shift reaction (WGSR) plays a key role for getting clean hydrogen for both fuel cells and other industrial applications, (CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>).<sup>1</sup>

On the other hand, the WGSR is an important step to remove carbon monoxide from various chemical processes such as hydrogen from steam reforming of hydrocarbons and ammonia production.<sup>2</sup> This reaction involves the reduction of H<sub>2</sub>O molecule and the oxidation of CO to produce CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, breaking an energetic barrier of 41.1 kJ mol<sup>-1</sup> (exothermic reaction).<sup>3</sup> This method is one of the most used when high-purity hydrogen is required for the operation of fuel cells that use sensitive membranes. Recently, the interest of WGSR has been renewed due to the possibility to obtain pure hydrogen for the more efficient use of fuel-cells

or in other reactions related to environmental protection and clean technologies.<sup>4,5</sup>

Currently the use of Au-based catalysts has been of interest in WGSR thanks to the good catalytic properties of nanometric gold at low reaction temperatures in contrast to others metal catalysts and the inert properties of bulk gold. It has been demonstrated that gold nanoparticles (AuNPs) can have remarkable catalytic properties in this reaction.<sup>6</sup> AuNPs supported on metallic oxides are active for certain reactions including low-temperature catalytic combustion, partial oxidation of hydrocarbons, and reduction of nitrogen oxides.<sup>7</sup> It is generally agreed that the catalytic activity of gold catalysts depends on the size, shape and dispersion of the gold particles, but the nature of the support material, the preparation method, and the activation procedure have a crucial role.<sup>7–11</sup> The role of the TiO<sub>2</sub> as substrate is very important, because, most of the works report that AuNPs supported on reducible oxide supports are more active than gold on nonreducible supports as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>12</sup> Andreeva *et al.* were the first to use AuNPs supported on reducible support for the WGSR displaying promising results.<sup>13,14</sup> TiO<sub>2</sub> as a support of AuNPs has been vastly used with outstanding results. However to enhance the activity, stability and AuNPs dispersion, doping TiO<sub>2</sub> framework has been the principal strategy.<sup>15</sup> To our knowledge, there are no reports of the use of nickel-loaded TiO<sub>2</sub> as a reducible support for WGSR. Particularly, reducible supports such as TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are the most suitable for CO oxidation at low temperatures; however, its role in the CO oxidation is still under discussion.<sup>16</sup>

On the other hand, there is evidence that nickel oxide can act as reducible support and has a good performance in many reactions such as catalytic hydrogenation, Wolff-Kishner and

<sup>a</sup>División de Materiales Avanzados, IPICYT, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4a. sección C.P., 78216, San Luis Potosí, S.L.P., Mexico. E-mail: vicente.rdz@ipicyt.edu.mx; Tel: +52 44483 42000 ext. 7295

<sup>b</sup>Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, A. P. 70-186, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Mexico D. F., Mexico

*(Aceptado con correcciones menores). Resometido 25 de Julio de 2015*

**Fe doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the removal of As(III) under visible radiation and its potential application on the treatment of As-contaminated groundwater**

J. I. Garza-Arévalo<sup>1</sup>, I. García-Montes<sup>1</sup>, M. Hinojosa Reyes<sup>2</sup>, J.L. Guzmán-Mar<sup>1</sup>,  
V. Rodríguez-González<sup>2</sup>, L. Hinojosa Reyes<sup>1\*</sup>

(1) Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66451, México.

(2) Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT, División de Materiales Avanzados, Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4a. sección, San Luis Potosí, SLP. 78216, México

Corresponding author: Laura Hinojosa Reyes  
Phone number: + 52-8183294000, ext. 3434  
e-mail address: [laura.hinojosary@uanl.edu.mx](mailto:laura.hinojosary@uanl.edu.mx)

### ***Abstract***

The Fe doped TiO<sub>2</sub> catalyst was evaluated under visible radiation for As(III) removal. The TiO<sub>2</sub>-Fe was synthesized by sol-gel technique at 0.0, 1.0, 2.5, 5.0 and 10.0 wt% iron doping concentrations. The semiconductors were characterized by X-ray diffraction, diffuse reflectance UV-Vis, Raman spectroscopy, nitrogen physisorption, SEM-EDS and potentiometric titration for point of zero charge determination. The photocatalytic oxidation of As(III) was assessed in aqueous suspension contained 5 mg L<sup>-1</sup> As(III) at pH 7 with 0.25 g L<sup>-1</sup> catalyst loading. The incorporation of iron ions in TiO<sub>2</sub> lattice extended the absorption to visible light region and create surface oxygen vacancies which favor photocatalytic oxidation reaction of As(III) using a small doping amount of Fe (1.0 wt%) in TiO<sub>2</sub> powder. Additionally, TiO<sub>2</sub>-Fe 1.0 showed the highest adsorption capacity for As(V) removal compared to sol-gel TiO<sub>2</sub> and P25 indicating that this catalyst is a promising material for As contaminated groundwater treatment.

***Keywords:*** A. Oxides; B. Sol–gel chemistry; C. Raman spectroscopy;  
C. X-ray diffraction; D. Catalytic properties;

*(Aceptado con correcciones menores), 31 de Julio 2015*

**Renewable hydrogen harvest process by hydrazine as recyclable electron donor  
using gold TiO<sub>2</sub> photocatalysts.**

Mariana Hinojosa Reyes<sup>a\*</sup>, Agileo Hernández-Gordillo<sup>b</sup>, Rodolfo Zanella<sup>c</sup>, Vicente  
Rodríguez González<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> División de Materiales Avanzados, IPICYT, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4a. sección C.P., 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México. E-mail:

[mariana.hinojosa@ipicyt.edu.mx](mailto:mariana.hinojosa@ipicyt.edu.mx); Tel: +52 44483 42000 ext. 6257.

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior SN, Ciudad Universitaria, CP 04510, México D.F., Coyoacán, México. Cátedras-Conacyt.

<sup>c</sup> Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, A. P. 70-186, Coyoacán, C.P. 04510, México D. F., México.

**Abstract**

The photocatalytic activity of well-known gold photocatalysts is investigated in the water splitting reaction by using either the ethanol or the hydrazine molecule as a recyclable scavenging agent in order to generate a renewable hydrogen harvest process. Gold photocatalysts are prepared by the deposition-precipitation method on sol-gel TiO<sub>2</sub> and commercial P25-Degussa. These photocatalysts are surface and structurally characterized by N<sub>2</sub> physisorption, UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction, H<sub>2</sub>-TPR, and STEM-HAADF microscopy. The Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts exhibit the highest H<sub>2</sub> generation in the presence of either a high concentration of ethanol (3.5 M) or a low hydrazine concentration (20 mM). Stability tests for the Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts are carried out in several cycles using the same water-hydrazine solution, showing a hydrogen production enhancement followed by a

steady state reaction. The stability is corroborated by both photocatalysts and the scavenging solution, which suggest either a slow concentration decrement or a regenerative process of the hydrazine molecule. In addition, a possible pathway for the H<sub>2</sub> production involving the hydroxyl and hydrazyl radical formation is discussed. Hydrazine acts as a scavenging dosing agent which maintains the stability of the more photoactive catalysts for 50 h.