



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

Estabilización de Nanopartículas de Oro Soportadas en TiO_2 para su
uso como Catalizadores en Reacciones de Abatimiento de la
Contaminación Atmosférica.

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M.I. ALBERTO SANDOVAL GARCÍA

TUTOR PRINCIPAL:
Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA, CCADET-UNAM
COMITÉ TUTORAL:
Dra. AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE, FQ-UNAM
Dr. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESÁ, CCADET-UNAM

MÉXICO, D. F. Marzo del 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Klimova Berestneva Tatiana E.

Secretario: Dr. Arenas Alatorre Jesús Angel.

Vocal: Dra. Aguilar Pliego Julia.

1^{er} Suplente: Dr. Soto Mercado Jorge Ramón.

2^{do} Suplente: Dr. Zanella Specia Rodolfo

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) - Universidad Nacional Autónoma de México en Ciudad Universitaria, México, D.F.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Rodolfo Zanella Specia

FIRMA

Dedicatorias

A mi mamá y papá, Rous y Alberto; por siempre brindarme su apoyo incondicional en todas mis decisiones, darme palabras de aliento para seguir adelante y así poder lograr mis metas que en gran medida también son de ustedes. Los Amo con todo mi ser y siempre les estaré agradecido por todo.

A mi hermano, José Domingo; por ser esa gran persona con la cual siempre puedo platicar y compartir muy gratas experiencias. Gracias José que aunque seas mi hermano menor te tengo una gran admiración, sabes que Te Quiero en demasia y que junto a Erandi les deseo el mayor éxito del mundo.

A esa persona que me dio una inyección de energía para poder terminar esta aventura, y poder empezar juntos una nueva. Gracias Diana por hacerme sonreír, vibrar y sobre todo por los bellos y agradables ratos que hemos pasado juntos. Te Amo Diana.

Agradecimientos

A mi asesor, Dr. Rodolfo Zanella Specia, porque durante todos estos años ha sido un placer trabajar con usted, siempre brindándome todo su apoyo y enseñándome algo nuevo. En verdad Profesor siempre le estaré agradecido por todas sus enseñanzas y por todas las experiencias que he tenido bajo su tutela, muchas gracias.

A mi comité tutorial, Dra. Aida Gutiérrez Alejandre y Dr. José M. Saniger Blesa, por su apoyo y experiencia aportada hacia este proyecto, que sin ellos este trabajo no sería lo mismo, muchas gracias.

Dra. Catherine Louis, Dra. Agnès Traverse y Dr. Laurent Delannoy: merci pour votre soutien, l'expérience et le temps passé pour enrichir cette travail, mais surtout par me faire sentir comme si j'étais à chez moi quand j'étais si loin de la mienne. Merci beaucoup.

A nuestro grupo de trabajo y todas las personas con las que en algún momento compartí el laboratorio tanto en México como en París: Viridiana, Lina, Toño, Selene, Diana, Karina, Ivan, Adriana, Coco, Colin, Camille, Manel, Catarina, Camella, Sonia, Jessie, Anne-Fée... En verdad gracias a todos por hacer más ameno el tiempo en el laboratorio y también por esos ratos de agradable “esparcimiento” fuera de él.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por mi beca para realizar mis estudios de Doctorado. (No. de registro 202813).

A los proyectos:

- Proyecto PAPIIT IN108310
- Proyecto CONACyT 130407 “Proyecto de cooperación bilateral México-Francia, ECOS-ANUIES-SEP-CONACyT” TM10-P01

A los técnicos:

- Robert Hernández del Laboratorio Central de Microscopia Electrónica del IF-UNAM
- Adriana Tejeda por los estudios de Difracción de Rayos-X del IIM-UNAM
- Iván Puente por los análisis de EDS de la FO-UNAM

Resumen

A pesar de la gran actividad que presentan las nanopartículas de oro soportadas de entre 2 y 3 nm, en reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica, estos catalizadores aun no se aplican comercialmente; debido principalmente a que experimentan una desactivación importante durante la reacción catalítica. Esto es debido a varios factores, dentro de los que sobresalen la aglomeración de las nanopartículas de oro, con lo cual disminuyen los sitios activos en las nanopartículas de oro; que se cree son átomos de baja coordinación, como lo son los de bordes, esquinas y defectos en la superficie de las nanopartículas. Una de las formas de contrarrestar el efecto de aglomeración es la formación de partículas bimetálicas, con el objeto de tener una mayor interacción entre el soporte y las nanopartículas y así evitar la aglomeración de las mismas. En este trabajo se utilizaron los dos metales que comparten el grupo del oro, la plata y el cobre. Ambos metales presentan una mayor afinidad hacia el oxígeno que el oro, por lo que son usados principalmente como catalizadores para reacciones de oxidación. Además, ambos metales son ampliamente miscibles con el oro, con lo cual se pueden formar aleaciones en todo el rango de proporciones.

Siendo el método de preparación un factor importante para la síntesis de nanopartículas de tamaño y forma adecuados para que se logre una buena dispersión del metal en la superficie del catalizador, en el caso del oro el método de depósito-precipitación usando como agente precipitante la urea es un método adecuado y favorable para la preparación de nanopartículas de oro con las características antes mencionadas. En este trabajo se presenta una forma novedosa de preparación de nanopartículas bimetálicas basadas en oro, el cual consiste en un método de depósito-precipitación secuencial, es decir, primero se deposita un metal y después el segundo.

Se prepararon catalizadores bimetálicos Au-Cu soportados en TiO_2 de manera secuencial usando el método de depósito-precipitación con urea, primero el cobre y después el oro. Los catalizadores bimetálicos Au-Cu fueron sintetizados con varias relaciones Au:Cu (entre 1:0.4 y 1:1.2) manteniendo la cantidad de oro constante en 4 % en peso. La mayor actividad

fue obtenida por el catalizador bimetalico Au-Cu con relación atómica de 1:0.9. La activación de los catalizadores bimetalicos Au-Cu en aire a 300 °C produce catalizadores más activos que los activados en H₂ a la misma temperatura. Los resultados de TPR y DRIFTS mostraron que en los catalizadores activados en aire, el oro se encuentra en estado metálico mientras que el cobre forma un óxido, los cuales están probablemente en interacción, formando un sistema Au/CuO_x/TiO₂. Los catalizadores bimetalicos Au-Cu calcinados presentan una mejor estabilidad que el catalizador monometálico Au/TiO₂ en la reacción de oxidación de CO. El incremento en la actividad en la reacción de oxidación de CO de los catalizadores bimetalicos Au-Cu calcinados comparados con los catalizadores monometálicos de Au y Cu, indica la presencia de un efecto sinérgico entre el oro y el óxido de cobre. Cuando los catalizadores bimetalicos Au-Cu son activados en hidrógeno presentan una menor actividad catalítica y se forman nanopartículas bimetalicas en forma de aleación Au-Cu. Los resultados de DRIFTS muestran que el Cu migra hacia la superficie de las partículas, lo que bloquearía los sitios activos del oro.

Los catalizadores bimetalicos Au-Ag soportados en TiO₂ fueron preparados por el método de depósito-precipitación secuencial, primero la plata y después el oro; los catalizadores bimetalicos Au-Ag fueron sintetizados con diferentes relaciones atómicas Au/Ag, manteniendo siempre fija la cantidad de Au al 4 % en peso. Los resultados de XANES y TPR muestran que el oro se reduce más fácilmente en los catalizadores bimetalicos que en Au/TiO₂, y también muestran que la plata en el catalizador monometálico se encuentra reducida mientras que en los catalizadores bimetalicos están en forma de un óxido. La diferencia en la reducibilidad del oro y la plata podría resultar de la interacción entre las especies de Au y Ag. Los catalizadores bimetalicos Au-Ag presentan una mejor estabilidad que el catalizador monometálico de oro en la reacción de oxidación de CO. La mejor actividad catalítica presentada por los catalizadores bimetalicos Au-Ag, comparadas con la del catalizador monometálico de oro, indican la presencia de un efecto sinérgico entre el Au y la Ag en la reacción de oxidación de CO, la mayor actividad catalítica se obtuvo con una relación Au-Ag 1:0.37. La temperatura de activación en atmósfera de H₂ tuvo una importante consecuencia en la actividad catalítica, ya que a medida que la temperatura de activación aumenta también lo hace la actividad catalítica y tiene un máximo a una temperatura de 550 °C. Este óptimo resulta del compromiso y/o conjunción de varios

factores (algunos de ellos favorables otros no) que se producen a medida que la temperatura de activación aumenta entre 350 y 650 °C; como los son: la eliminación de cloruros, la migración de átomos de plata hacia la superficie de las nanopartículas, el incremento del tamaño promedio de las nanopartículas bimetálicas y la formación de partículas mejor aleadas. El uso de un soporte reducible, como lo es el TiO₂, no conlleva a un mejor catalizador comparado con aquellos que son soportados en soportes no-reducibles (como la sílica), indicando que probablemente la reacción de oxidación de CO se lleve a cabo principalmente en las partículas bimetálicas de Au-Ag.

Contenido

1. Introducción.....	2
1.1. El Oro, Ventajas y Desventajas en su Sobresaliente Actividad Catalítica.	2
1.1.1. Métodos de Preparación de Nanopartículas de Oro.	4
1.2. La Plata.	6
1.3. El Cobre.	7
1.4. Catalizadores Bimetálicos.	9
1.4.1. Catalizadores Bimetálicos de Au-Ag.....	18
1.4.2. Catalizadores Bimetálicos Au-Cu.	20
1.5. Contaminantes Atmosféricos.	23
1.5.1. Monóxido de Carbono (CO).....	23
1.5.2. Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's).....	25
1.6. Mecanismo de Reacción en la Oxidación de CO.....	27
1.6.1. Mecanismos de reacción sólo sobre nanopartículas de oro.	27
1.6.2. Mecanismos que Involucran el Soporte.....	29
Objetivo General.	31
Objetivos Específicos.....	31
Hipótesis.	32
2. Parte Experimental.	34
2.1. Preparación de Catalizadores Monometálicos.....	34
2.1.1. Catalizadores de Au y Cu.	34
2.1.2. Catalizadores de Ag.....	35
2.2. Preparación de Catalizadores Bimetálicos.	36
2.2.1. Catalizadores Au-Ag.	36
2.2.2. Catalizadores Au-Cu.	37
2.3. Tratamiento Térmico.	37
2.4. Pruebas Catalíticas.	38
2.4.1. Oxidación de CO.....	38

2.4.2.	Oxidación Total de Propeno.....	39
2.5.	Caracterización de los Catalizadores.....	40
2.5.1.	Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS).	40
2.5.2.	Reducción con Temperatura Programada (TPR).	41
2.5.3.	Difracción de Rayos X (DRX).	41
2.5.4.	Espectroscopia UV-Visible.	42
2.5.5.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	43
2.5.6.	Espectroscopia de Fotoelectrones Excitados por Rayos-X.	43
2.5.7.	Espectroscopia de Absorción de Rayos-X: Cerca del Borde (XANES) y de Estructura Fina (EXAFS).....	44
2.5.7.1.	Umbral L_{III} del Au.	45
2.5.7.2.	Umbral K de la Ag.	46
2.5.8.	Espectroscopia de IR Mediante Reflectancia Difusa (DRIFTS).	46
3.	Resultados Sistema Au-Cu.	49
3.1.	Análisis Elemental.....	49
3.2.	Pruebas Catalíticas.	50
3.2.1.	Oxidación de CO.....	50
3.2.2.	Oxidación Total de Propeno.	54
3.3.	Reducibilidad del Oro y Cobre en las Muestras Secas.....	58
3.3.1.	Reducción por Temperatura Programada (TPR).	58
3.3.2.	Espectroscopia UV-Visible.	60
3.4.	Tamaño y Composición de las Nanopartículas Después de la Activación.....	65
3.5.	Composición de la Superficie del Catalizador por Adsorción de CO, Seguido por Espectroscopia de Infrarrojo por Reflectancia Difusa (DRIFTS).	68
3.5.1.	Catalizadores Reducidos.....	69
3.5.2.	Catalizadores Calcinados.....	74
3.6.	Discusión.....	79
3.6.1.	Muestras Secas.....	79
3.6.2.	Catalizadores Reducidos.....	79
3.6.3.	Catalizadores Calcinados.....	81
3.6.4.	Propiedades Catalíticas de los Catalizadores Au-Cu Reducidos y Calcinados.....	82

4. Resultados Sistema Au-Ag.....	88
4.1. Análisis Elemental.....	88
4.2. Influencia de la Relación Atómica Au/Ag y de la Temperatura de Activación en la Actividad Catalítica.	89
4.2.1. En la Reacción de Oxidación de CO.	89
4.2.2. En la Reacción de Oxidación Total de Propeno.	92
4.3. Caracterización XANES.....	94
4.4. Reducción por Temperatura Programada.....	99
4.5. Espectroscopia de UV-Visible.....	100
4.6. Tamaño y Composición de las Nanopartículas por Microscopía de Transmisión.....	108
4.7. Composición de la Superficie del Catalizador.	111
4.7.1. Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS).....	111
4.7.2. Adsorción de CO seguido por Espectroscopia de Infrarrojo por Reflectancia Difusa (DRIFTS).	112
4.8. Discusión.....	124
4.8.1. Estado de Oxidación del Au y Ag en las Muestras Secas.....	124
4.8.2. Reducibilidad del Au y Ag.	125
4.8.3. Evolución de las Partículas Metálicas en los Catalizadores Reducidos.	126
4.8.4. Propiedades Catalíticas de los Catalizadores Bimetálicos Au-Ag Activados a Varias Temperaturas.	127
4.8.5. Evolución de las Propiedades Catalíticas con la Relación Au/Ag Después de la Activación a 550 °C.	128
4.8.6. Evolución de las Propiedades Catalíticas con la Relación Au/Ag para los Catalizadores Activados a 550 °C.....	130
Conclusiones.....	133
Bibliografía.....	136
A N E X O S	146

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1. Introducción.

1.1. El Oro, Ventajas y Desventajas en su Sobresaliente Actividad Catalítica.

Desde el descubrimiento de Haruta a finales de los 80's de que el oro es catalíticamente activo en la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas (temperatura ambiente e inferiores, 200 K) [1, 2], cuando es dispersado en forma de nanopartículas de entre 2 -3 nm de diámetro sobre un soporte reducible, el desempeño de catalizadores basados en oro ha sido ampliamente estudiado [2-6]. Muchas de estas investigaciones se han enfocado tanto en el desarrollo de nuevos catalizadores, como en el tratar de entender y explicar el porqué el oro presenta una mayor actividad cuando se encuentra en forma de nanopartículas, mientras que cuando está en forma másica no presenta actividad. Además se han encontrado otras reacciones en las cuales el oro también presenta buena actividad y/o selectividad, con aplicaciones importantes para la industria y para el cuidado del medio ambiente; como lo son la reducción de N_2O y NO_x [7-10], epoxidación de C_3H_6 [11], descomposición de ozono [12], oxidación selectiva de CO en H_2 [13], la oxidación completa de hidrocarburos [14-16] y la reacción del desplazamiento del gas de agua [17, 18] entre otras.

La aplicación del oro en reacciones tanto de importancia industrial como de importancia ambiental le han dado un fuerte empuje en el área de catálisis, siendo el desempeño más notable el obtenido en la oxidación de CO, la cual puede llevarse a cabo a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente [2, 5, 6, 19]. Se ha establecido que un buen desempeño catalítico del oro depende del: (a) tamaño de partícula, (b) soporte y (c) método de preparación.

La actividad catalítica depende de manera importante del tamaño de las nanopartículas, presentando una mejor actividad catalítica cuando están en el rango de 1 - 3 nm [20-23]. En este tamaño la fracción de átomos expuestos en la superficie de las nanopartículas excede el 50% [24], lo cual provoca un cambio en la estructura electrónica de las nanopartículas de oro, así como aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación en la superficie del oro. Estos sitios de baja coordinación, como lo son las esquinas, los bordes y las imperfecciones en la superficie, han sido propuestos como los responsables de la actividad catalítica del oro a nanoescala [23, 25].

Entre más pequeña sea la partícula una mayor fracción de los átomos está en contacto directo con el soporte y se producen interacciones metal-soporte que dan como resultado un mejor desempeño catalítico. Este tipo de interacciones se dan mejor cuando el soporte es un óxido metálico con propiedades semiconductoras.

Las interacciones se pueden dar del soporte a la partícula cambiando las propiedades electrónicas del metal, por lo que el soporte podría influir en el estado de oxidación del oro o de los átomos de oro en la periferia [5]. Además la estructura y estabilidad de las nanopartículas de oro está en función de la naturaleza química y física del soporte [5].

El soporte en los catalizadores normalmente sirve para dispersar la fase activa, en este caso las nanopartículas de oro, y así evitar en la medida de lo posible su sinterización; de igual manera se ha propuesto que también participa en la reacción [26]. Los materiales más comúnmente utilizados como soportes son los óxidos de metales, ya que presentan la propiedad de poder ser reducibles, lo cual les da la capacidad de adsorber especies atómicas. Los metales de transición se ocupan debido a que pueden presentar diversos estados de oxidación, lo que les ayuda a formar complejos que favorecen las reacciones de óxido-reducción ya que actúan como fuente o receptores de electrones.

Las nanopartículas de oro depositadas sobre soportes reducibles, como TiO_2 , CeO_2 y Fe_2O_3 son las que hasta el momento han presentado un mejor desempeño catalítico en diferentes reacciones como: la oxidación de CO, la reducción de NO_x y la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) [5]. Sin embargo la sobresaliente actividad que presentan las nanopartículas de oro soportadas disminuye en función del tiempo de reacción, se ha propuesto que esta desactivación es debida a la sinterización de las nanopartículas [27-30], a la formación de carbonatos que se adsorben de manera fuerte sobre los sitios activos de las nanopartículas, actuando así como venenos catalíticos [31, 32] y recientemente se ha propuesto que pueda ser debido al cambio al estado de oxidación del oro [33, 34]. Por lo que, a pesar de su gran actividad inicial, los catalizadores con nanopartículas de oro aun tienen pocas aplicaciones comerciales [35].

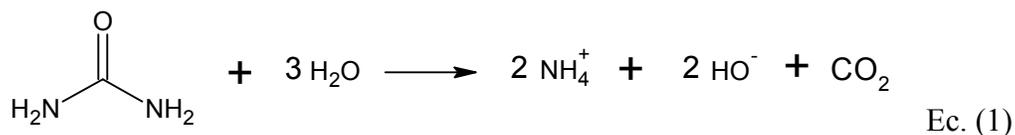
1.1.1. Métodos de Preparación de Nanopartículas de Oro.

El método de preparación del catalizador es trascendental para obtener el tamaño de partículas adecuado para que el oro sea catalíticamente activo, en este caso menor que 3 nm, además de que el método debe seleccionarse de acuerdo al tipo de soporte que se piensa utilizar. Para el caso en que el soporte sea un óxido metálico (TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , etc) existen varios métodos de preparación como los son: coprecipitación, impregnación y depósito-precipitación. Siendo este último el que presenta los mejores resultados tanto en lo que se refiere a la actividad, como al tamaño y estructura de las partículas; sobresaliendo los métodos donde se utilizan como agentes precipitantes el NaOH, desarrollado por Haruta y colaboradores [1]; y la urea, desarrollado por Zanella y colaboradores [21, 36-40].

De manera general en ambos métodos una solución precursora de HAuCl_4 se agita en presencia del soporte; agregando el NaOH o la urea según sea el caso. La principal y gran diferencia entre estos dos métodos es que con el Deposito Precipitación con Urea (DPU) se logra un depósito del 100% del oro puesto en la solución precursora [36], mientras que con el otro método (DPN) solo se logra alrededor del 35% de depósito de oro en el soporte [41, 42]. La actividad catalítica (por mol de oro) en la reacción de oxidación de CO presentada por los catalizadores preparados por ambos métodos (DPU y DPN) resulta muy similar, presentando un máximo cuando los catalizadores son calcinados a 200 °C, temperatura a la cual todo el oro se encuentra en estado metálico. Cuando los catalizadores son tratados a temperaturas mayores disminuye la actividad debido al incremento en el tamaño de la partícula (es decir, menos sitios de baja coordinación, por lo tanto menos sitios de adsorción de CO) [23].

En forma general, el DPU consiste en poner en contacto una solución acuosa del precursor de oro (HAuCl_4) con el soporte, se añade la urea y se deja madurar el sistema en agitación y a una temperatura de 80 °C, por un lapso de tiempo determinado. La urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) provoca un incremento gradual y homogéneo del pH, ya que es una base de retardo y se descompone en solución acuosa a temperaturas mayores de 60 °C, lo cual da como resultado la liberación de iones OH^- [43] como se muestra en la Ec. (1); a diferencia del método desarrollado por Haruta en el que se dan zonas de alta concentración de iones OH^- provocando un incremento no homogéneo del pH. Transcurrido el tiempo de maduración

se realiza una serie de lavados químicos para eliminar las especies de descomposición de la urea y del precursor. El sólido del último lavado es separado y secado al vacío a 80 °C por 2 horas.



En el DPU el precipitado es un compuesto que resulta de la reacción de las especies de oro en solución con la urea o sus productos de descomposición [37]. Con el método DPU se obtienen partículas con diámetros pequeños, de entre 2-3 nm y lo más importante, un depósito de casi el 100% del oro presente en la solución [23, 36], como ya se había mencionado.

Por último para poder obtener las nanopartículas metálicas del oro es necesario exponer la muestra a un tratamiento térmico, ya sea con aire o H₂. Zanella y Louis han hecho un estudio detallado de las condiciones óptimas para poder obtener nanopartículas de oro de tamaños adecuados para su uso en catálisis, variando la atmosfera del tratamiento, la rampa de calentamiento y la relación entre la cantidad de catalizador y el flujo del gas de tratamiento [44].

Como ya se había mencionado anteriormente, la actividad catalítica de los catalizadores de oro disminuye durante las pruebas catalíticas, una manera de poder superar o contrarrestar este proceso de desactivación es la de preparar catalizadores bimetalicos. Las propiedades físicas y químicas de las partículas bimetalicas son usualmente diferentes a sus contrapartes formadas por un solo metal, y varían de manera significativa en función de su composición y del tamaño de la partícula. La alta actividad catalítica presentada por este tipo de nanopartículas es generalmente atribuida por el efecto que se presenta al combinarse ambos metales, efecto ligando; además de que están relacionados con el tamaño de la partícula y composición de la misma [45]. Las partículas bimetalicas podrían incrementar la interacción entre el soporte y las nanopartículas; aumentando la atracción entre ellos, lo

cual generaría un mayor anclaje de las nanopartículas, evitando el movimiento de ellas sobre el soporte y por ende una menor coalescencia o sinterización entre las nanopartículas.

1.2. La Plata.

La plata es un metal dúctil y maleable, ligeramente más duro que el oro, con un color metálico brillante, lo cual lo clasifica como un metal precioso y lo hace un metal altamente usado en joyería, decoraciones, utensilios, monedas, y en arte; los halogenuros de plata son fotosensibles, lo cual les da la habilidad de grabar una imagen para después ser revelada por métodos químicos, por lo que la plata también es usada en fotografía. Debido a la alta reflectividad que posee la plata también es usada en sistemas ópticos y como espejos. Otro uso importante es en el campo de la salud, ya que ciertos compuestos de plata poseen efectos tóxicos en bacterias, virus, algas y hongos, y la ventaja es que no presentan toxicidad en el ser humano.

La estructura cristalina de la plata y de algunos compuestos se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Estructuras cristalinas de compuestos de plata.

Compuesto	Gpo. espacial	Estructura cristalina	Parámetros de red					
			a	b	c	α	β	γ
Ag	F m -3 m	cúbica centrada en la cara	4.08	4.08	4.08	90	90	90
AgNO ₃	P b c a	ortorrómbica	6.99	7.32	10.11			
AgCl	F m -3 m	cúbica	5.47	5.47	5.47	90	90	90
Ag ₂ O	P n -3 m	cúbica	4.76	4.76	4.76	90	90	90

La plata posee el mayor valor de conductividad eléctrica que cualquier elemento y el mayor valor de conductividad térmica que cualquier metal. La plata es estable al contacto con aire puro a temperatura ambiente, pero en presencia de ozono o H₂S se oxida, o al incrementar un poco la temperatura. La plata es soluble en ácido nítrico (HNO₃) para producir el nitrato de plata (AgNO₃), el cual es usado como materia prima para la síntesis de varios compuestos de plata.

La plata forma aleaciones principalmente con el cobre, conocido como plata Sterling, la cual es usado principalmente para artículos de decoración; otras aleaciones importantes de la plata se dan con el oro y el platino.

La interacción del oxígeno con la plata es un tema recurrente de estudio, debido a que los catalizadores basados en plata son usados en dos procesos a gran escala en la industria; como lo son la epoxidación del etileno y la oxidación del metanol, ya que ambas reacciones producen materia prima con varias aplicaciones [46]. Siendo en la reacción epoxidación de etileno donde mayor atención tiene el uso de la plata como catalizador, ya que con ella y solo con ella, se obtiene una alta selectividad al óxido de etileno; este caso especial de la catálisis con plata ha sido ampliamente estudiado [47].

Los catalizadores monometálicos de Ag soportados sobre diferentes óxidos han sido preparados por diferentes métodos; desde los métodos tradicionales de impregnación del soporte con una solución precursora de AgNO_3 [48, 49], por métodos de depósito-precipitación [50] o por métodos más sofisticados como lo pueden ser la de depósito por haz de iones (ion beam sputtering) [51]. Por motivos, aun sin conocer, la plata no se puede depositar sobre TiO_2 por el método de depósito-precipitación usando como agente precipitante a la urea [52].

1.3. El Cobre.

El cobre es, al igual que los otros elementos del grupo 11 de la tabla periódica (Au y Ag), un metal dúctil y maleable; que se utiliza principalmente en la mayoría de las instalaciones eléctricas, esto debido a su alta conductividad eléctrica y su bajo costo. También es usado como parte principal en aleaciones, como lo son el bronce y el latón que son ampliamente usados en la construcción, ya sea en tuberías o en los cimientos dentro de la construcción de edificios; también es utilizado en sistemas de calefacción. Sus compuestos también son altamente usados como agentes colorantes en pinturas, cerámicos, tintas y barnices, debido a que tienen colores peculiares.

Algunos compuestos de cobre a bajas concentraciones son usados como bactericidas y fungicidas. En alta concentraciones pueden llegar a ser venenosos a organismos grandes; pero a bajas concentraciones (trazas) funcionan como nutrientes para plantas de gran tamaño y para la vida animal; en animales se encuentra principalmente en el hígado, músculos y huesos.

El cobre es un metal que presenta dos estados de oxidación +1 y +2, debido a lo cual forma una gran variedad de compuestos. El cobre metálico tiene un color rojizo-anaranjado brillante, el cual no reacciona con el agua, pero reacciona lentamente con el oxígeno formando una capa de un óxido de cobre negro, también al contacto con el medio ambiente se forma un compuesto azul-verdoso (carbonato de cobre) que es característico de las grandes construcciones o estatuas de cobre.

La estructura cristalina del cobre y de algunos compuestos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Estructuras cristalinas de compuestos de cobre.

Compuesto	Gpo. espacial	Estructura cristalina	Parámetros de red					
			a	b	c	α	β	γ
Cu	F m -3 m	cúbica centrada en la cara	3.61	3.61	3.61	90	90	90
Cu ₂ O	P n -3 m	cúbica	4.26	4.26	4.26	90	90	90
CuO	C2/c	monoclínica	4.67	3.43	5.12	90	99.53	90

Los catalizadores monometálicos de Cu soportados pueden ser preparados por diferentes métodos, como lo son: el método de impregnación del soporte con una solución precursora de Cu(NO₃)₂ [53, 54], foto-deposición [55] y por métodos de depósito-precipitación usando como agente precipitante tanto el NaOH [50] como la urea [56].

El bajo costo del cobre lo hace un metal ampliamente usado en catalizadores soportados, además de que presenta una favorable actividad catalítica en varias reacciones. Su actividad en reacciones de oxidación, sobre todo en la oxidación de CO, se conoce desde 1920, donde se ocupaba el mineral hipocalita (con alto contenido de CuO) en la reacción de oxidación de CO [57] y en épocas recientes se han realizado estudios de cobre soportado para esta

misma reacción [58]. Al igual que el oro, el método de preparación influye de manera importante en su desempeño catalítico [59], como por ejemplo el catalizador Cu/ZnO presenta mejores resultados en la síntesis de metanol cuando es preparado por coprecipitación que cuando es preparado por impregnación. Los catalizadores de Cu/TiO presentan una actividad sobresaliente a bajas temperaturas en la reacción del desplazamiento del gas de agua (WGS) [60, 61]. De igual manera los catalizadores de Cu soportados presentan una buena adsorción del NO, lo que los convierte en catalizadores efectivos hacia la reacción de reducción de NO_x [62]. Los sitios activos del cobre en los catalizadores soportados de cobre aun es tema de estudio, por lo que se realizan varios estudios para identificar el estado de oxidación presente en los catalizadores activos [63, 64].

1.4. Catalizadores Bimetálicos.

Como ya se había mencionado con anterioridad, actualmente el estudio de catalizadores basados en nanopartículas de oro se encuentra enfocado en el desarrollo de catalizadores que presenten una mayor estabilidad sin decremento de su actividad catalítica. Para lo cual se están desarrollando nuevos catalizadores con modificaciones tanto en el soporte, como con la adición de otros metales para modificar la fase activa; es decir el uso de catalizadores bimetalicos. Con el uso de estos catalizadores bimetalicos se pueden presentar mejoras significativas en la actividad (un efecto sinérgico por la combinación de los metales) y en la selectividad de la reacción. Catalizadores bimetalicos Au-Ir/TiO₂ preparados previamente en nuestro laboratorio presentan funcionamientos superiores en la reacción de oxidación de CO comparados con sus correspondientes catalizadores monometalicos; tales como resistencia al sinterizado y una mayor estabilidad en pruebas de desactivación [65, 66].

Los catalizadores bimetalicos están compuestos, como su nombre lo dice, por dos metales diferentes depositados en un mismo soporte. Las propiedades físicas y químicas de las partículas bimetalicas son muy diferentes a las presentadas por sus contrapartes monometalicas, en particular las propiedades físicas y la estructura electrónica de la partículas bimetalicas varía en función de la composición y tamaño de la partícula. La

actividad catalítica y la selectividad en los sistemas bimetálicos son superiores en comparación con los monometálicos.

Con la combinación de estos metales se obtienen nuevas propiedades tanto físicas como químicas en los metales; lo que da como resultado una nueva superficie catalítica con diferentes características a las presentadas cuando solo se tiene el catalizador monometálico.

Los métodos usados para preparar catalizadores bimetálicos, pueden ser divididos en tres clases principales [5]:

- a) Los métodos que no involucran interacción entre los dos metales precursores en solución;
- b) Los que incluyen secuencias de reacciones de superficie diseñadas para crear interacciones entre los metales; y
- c) En los que se usan precursores bimetálicos.

Dentro de los métodos que no involucran interacciones entre los precursores en solución se encuentran:

- Co-impregnación.- consiste en la impregnación de un soporte con una solución que contiene los precursores de ambos metales.
- Co-adsorción de cationes.- donde las especies catiónicas de los metales son adsorbidas por interacciones electrostáticas debidas a la carga que presente la superficie; negativa si el pH es mayor al punto de carga cero del soporte o positiva si es menor.
- Co-depósito-precipitación.- los precursores de los metales se encuentran ambos en solución junto con el soporte; y se agregan agentes precipitantes (hidróxido de sodio o urea) hasta llevar la solución a un valor de pH donde sea factible la precipitación de ambos metales.

También existe el método de depósito secuencial, en el cual se deposita inicialmente uno de los metales en el soporte y posteriormente el material resultante es usado como soporte para el depósito del segundo metal. En esta forma de preparar los catalizadores se pueden presentar variantes del momento de depositar el segundo metal, es decir en algún punto intermedio o al final del método de preparación, como lo son:

- Una vez transcurrido el tiempo de maduración y sin hacerle lavados químicos al material,
- Al finalizar los lavados químicos y con el material aún húmedo (sin secar),
- Al finalizar los lavados químicos y efectuado el secado del material, es decir con el método completo del depósito del primer metal,
- O con el método de preparación completo del primer metal (lavado y secado el material) y un posterior tratamiento térmico.

El método de preparación de los catalizadores bimetalicos impacta en la forma en la que los metales se encuentran distribuidos sobre el soporte, siendo aquellos que implican algún tipo de interacción entre los precursores de los metales durante la preparación donde se espera un contacto íntimo entre los átomos de los metales, en contraste con los métodos de preparación donde no hay interacción donde se espera un arreglo diferente de los átomos de los metales, como lo pueden ser las fases dispersas de los metales.

Una vez que se forman las nanopartículas por medio de un tratamiento térmico la estructura de los catalizadores bimetalicos se encuentra definida por el modo de distribución que presentan los átomos de los metales al formar las nanopartículas que son depositadas sobre el soporte. Estas estructuras pueden ser:

- Dispersión de las fases monometálicas en el soporte,
- Formación de aleaciones y/o soluciones sólidas,
- Formación de estructuras “*Core-Shell*” o núcleo-coraza.

La dispersión de las fases monometálicas sobre el soporte se presentan principalmente cuando los metales empleados son completamente inmiscibles o miscibles a composiciones específicas de los metales. En caso de que los metales usados sean altamente miscibles la temperatura de activación influye de manera importante en que los metales formen una aleación o permanezcan es fases monometálicas.

Las aleaciones y/o soluciones sólidas se presentan cuando uno o más solutos se encuentran disueltos en un solvente y la estructura cristalina del solvente se mantiene sin cambios por la adición de los solutos, además de que la mezcla se mantiene en una fase homogénea. Los átomos del soluto se encuentran distribuidos en la red cristalina del solvente, la cual puede ser de manera intersticial, donde ocupan posiciones intersticiales que normalmente están vacías o sustitucional, en las que un átomo del soluto sustituye a un átomo del solvente. Como ya se había mencionado, la temperatura de activación es un factor importante para lograr la adecuada formación de la aleación entre los metales.

La estructura *core-shell* o núcleo-coraza se presenta cuando en el acomodo de los átomos de los metales un metal queda encapsulado en una fina capa del segundo metal, como si este segundo lo envolviera.

El desarrollo industrial obligó a buscar mejores catalizadores, con los cuales se obtuviera una mejor actividad, una mayor selectividad hacia el producto deseado y/o una mayor estabilidad, esto llevó al origen de los catalizadores bimetálicos. El principal interés en crear catalizadores bimetálicos fue el incrementar la actividad de los catalizadores ya existentes, por lo que formar aleaciones entre metales activos en la reacción deseada fue la manera de enfrentar el reto [67]. En los primeros estudios realizados a los catalizadores bimetálicos se tomaba a las aleaciones como un "todo", es decir como un metal diferente a sus componentes en la que estos no podían ser distinguidos; por lo que las nuevas propiedades catalíticas eran atribuidas a la nueva estructura electrónica de la aleación. Aunque también existían los estudios donde se trataba de ver de manera individual a los átomos de los metales dentro de la aleación, en épocas más recientes gracias al avance de la tecnología se pueden hacer caracterizaciones que demuestran que esas ideas estaban en lo correcto, como lo son microscopia de efecto túnel (con la que en una aleación, los elementos que la componen pueden ser distinguidos por sus propiedades eléctricas) o la

espectroscopia infrarroja de adsorción del monóxido de carbono (en la que los componentes de la aleación pueden ser distinguidos por sus propiedades químicas). Con estos nuevos estudios surgió la idea del conjunto o ensamble de átomos de superficie en las aleaciones, los cuales participan quimisorbiendo a los reactivos y formando intermediarios de reacción; por lo que ciertas reacciones solo se pueden llevar a cabo cuando se presentan conjuntos de átomos característicos, en tamaño y composición, en la superficie de la aleación. En otras palabras, un átomo A o el conjunto de átomos A colocado en la matriz de la aleación A-B no es el mismo si se coloca en la matriz de solo A; por lo que debe de existir un efecto del entorno sobre A. A esto se le conoce como el "efecto ligando".

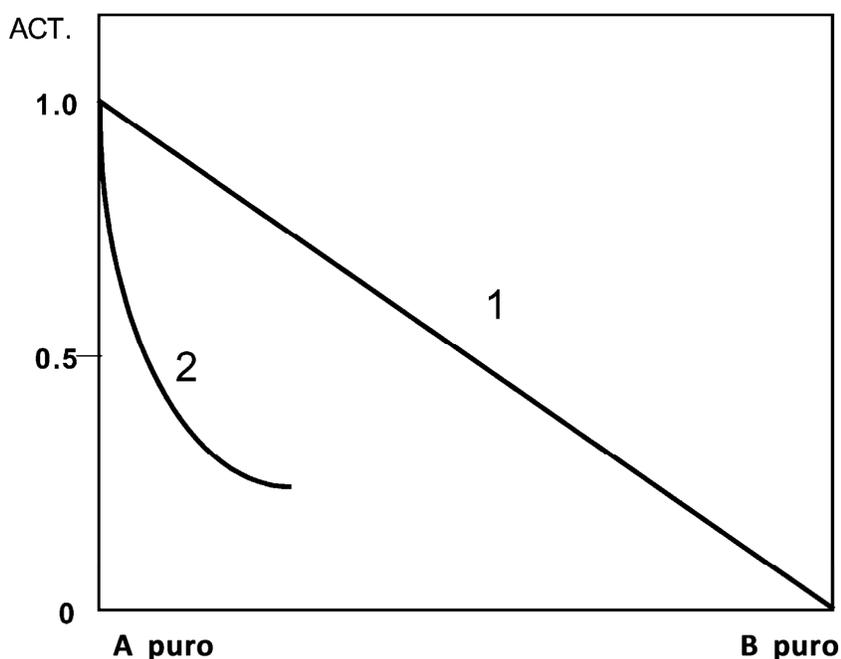


Figura 1. Actividad en función de la composición de la superficie de la aleación, reacción (1) insensible al tamaño del conjunto y reacción (2) sensible al tamaño del ensamble.

Para explicar el efecto del ligando tomemos en cuenta una aleación A-B y dos reacciones que son catalizadas por este sistema, donde el metal A es altamente activo para ambas reacciones mientras que el metal B es inactivo. En la Figura 1 podemos observar la actividad de las dos reacciones en función de la composición en la superficie de la aleación, desde A puro hasta B puro pasando por varias relaciones. Para la reacción 1 se observa que la actividad disminuye de manera lineal a medida que la proporción de B aumenta, lo que

indica que la reacción se puede seguir llevando a cabo aun en átomos solos de A en la superficie de la aleación A-B; mientras que para la reacción 2 se observa que la actividad decrece de manera no lineal, lo que nos indica que para llevarse a cabo esta reacción necesita un conjunto de átomos A juntos.

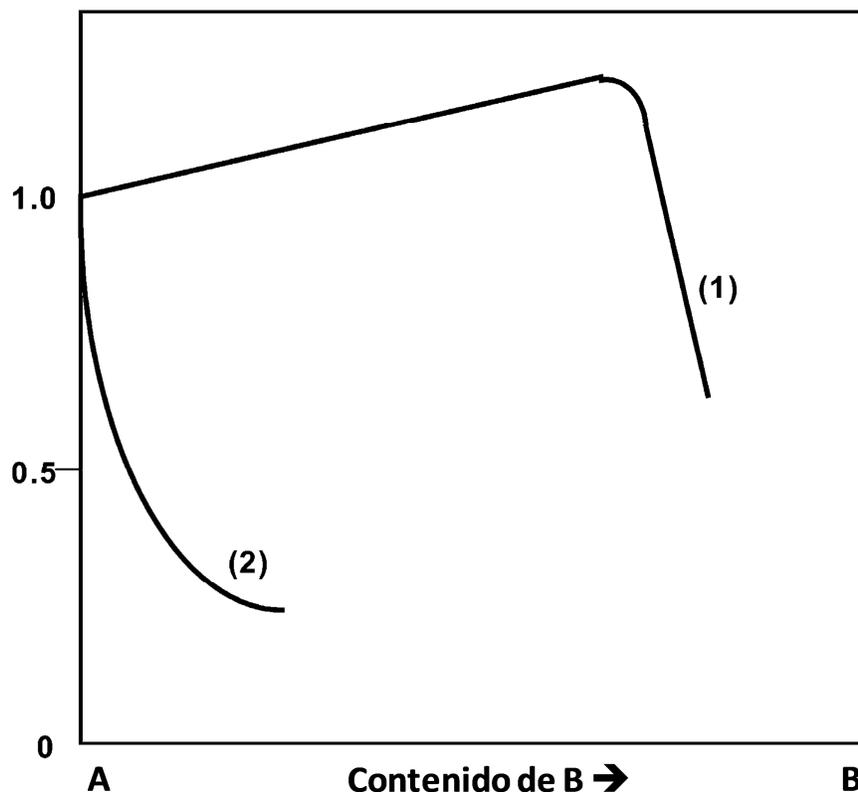


Figura 2. Actividad en función de la composición de la superficie de la aleación, curva (1) presencia de un máximo de actividad y curva (2) caso de "auto envenenamiento".

Otra manera de observar el efecto del ligando es con una grafica como la de la Figura 2, donde se muestra un máximo de la actividad en función de la composición de la superficie de la aleación, la cual puede indicar la mayor actividad presentada en cierta relación entre A y B en la superficie o los efectos de "auto envenenamiento". Considérese que la aleación está formada por un metal A que es más activo que B, por lo que a medida que aumenta la concentración de B en la superficie la actividad debería de ser menor, en ese caso lo que ocurriría sería el "auto envenenamiento" del catalizador, como se muestra en la curva (2) de la Figura 2. En cambio en la curva (1) a medida que aumenta la cantidad de B en la superficie la actividad también aumenta hasta llegar a un máximo para después disminuir;

este tipo de comportamiento se presenta cuando la reacción necesita pequeños ensambles o conjuntos de A para ser más activa. Normalmente la situación del "auto envenenamiento" se presenta a altas temperaturas.

Actualmente los catalizadores bimetálicos son ampliamente ocupados en la industria debido a la alta actividad, selectividad y estabilidad que presentan. Desde hace mucho tiempo se utilizan catalizadores en la industria siendo los primeros de los que se tienen registro los de platino-iridio y platino-renio usados en la reformación del petróleo por Exxon Co. y Chevron Co. respectivamente; de los cuales no existe mucha información acerca del estudio que se haya realizado para la elaboración de estos catalizadores y se cree que su preparación haya sido a base de prueba y error [67]. Otro catalizador ampliamente usado en la industria petroquímica es el de platino-estaño, el cual es usado en la deshidrogenación de alcanos.

En la época actual una gran cantidad de catalizadores bimetálicos se utilizan en la eliminación de contaminantes de la atmósfera, dentro de los que destacan el platino-rodio que se utiliza en el catalizador de tres vías de los mofles catalíticos de los automóviles; en los cuales se llevan a cabo las reacciones de oxidación de CO, oxidación total de hidrocarburos y de reducción de NOx. Este catalizador bimetálico (Pt-Rh) es un claro ejemplo de cómo cada componente de la aleación tiene su parte importante en el desempeño de las reacciones; el Pt tiene una alta actividad en la reacción de oxidación total de hidrocarburos y también participa en las otras dos reacciones, por su parte el Rh participa en la disociación del NO y tiene una alta selectividad hacia la formación del N₂, además de que ayuda a evitar el envenenamiento del catalizador por monóxido de carbono [67]. Todo esto con ayuda de los soportes y/o aditivos, como es el caso del CeO₂ que además de ser el soporte para dispersar las partículas bimetálicas participa como donador de oxígeno para promover las reacciones de oxidación.

Hasta ahora se ha hablado de los efectos que existen entre los dos metales activos en la reacción (i.e. efecto ligando); pero se puede presentar el caso donde el segundo metal también puede tener la función de anclaje entre el metal activo y el soporte, formando una interfase entre ellos, la cual puede ser del metal reducido u oxidado, y así dispersar de manera uniforme las partículas bimetálicas sobre el soporte [45].

Los catalizadores bimetalicos donde el oro es uno de los componentes han presentado una alta actividad catalitica en varias reacciones, en algunos casos siendo mayor a la presentada por los catalizadores monometalicos de oro. El oro en su estado másico forma aleaciones completas con metales tales como el paladio, plata y cobre; pero en menor medida con el platino, rutenio e iridio. La composición de la superficie de una partícula bimetalica es la responsable de la actividad que el catalizador pueda llegar a presentar en una reacción, por los efectos del tamaño del ensamble o el "efecto ligando" anteriormente mencionados; y a su vez esa composición está determinada por factores como la energía de equilibrio en la superficie. Esta energía de equilibrio debe ser la menor posible para que la partícula este estable, por lo que el componente que presente la menor energía de superficie tiende a enriquecer la superficie de la partícula y así minimizar la energía de todo el sistema. En partículas pequeñas o de superficies rugosas donde el oro es el metal con menor energía, los átomos de oro tiende a ocupar los sitios de baja coordinación, ya que en estas posiciones el oro tiene el efecto de disminuir la energía en la superficie de la partícula [5].

Algunos ejemplos de catalizadores bimetalicos soportados con sus aplicaciones son: Au-Pd/C para la reacción de oxidación parcial de aldehidos, como el glioxal, en la que los catalizadores bimetalicos logran una mejor selectividad hacia la oxidación intermedia obteniendo ácido glioxalico. Para la oxidación de alcoholes polihidricos (sorbitol) se utilizan catalizadores de Au-Pt/C y Au-Pd/C para lograr la oxidación de solo una terminal -CH₂OH, con selectividades entre el 60 y el 70% hacia ácidos monocarboxilicos, además de que no presentan la misma desactivación que los catalizadores monometalicos. Para la síntesis del peróxido de hidrógeno se utiliza un catalizador bimetalico de Au-Pd/Al₂O₃ el cual presenta una mejor actividad que sus contrapartes monometalicas. En la eliminación de compuestos aromaticos como la naftalina se ha observado que un catalizador de Pt-Au/SiO₂ presenta una mayor estabilidad al igual que el catalizador de Pd-Au/Al₂O₃. En la oxidación selectiva de alcoholes alifáticos se ha observado que los catalizadores de Au-Ru soportados en carbón activado presentan una mejor conversión que sus contrapartes monometalicas [68]. La hidrodechloración del 2-4 dicloro-fenol presenta una mayor efectividad sobre catalizadores de Ni-Au/TiO₂ que los catalizadores monometalicos [69]. Para la hidrogenación de aldehidos insaturados se ha reportado que el catalizador de Au-In/ZnO presenta una mejor actividad y una mayor selectividad hacia el alcohol alílico [70].

Los catalizadores bimetalicos de Au con algún otro metal han presentado un incremento en la actividad catalítica, comparado con los catalizadores monometalicos; y además una buena estabilidad en la oxidación de CO a bajas temperaturas [65, 71]. En el caso de catalizadores Au-Ir, preparados por depósito secuencial de los metales, en el que se depositó inicialmente el iridio y se trata térmicamente en aire con el posterior depósito del oro, ambos con el método de DPU; se observa un importante efecto sinérgico en su actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO [72].

Por otra parte en la reacción de oxidación de CO se sabe que las nanopartículas de Au son capaces de adsorber al CO en los sitios de baja coordinación, como ya se había mencionado; pero la activación del O₂ para esta reacción aun es una pregunta recurrente. El oxígeno interactúa de manera muy débil o casi nula con las nanopartículas de oro; en cambio con soportes reducibles, como lo puede ser la titania, tienen una mayor interacción y los soportes pueden ser los responsables de la activación del O₂. También se propone la interfase entre la nanopartícula de Au y el soporte como el sitio donde se lleva a cabo la activación del O₂. Por lo tanto una manera de mejorar o incrementar la habilidad o capacidad del Au para activar al O₂ es el de combinarlo con un segundo metal que presente una mayor afinidad hacia el O₂, ya que en trabajos tanto experimentales como en cálculos teóricos se ha demostrado que la adsorción y activación del O₂ son etapas importantes en la reacción de oxidación de CO [73-75].

En este trabajo se propone utilizar como segundo metal la plata y el cobre, que se encuentran en el mismo grupo que el oro, y que se sabe son activos en reacciones de oxidación pero a más altas temperaturas que el oro [76]. Se sabe que la plata no absorbe el CO pero en cambio tiene una fuerte afinidad por el O₂, lo cual en caso de formar aleaciones con el oro (lo cual es posible debido a que presentan una alta miscibilidad) podría activar al O₂ y este a su vez reaccionar de una manera más sencilla con el CO adsorbido en un átomo de oro vecino. En nuestro grupo se han preparado previamente catalizadores bimetalicos Au-Ag presentando un buen resultado tanto en estabilidad como en su actividad hacia la reacción de oxidación de CO [71, 77]. El cobre presenta la capacidad de adsorber el CO, y además es utilizado tanto en reacciones de oxidación de CO [78] como en la reacción de desplazamiento del gas de agua [79]. También es un metal con el cual el oro puede formar

aleaciones y esto puede ayudar a darle una mayor estabilidad a las nanopartículas de oro depositadas.

1.4.1. Catalizadores Bimetálicos de Au-Ag.

El oro y la plata son completamente miscibles en todas proporciones, debido a que sus parámetros de red son muy cercanos [80-82], por lo tanto la relación Au/Ag puede variar ampliamente. La capacidad de adsorber O₂ por parte de la plata [83] la hace viable para ser utilizada en catalizadores para reacciones de oxidación; como lo es la reacción de oxidación de CO, en la cual la Ag presenta actividad a mayores temperaturas que los catalizadores monometálicos de Au [76, 84]. Si se compara la plata con el oro, el cual es el metal más electronegativo, esta presenta una mayor habilidad de donar electrones, lo cual podría provocar una modificación en las propiedades electrónicas del Au. Además de que la presencia de un segundo metal podría inducir modificaciones geométricas en la superficie de las nanopartículas de Au. Las combinaciones bimetálicas de Au-Ag han presentado mejoras importantes tanto en actividad como en la estabilidad de algunas reacciones, así como efectos sinérgicos relevantes.

Los estudios que se han realizado con estos sistemas de Au-Ag utilizándolos como catalizadores para la oxidación de CO presentan resultados sobresalientes e interesantes, como el de Iizuka y colaboradores [85, 86] donde muestran que la presencia de impurezas de plata en nanopartículas de oro no soportadas incrementan la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO. Estas partículas fueron preparadas por evaporación de un precursor de oro de alta pureza y las paredes de la cámara de evaporación fueron cubiertas con Ag, lográndose la "contaminación" de las nanopartículas de Au con Ag, la cual fue confirmada por análisis elemental realizado por ICP. El tamaño promedio de estas partículas fue mayor de 80 nm, por lo que los autores concluyen que en partículas no soportadas el tamaño de partícula no es un factor importante para la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO y que la alta actividad presentada por las partículas es debida a la interfase formada entre la Ag y la nanopartícula de Au.

Muy pocos métodos han sido probados para la preparación de catalizadores basados en nanopartículas bimetálicas de Au-Ag soportadas; entre ellos sobresalen los métodos donde

se utilizan coloides de Au-Ag previamente formados, como lo son los desarrollados por Wang y colaboradores [87-89]. En estos trabajos las nanopartículas bimetálicas fueron preparadas de manera conjunta, colocando ambos precursores (HAuCl_4 y AgNO_3) en una solución acuosa del surfactante (C_{16}TMAB) y después se añadió por goteo el agente reductor (NaBH_4). Una vez formadas las nanopartículas bimetálicas estas fueron añadidas en una solución de aluminosilicato de sodio la que se mantuvo a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas; como paso final la muestra fue calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, para lograr la formación completa del soporte, una zeolita mesoporosa del tipo MCM. Cuando la muestra fue tratada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera al 10 % de H_2 en N_2 por 1 hora se obtuvieron partículas de un tamaño de entre 20 y 50 nm. Cuando los catalizadores bimetálicos Au-Ag/MCM fueron evaluados en la reacción de oxidación de CO mostraron una mejor actividad catalítica que sus contrapartes monometálicas, siendo la relación de Au/Ag de 3:1 la óptima. De estos estudios concluyen que el incremento en la actividad del catalizador bimetálico comparado con el monometálico de Au es debido a que se mejora la adsorción y activación del O_2 por la presencia de la Ag.

Otros métodos utilizados para la obtención de nanopartículas bimetálicas de Au-Ag de menor tamaño (3-4 nm) involucran la adsorción iónica de los metales de manera secuencial como lo es el método desarrollado por Liu y colaboradores [90]. En este trabajo utilizan como soportes materiales inertes, como lo son el SiO_2 , Al_2O_3 y SBA-15. Inicialmente funcionalizan la superficie del soporte con aminas para formar sitios catiónicos de anclaje para la adsorción del AuCl_4^- , seguida de una reducción con NaBH_4 para formar las nanopartículas metálicas de Au. Estudios de este mismo grupo por DFT demuestran que las nanopartículas de Au formadas por este método tienden a tener una carga superficial negativa, lo que favorece la adsorción de la Ag^+ vía atracción electrostática; seguida por una reducción con NaBH_4 . Con el tratamiento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de H_2 por 1 hora obtienen nanopartículas bimetálicas con un tamaño promedio de 3 nm, el cual es menor al obtenido para los catalizadores monometálicos con el mismo tratamiento térmico (5.7 nm para el Au y 7.6 nm para la Ag). Debido al procedimiento utilizado para la preparación de los catalizadores bimetálicos, los autores proponen la formación de estructuras núcleo-coraza, con el núcleo de Au recubierto por una fina capa de Ag. Los autores concluyen que la presencia de la Ag estabiliza el tamaño de las nanopartículas de Au, haciéndolo más

pequeño, lo cual se ve reflejado en un incremento de la actividad catalítica de las nanopartículas bimetalicas en la reacción de oxidación de CO comparado con las nanopartículas monometalicas de Au.

Así, uno de los objetivos de este trabajo es el de preparar catalizadores de Au-Ag sobre un soporte reducible como lo es el TiO₂ por un nuevo método de depósito-precipitación para obtener pequeñas partículas bimetalicas. El método de depósito-precipitación tanto con urea como con NaOH como agentes precipitantes, ha sido empleado ampliamente para la preparación de catalizadores monometalicos de Au sobre soportes reducibles [5, 36, 91] y catalizadores bimetalicos de Au-Ir [65, 66] y Au-Pd [92]. Hasta donde nosotros sabemos, este método nunca había sido utilizado en la preparación de catalizadores bimetalicos de Au-Ag sobre TiO₂, además de que estos catalizadores (Au-Ag/TiO₂) no habían sido probados en la reacción de oxidación de CO.

1.4.2. Catalizadores Bimetalicos Au-Cu.

En las reacciones de oxidación se ha observado que el paso crítico en la reacción es la activación del oxígeno; y este es el paso limitante en los catalizadores de oro, debido a la incapacidad del oro de adsorber y activar el oxígeno, por lo que se busca formar catalizadores bimetalicos de Au con algún otro metal que posea esta característica. El cobre, al igual que los otros elementos del grupo IB (Au y Ag), presenta una estructura cúbica centrada en la cara (fcc) y parámetros de red muy cercanos a los de sus compañeros de grupo; por lo que se pueden generar aleaciones entre el Au y Cu, ya que son miscibles en un gran rango de proporciones. El cobre ya ha sido evaluado en reacciones de oxidación de CO presentando buenos resultados, sobre todo la combinación de Cu-Cr la cual ha llegado a ser comparable con la de los metales nobles [58]. Otra de la ventaja que presenta el cobre es que posee sitios de adsorción para los dos reactivos, ya que puede absorber al CO en especies de Cu⁺ y el O₂ puede interactuar con el Cu metálico para regenerar o mantener el Cu₂O [58]. Se ha propuesto que en sistemas de Au-Cu, el Cu facilitaría la activación del oxígeno molecular [93], debido a la capacidad de adsorción de O por parte del Cu; y se ha observado que las combinaciones bimetalicas de Au-Cu en catalizadores presentan una mayor actividad en la reacción de oxidación de CO en comparación con sus contrapartes monometalicas, debido a un efecto sinérgico entre el Au y el Cu [94-98].

Dentro de los métodos que se han utilizado para la preparación de catalizadores con Au-Cu soportados se encuentra el método tradicional para preparar catalizadores, impregnación. Chimentao y colaboradores [99] prepararon una solución ácida de HAuCl_4 y CuCl_2 con la cual se impregnó el soporte (TiO_2 , en su fase anatasa) y que después de un tratamiento térmico en H_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas genera partículas de entre 10 y 15 nm. También se ha utilizado este método para la preparación de catalizadores bimetálicos Au-Cu soportados en CeO_2 [100-102]; Gamboa y colaboradores [101] realizan la impregnación de los metales de manera secuencial: primero se impregnó el CeO_2 con una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y después la muestra fue calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas para después realizar la impregnación del oro con una solución acuosa de HAuCl_4 con una posterior calcinación por 3 horas a $350\text{ }^\circ\text{C}$.

También para el sistema Au-Cu se ha reportado el método de depósito de coloides de Au-Cu previamente formados sobre TiO_2 [103, 104]. En el trabajo de Llorca y colaboradores [103] primero se realizó la preparación de los coloides bimetálicos de Au-Cu poniendo en solución acuosa a los precursores HAuCl_4 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, posteriormente se transfirieron las especies de AuCl_4^- y Cu^{2+} con bromuro de tetra-octil amonio (TOAB) a una solución de tolueno, a la que se le agregó dodecanotiol para su posterior reducción con NaBH_4 ; por último el TiO_2 se impregnó con la solución que contenía los coloides de Au-Cu. Al realizarle una calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h se obtienen partículas bimetálicas con tamaños que varían entre 2 y 5 nm.

Las nanopartículas de Au-Cu también han sido depositadas sobre soportes inertes, como el SBA-15 y el SiO_2 , usando un método de co-precipitación [93]. El procedimiento consiste en colocar en solución ambos precursores (HAuCl_4 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) junto al SBA-15 (previamente funcionalizado con 3-amino-propil-trietoxi-silano o APTES) y se ajustó el pH de la solución a 9 agregando NaOH al 0.1 M; dando como resultado partículas de un tamaño promedio de 3 nm con una calcinación a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. El método de adsorción iónica secuencial también ha sido utilizado en la preparación de catalizadores bimetálicos de Au-Cu sobre SBA-15 [105], en este caso primero se colocó en solución acuosa al HAuCl_4 junto con el SBA-15 previamente funcionalizado con APTES para una posterior reducción con NaBH_4 ; posteriormente el material resultante se colocó en una solución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y se volvió a reducir con NaBH_4 . Para el caso del SiO_2 está

reportado el depósito por un método secuencial [98]; primero el depósito del oro, donde a una solución acuosa de $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$ se le aumentó el pH a 10.5 con NaOH para después agregarle el SiO_2 , manteniendo el pH a 10.5; para el depósito del cobre primero se disolvió al $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ en una solución de 1-octadeceno, ácido oleico y amina oleica en la cual se agregó el Au/SiO_2 previamente formado; la mezcla se calentó a $305\text{ }^\circ\text{C}$ por 1.5 h y en agitación fluyendo argón. Este método da como resultado partículas de tamaño promedio de 4 nm.

Para el depósito de nanopartículas de Au-Cu sobre TiO_2 los métodos de depósito precipitación o co-precipitación también han sido utilizados dando como resultado partículas de entre 2 y 5 nm [95, 106, 107]. Zhu y colaboradores [95] combinan un método de impregnación para el depósito del Cu mediante el contacto de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ con el TiO_2 seguido de una calcinación a $300\text{ }^\circ\text{C}$ antes de hacer el depósito-precipitación del Au; para lo cual se preparó una solución de HAuCl_4 y se ajustó el pH con una solución de NH_3 .

Los catalizadores bimetalicos de Au-Cu soportados en TiO_2 han sido probados en la reacción de epoxidación de propeno presentando una mejor actividad y selectividad para oxidar al propeno que los catalizadores monometalicos de Au y Cu [99, 103]; los soportados en CeO_2 han sido evaluados en las reacciones de desplazamiento del gas de agua (water gas shift); los soportados sobre SBA-15 y SiO_2 han sido evaluados en la reacción de oxidación de CO [93, 98, 105].

En la mayoría de los trabajos antes mencionados se ha concluido que la fase activa de los catalizadores de Au-Cu es una mezcla de $\text{Au-Cu}_2\text{O}$, donde el Cu_2O es el responsable de darle la estabilidad a las nanopartículas de Au, además de ser el responsable de activar el oxígeno en las reacciones de oxidación. Recientemente, Lui y colaboradores [105] demostraron que mientras el oro se mantiene como Au^0 bajo cualquier condición de tratamiento térmico, el cobre es muy sensible tanto a la temperatura del tratamiento como a la atmósfera del mismo [105] en catalizadores de Au-Cu/SBA-15 preparados por métodos de adsorción en dos pasos. Durante la reacción se observó que la fase intermetálica de Au_3Cu_1 que se formó inicialmente se transformó a un "centro" (*core*) de Au con pequeños parches o islotes de CuO_x . Donde el CO era adsorbido sobre el Au, el cual reaccionaba con

el oxígeno activado proveniente del CuO_x , lo cual incrementaba la actividad en la oxidación del CO. En línea con lo anterior Bauer y sus colaboradores [98] observaron que cuando el oro y el cobre se encontraban en forma de aleación metálica en un catalizador de Au-Cu/SiO₂, este era completamente inactivo en la reacción de oxidación de CO. Cuando el mismo catalizador (Au-Cu/SiO₂) recibía un tratamiento térmico en aire a 400 °C o 500 °C (calcinación) la actividad aumentaba drásticamente, debido a la formación de Au-CuO_x/SiO₂.

Como se observa los métodos que se han desarrollado hasta ahora para el depósito de nanopartículas de Au-Cu involucran varios pasos, los cuales llegan a ser demasiado complicados. La meta de este trabajo es la de preparar catalizadores soportados de Au-Cu en un soporte reducible como lo es el TiO₂ por el método de depósito-precipitación con urea, estudiar su actividad en la reacción de oxidación de CO y la oxidación de propeno en función de la atmósfera del tratamiento térmico y tratar de elucidar la composición de la superficie del catalizador en función de la atmósfera del tratamiento, para entender el comportamiento catalítico del catalizador bimetálico Au-Cu/TiO₂.

1.5. Contaminantes Atmosféricos.

Con el estilo de vida de la época actual el uso del transporte motorizado es una de las principales maneras de movernos, por lo que millones de toneladas de gasolina son quemadas provocando una alta emisión de contaminantes al medio ambiente. Los principales contaminantes emitidos por los escapes de los automóviles son: el monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (COV) sin quemar y óxidos de nitrógeno (NO_x).

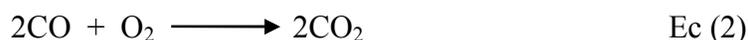
1.5.1. Monóxido de Carbono (CO).

La contaminación en el medio ambiente debida al CO abarca más de la mitad de los contaminantes presentes en el aire y del total del CO presente, alrededor del 64% se debe a la contaminación producida por los automóviles [58].

El CO es tóxico y perjudicial particularmente a los seres humanos y en general para todas aquellas formas de vida que respiran, como es el caso de las plantas donde interfiere en su respiración y en la fijación del nitrógeno. El monóxido de carbono es un gas venenoso que puede llegar a ser indetectable debido a que es insípido, incoloro e inodoro. Su gran afinidad a la hemoglobina, la cual es 210 veces mayor que el oxígeno, provoca la formación de un compuesto llamado carboxihemoglobina (COHb) en la sangre la cual inhibe la llegada de oxígeno a los tejidos provocando envenenamiento en las personas. El envenenamiento por CO en personas puede ser detectado por dificultad al respirar, presión arterial elevada, fatiga, dolores de cabeza y mareos; todo esto en presencia de concentraciones de CO mayores al 0.1 % en volumen. Y afectando seriamente al metabolismo aeróbico y pudiendo provocar una insuficiencia respiratoria y posteriormente la muerte.

Como ya se había comentado, la mayor cantidad de CO vertida a la atmósfera proviene de los vehículos, es decir de las máquinas de combustión interna, donde el movimiento es provocado por la combustión de hidrocarburos con el oxígeno atmosférico. La emisión del CO a la atmósfera es debida a la combustión incompleta de los hidrocarburos, y esto puede ocurrir por la conjunción de varios factores como lo son: la inadecuada relación entre el oxígeno y los hidrocarburos, baja temperatura de combustión y/o tiempos cortos de reacción.

La manera de eliminar el CO es terminando la combustión (Ecuación 2), es decir oxidarlo para obtener dióxido de carbono (CO₂), 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 extremadamente exotérmica con una entalpia de reacción de 5.86 eV. Sin embargo, la estabilidad que presentan el CO y el O₂ debido a su único par de electrones presentes hacen que la reacción sea muy lenta en condiciones ambientes [108].



La reacción de oxidación de CO ha sido ampliamente estudiada utilizando varios tipos de catalizadores, desde la hipocalita (50% MnO₂, 30% CuO, 15% Co₂O₃ y 5% Ag₂O) que desde 1920 se sabía que era activa a temperaturas ambiente pero que sufría envenenamiento

por el vapor de agua [57]; también por minerales de tipo perovskita con fórmula general ABO_3 donde A es un elemento alcalinotérreo (La, Ce, Pr, Cs, Sr, Ba o Ca) y B un metal de transición (Co, Fe, Cu, Ni, Mn o Cr); los cuales poseen una alta actividad catalítica pero son altamente sensibles a compuestos de P, S o Cl que suelen encontrarse como contaminantes en las gasolinas [109]. Metales nobles como lo son el Pt y Pd depositados sobre ceria, alumina, zirconia o titania también han sido utilizados y estudiados para la reacción de oxidación de CO [110, 111]. Los metales base, que son aquellos que son fácilmente oxidables tales como el Fe, Ni, Pb, Zn y Cu, también han sido utilizados como catalizadores en la reacción de oxidación de CO, presentando una menor actividad que los metales nobles pero con la ventaja de que son más abundantes en la tierra y por ende con un menor costo [58].

Como ya se ha mencionado en otros apartados de esta tesis, el oro fue considerado hasta hace algunos años como un caso especial dentro de los metales nobles, ya que se consideraba inactivo en la oxidación de CO [112] y fue hasta el final de la década de los 80's que Haruta y colaboradores [2] descubrieron que el oro presentaba una alta actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO cuando era depositado en pequeñas partículas (2- 3 nm) sobre soportes de óxidos metálicos, presentando actividad aun por debajo de temperatura ambiente. A partir de ese momento muchos estudios se han realizado sobre la actividad del oro en la reacción de oxidación de CO mostrando, además de la alta actividad catalítica, su buena estabilidad bajo condiciones de humedad y la resistencia al envenenamiento por sulfuros; aunque también ha presentado desventajas como es su desactivación.

1.5.2. Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's).

Dentro de los compuestos orgánicos volátiles (COV's) existen más de 1500 moléculas diferentes incluyendo los solventes aromáticos, hidrocarburos, compuestos oxigenados y cloro-carbonos; los cuales son emitidos a la atmósfera por diferentes fuentes, desde actividades domésticas hasta industriales, lo que conlleva a una contaminación que es dañina a la salud pública. Además, dicha contaminación puede ser provocada directamente por los COV's o por otros compuestos provenientes de reacciones químicas dadas entre los COV's y la luz solar y/o el ozono.

Entre los efectos nocivos que pueden tener sobre el ser humano destacan: irritaciones de ojos, nariz y garganta, dolores intensos de cabeza, mareos, pérdida de la coordinación, náuseas, daños al hígado, riñón y al sistema nervioso central. Algunos compuestos orgánicos son conocidos por producir cáncer en animales o seres humanos cuando se tiene contacto con ellos por un tiempo prolongado. Y al igual que en otros contaminantes el efecto sobre la salud depende de varios factores, como lo son: el nivel y tiempo de exposición.

Para poder obtener bajas concentraciones de COV's en las salidas de los gases de industrias y/o automóviles es necesaria la destrucción de los mismos por medio de una combustión catalítica. Por una parte los metales nobles (Pt, Pd Rh) soportados y por el otro lado óxidos de metales de transición (óxidos de cobalto, cromo o manganeso) son las dos opciones para contar con catalizadores activos en la oxidación total de COV's.

Los catalizadores basados en oro han sido recientemente probados en reacciones de oxidación total de COV's usando compuestos de prueba (hidrocarburos saturados e insaturados), teniendo o presentando resultados prometedores, como lo son: Au/Fe₂O₃ en la oxidación total de 2-propanol, metanol, etanol, acetona y tolueno [113], Au/Al₂O₃ en la oxidación total de n-hexano, benceno y 2-propanol [114] y Au/CeO₂ en la oxidación total de propeno [115]. Las propiedades catalíticas del oro en estas oxidaciones han sido explicadas por la capacidad de pequeñas partículas de oro de incrementar la movilidad de los oxígenos en la red de Fe₂O₃ [113], y en el caso de catalizadores Au/CeO₂, el oro debilita los enlaces Ce-O en la superficie adyacentes a una nanopartícula de oro, llevando a cabo la activación del oxígeno [116].

En la oxidación total de propeno, molécula de prueba que se utilizará en este trabajo, los catalizadores de Au/CeO₂ presentan conversiones del 100 % del propeno alimentado a 200 °C y con una selectividad completa a CO₂, donde se ha reportado que la fase activa para esta reacción es el oro en estado metálico [115]. Ousmane y colaboradores [117] hicieron un estudio del efecto del soporte en catalizadores de oro en la reacción de oxidación total de propeno, donde el catalizador soportado en TiO₂ fue el que presentó la mejor actividad, sobre el ZnO y Al₂O₃; los autores relacionan la mejor actividad del catalizador Au/TiO₂ debido a que fue el que presentó un menor tamaño de partícula (2 nm).

El cobre también ha sido evaluado en la reacción de oxidación total de propeno, los resultados obtenidos por Labaki y colaboradores [118] muestran que al agregar cobre a un catalizador de itrio dopado con zirconia (Cu/Zr5Y) no se aumenta de manera significativa la conversión del propeno, pero si se produce una mayor selectividad hacia la oxidación total (formación del CO₂) debido a la presencia del CuO. La plata se utiliza como catalizador para la oxidación parcial del propeno, la cantidad y el tipo de O₂ alimentado durante la reacción es determinante para el producto a obtener, como lo indica el estudio realizado por Hellgardt y colaboradores [119], donde indican que en presencia de exceso de O₂ la oxidación del propeno es total.

1.6. Mecanismo de Reacción en la Oxidación de CO.

En principio se debe de aceptar que no hay un solo mecanismo para la reacción de oxidación de CO, y que el mecanismo de reacción puede variar de un tipo de catalizador a otro, que diferentes mecanismos pueden operar al mismo tiempo en el catalizador, y que como consecuencia un mecanismo en particular debe ser el predominante bajo ciertas condiciones de reacción (temperatura, humedad y presión parcial del sistema). Entre los mecanismos de reacción para la reacción de oxidación de CO sobre nanopartículas de oro se pueden diferenciar en 4 tipos de mecanismos:

- i. La reacción se lleva a cabo solo en las nanopartículas metálicas de oro,
- ii. Se requiere la presencia simultánea de especies metálicas y catiónicas de oro,
- iii. Existe colaboración entre la nanopartícula metálica de oro y soporte,
- iv. Se lleva a cabo solamente vía las especies catiónicas en el soporte.

1.6.1. Mecanismos de reacción sólo sobre nanopartículas de oro.

Como se puede imaginar este mecanismo de reacción es el menos complicado. La primera opción es que ambos reactivos, CO y O₂, sean coadsorbidos sobre la nanopartícula de oro, la cual es cooperativa y no competitiva. Varios resultados de cálculos por DFT [120, 121] están de acuerdo que la adsorción de ambos reactivos, sin la disociación del oxígeno,

seguidos por su reacción del modo Langmuir-Hinshelwood, es un paso lento en la reacción. Otro tipo de mecanismo, que también solo se lleva a cabo en la nanopartícula oro, requiere la presencia de la especie catiónica Au^+ con un grupo OH^- [34]; la molécula de oxígeno se absorbe y disocia en los sitios de baja coordinación del oro, entonces la molécula de CO llega y reacciona vía la formación de un hidroxicarbonilo, liberando CO_2 y regenerando el sitio activo, como se muestra en la Figura 3.

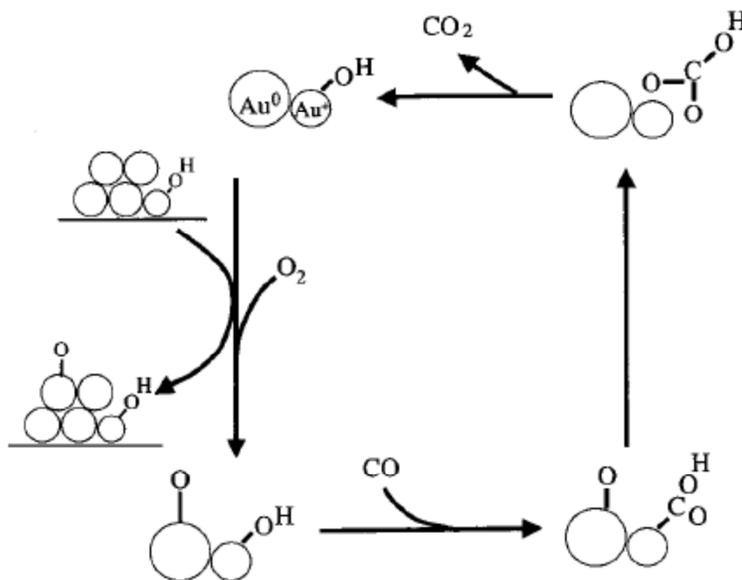


Figura 3. Mecanismo de reacción para la reacción de oxidación de CO propuesto por Costello y colaboradores [34].

Otro mecanismo de reacción propuesto es del tipo Eley-Rideal, donde el oxígeno gaseoso reacciona con un CO previamente adsorbido en la nanopartícula de oro [120], formando un intermediario de reacción $\text{O}-\text{O}-\text{CO}$ y del cual se libera el CO_2 , este paso es considerado un paso lento; el átomo de oxígeno que queda adsorbido reacciona con una segunda molécula de CO, el cual sería un paso rápido.

La principal dificultad de los mecanismos de reacción que solo involucran la nanopartícula de oro es la manera de activar la molécula de oxígeno; la formación de un ion O_2^- , donde el enlace $\text{O}-\text{O}$ sea considerablemente débil, parece posible en partículas de muy bajo diámetro.

1.6.2. Mecanismos que Involucran el Soporte.

En estos tipos de mecanismos el soporte tiene un papel activo dentro de la reacción. La presencia del soporte 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 metálicas del oro. La adsorción de los reactivos se presentaría en la periferia de la partícula, donde las dos especies adsorbidas puedan coincidir, es decir, en la interface de la nanopartícula de oro y el soporte. El estado de oxidación de la nanopartícula de oro es aún tema de discusión, ya que se propone que se encuentre en estado metálico [122] o que también se encuentren presentes especies catiónicas de oro [123].

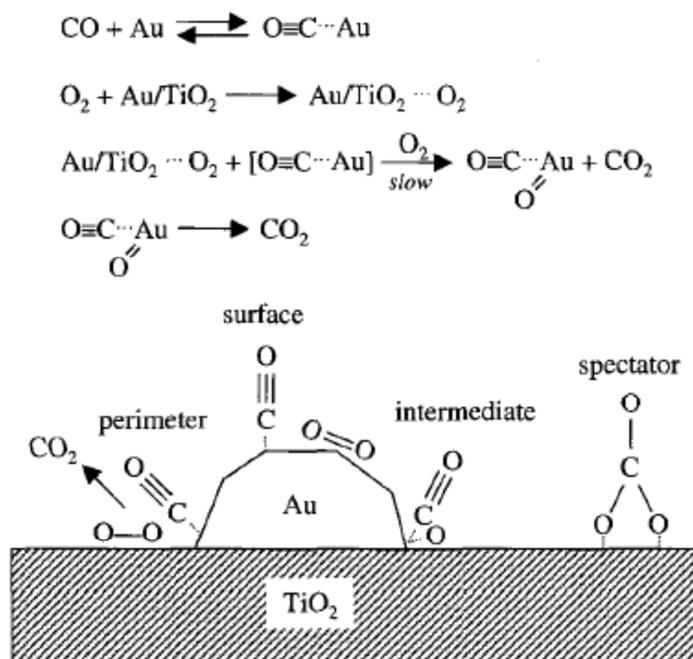


Figura 4. Mecanismo en la reacción de oxidación de CO propuesto por Haruta [122].

La manera en que el soporte activa la molécula de oxígeno a veces no se especifica. Lo que si debe ser importante es que los sitios de adsorción del CO y del O₂, deben ser sitios adyacentes en el borde de la nanopartícula [122] (Figura 4); esta 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 interfase, tales como nanopartículas de tamaños pequeños o de forma hemisférica.

En soportes reducibles se han propuesto sitios de activación de la molécula de oxígeno más específicos [124, 125], 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 nanopartículas de oro que en cualquier otra parte del soporte. Las moléculas de oxígeno se pueden adsorber en estas vacancias como especies O_2^- y migrar hacia un sitio cercano a la nanopartícula de oro [125], si no es que ya se encuentran cerca de una. La especie O_2^- debe disociarse antes de reaccionar con una molécula de CO previamente adsorbida sobre la nanopartícula de oro.

Como se puede observar por los mecanismos previamente mencionados, la activación del oxígeno es un paso lento en la reacción de oxidación de CO, por lo que el uso de un segundo metal con una mayor afinidad hacia el oxígeno, puede ser una alternativa para mejorar la actividad creando un efecto sinérgico.

Objetivo General.

Preparar catalizadores Au-Ag y Au-Cu soportados en TiO₂ modificando los parámetros de preparación, para determinar la influencia de dichos parámetros sobre la naturaleza de la composición de las nanopartículas, comprender las interacciones que se dan entre los metales en el catalizador y evaluar su efecto sobre la actividad catalítica y la estabilidad en las reacciones de oxidación propuestas.

Objetivos Específicos.

- Sintetizar catalizadores basados en nanopartículas bimetálicos Au-Ag y Au-Cu soportados en TiO₂, variando la relación atómica entre los dos metales; manteniendo fija la cantidad de Au al 4 % en peso. Preparar catalizadores monometálicos de Au, Ag y Cu para ser usados como referencias.
- Evaluar los catalizadores monometálicos (Au/TiO₂, Ag/TiO₂ y Cu/TiO₂) y bimetálicos (Au-Ag/TiO₂ y Au-Cu/TiO₂) con diferentes relaciones molares entre los metales, en las reacciones de disminución de contaminantes atmosféricos (oxidación de CO y oxidación total de propeno); variando las condiciones de activación (temperatura y gas del tratamiento térmico) para poder determinar cuáles combinaciones bimetálicas presentan una mayor estabilidad y/o una mayor actividad catalítica.
- Realizar caracterizaciones con diferentes técnicas a los catalizadores, tanto monometálicos como bimetálicos; con el fin de conocer sus características, tales como cantidad de metal depositado, reducibilidad, estado de oxidación del metal presente, tamaño de partícula, composición de la superficie y de la nanopartícula; y poder relacionar estas características con su comportamiento catalítico (actividad y estabilidad).

Hipótesis.

La formación de aleaciones o de estructuras Au/MO_x/TiO₂, donde M puede ser Ag o Cu, en los catalizadores bimetálicos creará efectos sinérgicos en la actividad catalítica hacia las reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica propuestas ya que se pueden crear nuevos sitios activos, por ejemplo para disociar el oxígeno en las reacciones de oxidación. Además la adición de un segundo metal estabilizará las nanopartículas de oro, ya que los metales con los que se combinará podrán crear sitios de anclaje entre las nanopartículas de oro y el soporte, y así evitar su aglomeración. El oro se combina fácilmente con la plata y el cobre porque es muy miscible con ambos, lo cual permite la formación de aleaciones.

Capítulo II

P A R T E

E X P E R I M E N T A L

2. Parte Experimental.

2.1. Preparación de Catalizadores Monometálicos.

2.1.1. Catalizadores de Au y Cu.

Los catalizadores monometálicos de oro y cobre sobre TiO₂ fueron preparados por el método de depósito-precipitación con urea (DPU), para lo cual el soporte, TiO₂ Degussa P25, fue previamente secado a 100 °C por un mínimo de 24 horas. Los precursores de los metales utilizados fueron los siguientes:

- H₂AuCl₄ · 3H₂O de Aldrich para el oro, y
- Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O de Aldrich para el cobre.

El primer paso del método consiste en preparar una solución del precursor del metal con una concentración de 4.2×10^{-3} M [23, 36]. La cantidad de metal fue determinada por el porcentaje en peso deseado en el catalizador, 4 % para el Au y de 1.4 % para el Cu; para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{M^{+n}}}{m_{M^{+n}} + m_{sop}} \quad \text{Ec. (3)}$$

$$m_{M^{+n}} = \frac{x \cdot m_{sop}}{1 - x} \quad \text{Ec. (4)}$$

$$m_{precursor} = m_{M^{+n}} \left(\frac{PM_{precursor}}{PM_{M^{+n}}} \right) \quad \text{Ec. (5)}$$

donde:

x = fracción en peso del metal

$m_{M^{+n}}$ = masa del ion metálico [g]

m_{sop} = masa del soporte [g]

$m_{precursor}$ = masa del precursor del metal [g]

$PM_{precursor}$ = peso molecular del precursor del metal [g/mol]

PM_{M+n} = peso molecular del ion metálico [g/mol]

La Ecuación (5) nos da la cantidad del precursor a disolver en un volumen de agua destilada necesario para obtener la concentración antes mencionada. En la misma solución se disolvió la cantidad requerida de urea para obtener una concentración de 0.42 M; y mantener una relación de 1:100 Au⁺³:urea [36].

La solución del precursor del metal y la urea se colocó en un reactor de doble pared tipo *batch* con agitación constante y a 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 [44]. A esta solución se le agregó el soporte y se dejó en agitación por un periodo de 16 horas en el caso del Au y de 4 horas para el Cu, con agitación constante. 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 dentro del mismo (80 °C).

Al terminar el tiempo de agitación, el sólido fue separado de la solución por medio de centrifugación por 8 minutos a una velocidad de 10000 rpm. A continuación se realizaron 4 lavados químicos para eliminar las especies de descomposición del precursor y de la urea, para lo cual el sólido se resuspendió en 100 mL de agua destilada por cada gramo de soporte y se puso en agitación durante 10 minutos a una temperatura moderada, alrededor de 50 °C, después se volvió a centrifugar (8 min a 10000 rpm).

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 al vacío y cubierto para evitar el contacto con el aire y con la luz para evitar así la reducción del metal [44].

2.1.2. Catalizadores de Ag.

Para la preparación de los catalizadores monometálicos de Ag sobre TiO₂ (Degussa P25) se utilizó el método de depósito precipitación con NaOH y se utilizó como precursor de la

plata al AgNO_3 de Aldrich. El método DPU ya se ha probado para el depósito de plata en TiO_2 sin lograr el depósito de plata sobre TiO_2 [126].

De igual manera que en los catalizadores monometálicos de Au y Cu, se preparó una solución con el precursor con la misma concentración que con los metales anteriores (4.2×10^{-3} M) y siguiendo la Ecuación (5) se obtuvo la cantidad necesaria del precursor a disolver en agua destilada para obtener dicha concentración. Esta solución se colocó en un reactor tipo *batch* con agitación y a una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$. Se le agregó el soporte y después se le añadieron gotas de una solución 0.5 M de NaOH hasta alcanzar un pH de 9. El reactor se cubrió de la luz y se dejó en agitación por 2 horas. Pasado el tiempo el sólido fue separado por medio de una centrifugación de 8 min a 10000 rpm. Al sólido recuperado se le hicieron una serie de 4 lavados químicos para eliminar las especies de descomposición del precursor, los cuales consisten en poner de nuevo en agitación el sólido en agua destilada por 10 min a una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ seguido por una centrifugación (8 min a 10000 rpm) para separar al sólido.

Al sólido obtenido en el último lavado se secó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ con vacío por un tiempo de 2 horas; para después recuperarlo, etiquetarlo y guardarlo en un desecador al vacío cubierto para evitar el contacto con la luz.

2.2. Preparación de Catalizadores Bimetálicos.

Los catalizadores bimetalicos fueron preparados de forma secuencial, es decir primero se depositó un metal y después el otro. En todos los casos el oro fue el segundo metal en ser depositado sobre el soporte.

2.2.1. Catalizadores Au-Ag.

Para los catalizadores bimetalicos Au-Ag primero se depositó la Ag sobre el TiO_2 , con el método completo descrito anteriormente en el apartado de los catalizadores monometálicos, y después se hizo el depósito del oro con el método DPU (descrito anteriormente) directamente sobre las muestras que contenían a la Ag, los cuales se encontraban secos. Después se guardó la muestra en un desecador al vacío y evitando el contacto con la luz.

Se prepararon diferentes catalizadores de la serie (Au-Ag), variando la relación atómica entre los metales, Au y Ag. La cantidad de Au siempre se mantuvo fija al 4 % en peso, mientras que la de Ag se varió para sintetizar catalizadores con las siguientes relaciones atómicas teóricas Au-Ag: 1:0.25, 1:0.5, 1:0.75, 1:1, y 1:1.5; es decir con porcentos en peso de plata de 0.6, 1.2, 1.7, 2.2 y 3.3 respectivamente.

2.2.2. Catalizadores Au-Cu.

En el caso del catalizador bimetálico Au-Cu primero se depositó el Cu sobre el TiO₂ por el método DPU descrito anteriormente, y como segundo paso se hizo el depósito del Au por el método DPU sobre las muestras que contenían el Cu. Las muestras se etiquetaron y se guardaron en un desecador al vacío y evitando el contacto con la luz.

De igual manera que en la serie anterior, en la serie de los catalizadores de Au-Cu también se varió la relación atómica entre los metales, manteniendo siempre fijo el porcentaje de oro en 4 % en peso. Las relaciones Au-Cu preparadas fueron de 1:0.5, 1:0.75, 1:1 y 1:1.5.

2.3. Tratamiento Térmico.

Al finalizar la preparación de los catalizadores, es decir después del secado de la muestra; en la mayoría de los métodos de preparación de nanopartículas, los metales se encuentran en su forma cationica M^{+n} , después del secado de la muestra [23], por eso es necesario un tratamiento térmico para poder reducir el M^{+n} a M^0 .

Se ha encontrado que los factores que determinan el tamaño de las nanopartículas de oro durante el tratamiento térmico [44] son:

- 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; en muestras de DPU y DPN se ha demostrado que el oro presente queda totalmente reducido entre las temperaturas de 150 °C y 200 °C [23], 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.

Para este trabajo se han tomado las mejores condiciones para el tratamiento térmico de acuerdo a lo reportado por Zanella y Louis en [44].

Para 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 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.

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 ($\Delta H_f = +19.3 \text{ kJ/mol}$) se descompone y forma Au^0 .

2.4. Pruebas Catalíticas.

2.4.1. Oxidación de CO.

Los catalizadores preparados, tanto los monometálicos como las series de Au-Ag y Au-Cu fueron evaluados en la reacción de oxidación de CO. Las pruebas catalíticas en dicha reacción se realizaron en un equipo RIG-150 (*In-Situ* Research RIG-150 Cat Characterization System), el cual cuenta con un reactor vertical de plato poroso y desde el cual pueden ser controlados los flujos de los gases de reacción. Este equipo está acoplado con un cromatógrafo de gases a la salida para el seguimiento de la reacción. El cromatógrafo es de la marca Agilent Technologies 6890N GC System, con una columna

HP-PLOT Q (30m x 0.32 mm x 20 μ m), un metanizador y con un detector de ionización de flama (FID).

Para estas pruebas se utilizaron 40 mg de muestra, los cuales se colocaron en el reactor vertical con un plato poroso. El tratamiento térmico fue *in-situ* a una temperatura seleccionada entre 200 y 600 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y manteniendo esta temperatura por 2 horas; con un flujo de 40 mL/min de aire o H₂. Terminado el tratamiento térmico se enfrió la muestra a temperatura ambiente con flujo del mismo gas utilizado para el tratamiento.

Para la reacción se utilizó un flujo de 100 mL/min con una composición de CO al 1% y O₂ al 1% en balance de N₂. Para obtener la concentración inicial se hizo pasar el flujo por un *by pass* y se obtuvieron los conteos en el cromatógrafo. La reacción se llevó a cabo desde una temperatura de -5 °C hasta la temperatura de tratamiento térmico de la muestra, prueba tipo *light-off* con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y haciendo inyecciones en el cromatógrafo cada 10 °C.

2.4.2. Oxidación Total de Propeno.

De igual manera los catalizadores preparados, tanto monometálicos como las series de Au-Ag y Au-Cu, fueron probados en la reacción de oxidación total de propeno. La prueba se realizó en un micro reactor de pyrex de flujo continuo, acoplado a la salida con un cromatógrafo Perichrom 2100 con una columna CP-WAX 57 CB (50m x 0.32 mm) y con un detector de ionización de flama (FID).

Las pruebas fueron realizadas de igual manera que en la oxidación de CO con 40 mg de muestra, los cuales se colocaron en el reactor de pyrex y se les realizó el tratamiento térmico *in-situ*, el cual fue con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta una temperatura seleccionada, entre 200 y 600 °C, y manteniendo esa temperatura por 2 horas; con un flujo de 40 mL/min de aire o H₂. Al final del tratamiento térmico la muestra se enfría a 100 °C bajo el mismo flujo del tratamiento.

El flujo de reacción fue de 150 mL/min con una composición de 1200 ppm y 9% de O₂ en balance de He. La reacción se llevó a cabo a partir de 100 °C hasta la temperatura del

tratamiento térmico de cada muestra, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min (prueba tipo *light-off*) y haciendo inyecciones al cromatógrafo cada 20 °C.

2.5. Caracterización de los Catalizadores

Las características de los catalizadores preparados fueron estudiadas para poder relacionar estas mismas con su desempeño en las pruebas catalíticas, para lo cual se les realizaron una serie de pruebas de caracterización, las cuales nos proporcionarían información referente al depósito de los metales en los soportes, el tamaño de las partículas, estado de oxidación de los metales y proporción de los metales en el caso de los catalizadores bimetálicos.

2.5.1. Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS).

La cantidad del metal depositado sobre el soporte nos indica que tan efectivo y confiable es el método que se utilizó para la preparación de los catalizadores. Para obtener dicha información se caracterizaron los catalizadores con espectroscopia de dispersión de rayos-X o EDS, y así conocer el porcentaje de la cantidad del metal puesto en solución que se depositó en el soporte.

Para esta caracterización las muestras no necesitaron ningún tratamiento extra, es decir fue con el material seco después del depósito de los metales. Las muestras fueron analizadas en un SEM Marca JEOL Modelo 5900-LV con un sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS del Laboratorio de Microscopía Electrónica, USAI, Facultad de Química de la UNAM. El análisis fue realizado por áreas, de una dimensión de 100 μm^2 y fueron analizadas diferentes zonas de una misma muestra (15 zonas por muestra), para así obtener un promedio de la cantidad del metal depositado. Esta técnica presenta un error del $\pm 5\%$.

Algunas muestras también fueron analizadas por fluorescencia de rayos X, para lo cual tampoco fue necesario realizarles ningún tratamiento a las muestras. Las muestras fueron analizadas en un Spectro XEPOS de la marca Ametek del Laboratoire de Réactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie, en París, Francia.

2.5.2. Reducción con Temperatura Programada (TPR).

Una técnica termoanalítica nos da información sobre la temperatura a la cual se produce un cambio en el estado de oxidación de los metales presentes en la muestra, ya que esta temperatura es característica del metal y depende de la naturaleza del sistema (composición de la muestra); y por lo tanto es posible obtener un termograma característico capaz de proporcionar información de la naturaleza de las fases presentes.

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

Los TPR's se realizaron en un equipo RIG-150 que se encuentra equipado con una celda de conductividad térmica, la cual registra el consumo de H_2 ; el H_2O formado fue capturado con una trampa de agua antes de ingresar a la celda. Para esta prueba se pesaron 50 mg de la muestra seca y se colocaron en un reactor vertical equipado con un plato poroso. El flujo de H_2 al 10 % en balance de Ar fue de 100 mL/min. La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Para la calibración de la celda se utilizó CuO como referencia, ya que se sabe que es un material que se reduce por completo, siguiendo las mismas condiciones que en los experimentos.

2.5.3. Difracción de Rayos X (DRX).

Las diferentes fases cristalinas de los compuestos presentes en los catalizadores pueden ser identificadas con la técnica de difracción de rayos-X siempre y cuando se encuentren en una proporción adecuada y en forma cristalina. Cada fase cristalina presenta un difractograma característico, donde se observan los planos cristalográficos que conforman dicha fase. Esta técnica tiene como limitantes el tamaño de partícula, ya que a medida que

el tamaño de partícula disminuye es más complicado obtener un difractograma del material; por lo que el equipo tiene un límite de detección.

Para estas pruebas las muestras fueron tratadas térmicamente *ex-situ* como se indica en el apartado de tratamiento térmico. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un instrumento BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K α del laboratorio de rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

2.5.4. Espectroscopia UV-Visible.

Cuando las nanopartículas metálicas son irradiadas con radiación electromagnética correspondiente al rango de UV-Visible (UV = 200-400 nm, visible = 400-800 nm), se produce la oscilación del campo eléctrico, lo cual provoca la oscilación coordinada de los electrones del metal. Cuando la nube de electrones se descentra con respecto al núcleo, una fuerza restauradora surge, como resultado de la fuerza de atracción entre el núcleo y los electrones, lo que da lugar a una oscilación de la nube electrónica respecto a la estructura del núcleo.

La radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones que permite que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por espectroscopia UV-Vis; esto es, que algunos metales presentan una banda de absorción característica, conocida como banda de resonancia plasmónica superficial (RPS).

Las muestras analizadas con espectroscopia de UV-Visible fueron tratadas térmicamente *ex-situ*, como se explica en el apartado del tratamiento térmico; a diferentes temperaturas y con flujos de H₂ o aire. Los espectros fueron tomados en contacto con el medio ambiente en un equipo con una fuente de luz modelo DT100 Ce UV/Vis Light Source, un detector de Ocean Optics Inc. USB 2000 y una fibra óptica R400-Angle-UV de Ocean Optics.

Algunos materiales fueron analizados bajo esta misma técnica pero en condiciones diferentes, principalmente con tratamiento térmico *in-situ*, para seguir u observar la evolución del plasmón durante el tratamiento. Estas pruebas se realizaron en un equipo CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies equipado con una celda de

reflectancia difusa Praying Mantis y una cámara de reacción de alta temperatura ambas de la marca Harrick.

Para cada experimento la muestra seca fue colocada en el porta muestras de la cámara de reacción y tratada térmicamente *in-situ* con un flujo de 30 mL/min de H₂ o aire, la rampa de calentamiento fue de 2 °C/min hasta la temperatura seleccionada y se dejó en ella por 30 min. Los espectros fueron tomados durante el tratamiento térmico, el espectro de referencia fue tomado con una muestra de politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón) de Aldrich.

2.5.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

El tamaño de las nanopartículas de oro depositadas es un factor importante para tener un buen desempeño catalítico. Para obtener el tamaño promedio de las partículas se realizaron observaciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y con las imágenes obtenidas se realizó un conteo de partículas de entre 800 y 1000 partículas para determinar el diámetro promedio y la distribución de tamaños.

Los diferentes catalizadores observados al microscopio fueron tratados térmicamente *ex-situ* como se indica en el apartado correspondiente. El microscopio utilizado fue el Microscopio Electrónico TEM JEOL 2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter), una unidad STEM y HAADF (High Angle Annular Dark Field) o contraste Z del Instituto de Física de la UNAM.

Este mismo microscopio cuenta con un detector EDS, por lo cual se realizó un estudio sistemático para conocer la composición en partículas individuales seleccionadas al azar en una misma zona del catalizador; tanto en una muestra del sistema Au-Ag como en otra del sistema Au-Cu. Las muestras fueron tratadas térmicamente *ex-situ* a diferentes temperaturas.

2.5.6. Espectroscopia de Fotoelectrones Excitados por Rayos-X.

La espectroscopia de fotoelectrones excitados o emitidos por Rayos-X o XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica cuantitativa de superficie que nos da información de la composición elemental, el estado químico y electrónico de los elementos

presentes en la superficie de un material. Los espectros de son obtenidos por la irradiación de un material con rayos-X, mientras que se efectúa el conteo de los electrones y de su energía cinética; estos electrones son provenientes de la superficie del material, entre 1 y 10 nm de espesor.

Las muestras analizadas por esta técnica fueron tratadas *in-situ* con H₂ (10⁻⁵ torr) a diferentes temperaturas (350 °C, 450 °C y 550 °C). Se utilizó una fuente de emisión de rayos-X de Mg K α ($h\nu = 1253.6$). El espectrofotómetro utilizado fue el espectrofotómetro SPECS (Phoibos MCD 150) del Laboratoire de Réactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie, en París, Francia. Para el tratamiento de datos y análisis de los mismos se utilizó el software Casa XPS.

2.5.7. Espectroscopia de Absorción de Rayos-X: Cerca del Borde (XANES) y de Estructura Fina (EXAFS).

Los espectros XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) son especialmente sensibles al estado de oxidación, a la química de coordinación, las distancias, número de coordinación y las especies de los átomos que están inmediatamente alrededor del elemento seleccionado. Debido a esta dependencia, los XAFS proveen una práctica, y relativamente simple manera de determinar el estado químico y la estructura atómica local para una especie atómica seleccionada.

El espectro de absorción de rayos X se divide en 2 regiones: XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy), los cuales son fuertemente sensibles al estado de oxidación formal y la química de coordinación del átomo absorbente; y EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine-structure Spectroscopy), los cuales son utilizados para determinar las distancias, números de coordinación y especies de los vecinos del átomo absorbente.

Los espectros de XAFS fueron tomados en la línea SAMBA del Sincrotron SOLEIL, en Francia. Cabe mencionar que estos experimentos solo fueron realizados a los catalizadores monometálicos de oro y plata, Au/TiO₂ y Ag/TiO₂ con 4 % y 2.2 % en peso respectivamente; y al catalizador bimetálico Au-Ag/TiO₂ con relación atómica teórica de 1:1. Todos los experimentos, tanto XANES como EXAFS fueron realizados en el umbral L_{III} del Au y en el umbral K de la Ag.

Se usaron como referencias de la Ag y Au, Ag₂O para la Ag⁺, AgO para la Ag²⁺ y Au₂O₃ para el Au³⁺. Se preparó una pastilla o "pellet" con la cantidad necesaria de cada uno de estos compuestos y se mezcló con celulosa para lograr un salto de 1 unidad en su respectivo umbral. Los cálculos para la cantidad necesaria antes mencionada fue realizada con el programa "Absorbix v3.01". Para los estándares del Au y Ag metálicos se utilizaron placas de Au y Ag respectivamente, para lograr el salto de 1 unidad en su umbral respectivo se añadieron o removieron placas, modificando así el espesor del estándar. Las lecturas de todos los estándares, en ambos umbrales tanto para XANES como para EXAFS fueron realizadas sin atmósfera controlada y a temperatura ambiente. Estas mediciones se realizaron en modo de transmisión con dos cámaras llenas de argón ionizado (argon-filled ionization chambers) como detectores.

2.5.7.1. Umbral L_{III} del Au.

Las muestras de Au/TiO₂ y Au-Ag/TiO₂ con relación atómica teórica de 1:1 fueron estudiadas en el umbral L_{III} del Au. Para lo cual cada muestra seca se colocó en una cámara de reacción para alta temperatura de la marca Harrick, para poder darle tratamiento térmico *in-situ* con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y con un flujo de H₂.

Los espectros XANES fueron realizados en un rango de energía del 11700 - 12020 eV con un paso de 0.5 eV y los espectros EXAFS en un rango de 11700 - 12670 eV con un paso de 2 eV; ambas mediciones fueron realizados por fluorescencia, usando como detector un monocromador de Si [111].

Al colocar la muestra se purgó la cámara con un flujo de He y se tomaron espectros XANES y EXAFS para tener las características de los catalizadores en su estado inicial, es decir, seco y sin tratamiento térmico. Los espectros XANES fueron tomados durante todo el tratamiento térmico *in-situ*. Mientras que para las mediciones EXAFS la muestra era tratada *in-situ* a una temperatura y enfriada a temperatura ambiente, en el mismo flujo de H₂, para poder tomar el espectro; las temperaturas de tratamiento fueron de 350 °C, 450 °C y 550 °C.

2.5.7.2. Umbral K de la Ag.

En el umbral de la Ag los espectros XANES fueron realizados en un rango de energía del 25400 - 25600 eV con un paso de 0.5 eV y los espectros EXAFS en un rango de 25400 - 26400 eV con un paso de 2 eV; ambas mediciones fueron realizados por fluorescencia, usando como detector un monocromador de Si [111].

En este umbral se estudiaron las muestras de Ag/TiO₂ y Au-Ag/TiO₂ con relación atómica teórica de 1:1. De igual manera la muestra seca se colocó en una cámara de reacción para alta temperatura de la marca Harrick, para poder darle tratamiento térmico *in-situ* con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y con un flujo de H₂.

La metodología de los experimentos fue exactamente la misma que la utilizada en el umbral del Au; es decir, los espectros XANES fueron tomados durante el tratamiento térmico *in-situ* y los EXAFS a temperatura ambiente después del tratamiento de la muestra a 350 °C, 450 °C y 550 °C.

2.5.8. Espectroscopia de IR Mediante Reflectancia Difusa (DRIFTS).

El método de reflectancia difusa o DRIFTS, por sus siglas en inglés, es una técnica de IR donde se colecta y analiza energía de IR dispersada, y que se utiliza principalmente para muestras en polvos. La adsorción de CO sobre una nanopartícula de algún metal da información sobre el estado de oxidación de la nanopartícula soportada, ya que las vibración que presenta el CO son diferentes cuando es adsorbido sobre especies del metal reducido, que cuando es adsorbido en especies catiónicas o aniónicas. En el caso del oro, las especies de Au⁺ – CO presentan bandas características entre los 2190 - 2150 cm⁻¹. Las bandas presentes en la región entre 2130 - 2090 cm⁻¹ son atribuidas a CO adsorbido sobre Au⁰, la cual se presenta en sitios de baja coordinación de la nanopartícula, como lo son los bordes, las esquina y/o los defectos. Las especies de Au^{δ+} – CO presentan bandas en menores frecuencias (2085 - 1950 cm⁻¹); las pequeñas partículas de oro pueden quedar cargadas negativamente como resultado de la interacción de ellas entre un soporte que presente defectos, es decir, vacancias de oxígeno en un soporte reducido. Para el cobre las bandas características de las especies Cu²⁺ – CO se presentan alrededor de 2200 cm⁻¹, mientras que las especies Cu⁺ – CO presentan sus bandas alrededor de 2130 cm⁻¹ y las

especies $\text{Cu}^0 - \text{CO}$ alrededor de 2060 cm^{-1} . En el caso de la plata se sabe que no adsorbe el CO.

Los experimentos se realizaron en un espectrofotómetro de IR de la marca Nicolet Nexus 670FT-IR equipado con una celda Praying Mantis, para espectroscopia de reflectancia difusa; y una cámara de reacción para alta y baja temperatura, ambas de Harrick.

La muestra seca se colocó en el porta muestras de la cámara de reacción, se cerró la celda y se llevo a cabo el tratamiento térmico *in-situ* a una temperatura seleccionada con una rampa de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y dejándolo a esta temperatura por 1 hora, con un flujo de aire o H_2 de $30 \text{ mL}/\text{min}$. Terminado el tratamiento térmico la muestra fue enfriada a temperatura ambiente aun bajo el flujo del tratamiento, una vez alcanzada esta temperatura la celda se purgó con un flujo de N_2 ($30 \text{ mL}/\text{min}$) por 10 min; y se tomó un espectro de referencia.

Con el catalizador a temperatura ambiente se comenzó el flujo de CO al 5% en N_2 por un tiempo determinado hasta que se alcanzó un estado estable en las bandas presentes, durante este tiempo se tomaron varios espectros para ver la evolución de las bandas. Después se incrementó la temperatura, aun bajo el flujo del CO; y se tomaron espectros a diferentes temperaturas: $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Capítulo III

R E S U L T A D O S

S I S T E M A

A u – C u

3. Resultados Sistema Au-Cu.

3.1. Análisis Elemental.

Para conocer la cantidad de los metales depositados sobre los catalizadores se realizó la caracterización por análisis elemental para conocer que proporción del total teórico se depositó, recordemos que la cantidad teórica de metal con la cual fueron preparados los catalizadores monometálicos fue de 4% de Au y 1.4 % de Cu para los catalizadores de Au/TiO₂ y Cu/TiO₂ respectivamente, lo cual corresponde a un 0.56 % atómico en ambas muestras. En la Tabla 3.1 se comparan los valores teóricos y la cantidad real de oro y cobre depositados ($\pm 5\%$); en el caso de los catalizadores bimetálicos de Au-Cu se muestran las relaciones atómicas teóricas a las que fueron preparados, así como la relación final o real. Como se observa en la Tabla 3.1 y como era de esperarse, la cantidad de oro depositada sobre los catalizadores fue muy cercana a los valores teóricos (4 %) ya sea en el catalizador monometálico de Au o en los catalizadores bimetálicos de Au-Cu, mientras que en el caso del cobre la cantidad depositada fue de entre 81 y 83 % del teórico, tanto en el catalizador monometálicos de Cu como en los catalizadores bimetálicos, confirmando que el cobre también puede ser depositado sobre el TiO₂ de manera eficiente por el método de DPU, además de que no presenta lixiviación durante el depósito del Au. De aquí en adelante los catalizadores bimetálicos Au-Cu serán nombrados utilizando su relación atómica real.

Tabla 3.1. Comparación del % de metal teórico y real en los catalizadores Au-Cu.

Descripción	Metal depositado, % pp				Relación atómica Au/Cu
	Au teórico	Au experimental	Cu teórico	Cu experimental	
Au	4	3.8	0	0	--
Cu	0	0	1.38	1.20	--
Au-Cu 1:0.5	4	3.8	0.68	0.55	Au-Cu 1:0.4
Au-Cu 1:0.75	4	3.8	1.04	0.84	Au-Cu 1:0.7
Au-Cu 1:1	4	3.8	1.38	1.15	Au-Cu 1:0.9
Au-Cu 1:1.5	4	4	2.1	1.73	Au-Cu 1:1.2

3.2. Pruebas Catalíticas.

3.2.1. Oxidación de CO.

La Figura 3.1 muestra el porcentaje de conversión de CO alimentado en función de la temperatura de reacción para el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9, con el que se realizó un estudio para conocer la temperatura óptima de activación en una atmósfera de aire entre 250 y 500 °C, y donde se observa que la temperatura óptima de activación fue de 300 °C, ya que a esta temperatura el catalizador presenta una mejor actividad catalítica.

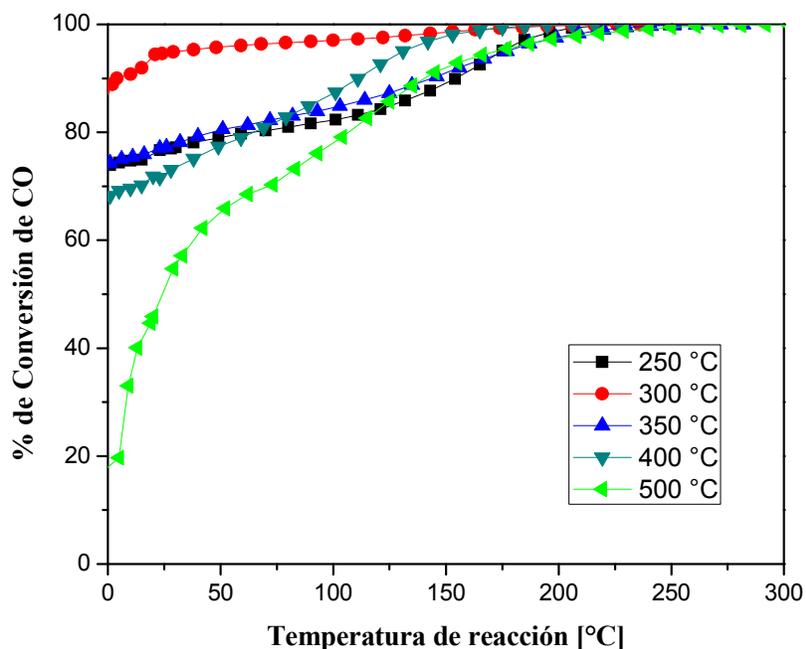


Figura 3.1. Reacción de oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) del catalizador Au-Cu 1:0.9 activado a diferentes temperaturas en aire.

En la Figura 3.2 se presenta la actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos Au-Cu en función del incremento de temperatura de reacción, junto con los catalizadores monometalicos de Au y Cu, los cuales son presentados como referencia. Todos los catalizadores fueron activados a 300 °C con un flujo de aire. Se observa que a una temperatura de reacción de 0 °C el catalizador monometalico de oro ya es activo,

presentando una conversión cercana al 62 % mientras que el catalizador monometálico de cobre es completamente inactivo hasta 75 °C; es interesante observar que en el mismo rango de temperaturas donde el catalizador Cu/TiO₂ es inactivo, las muestras bimetalicas de Au-Cu presentan una mayor actividad que el catalizador monometálico de oro, con excepción del catalizador Au-Cu 1:0.4 que presenta una actividad similar al monometálico de oro; por lo que podemos sugerir que existe una clara evidencia de un efecto sinérgico entre el oro y el cobre. El catalizador bimetalico con relación atómica de 1:0.9 es el que presenta una mejor actividad en la reacción de oxidación de CO, seguido por los catalizadores Au-Cu con relaciones 1:0.7 y 1:1.2 que presentan conversiones inferiores y similares entre si.

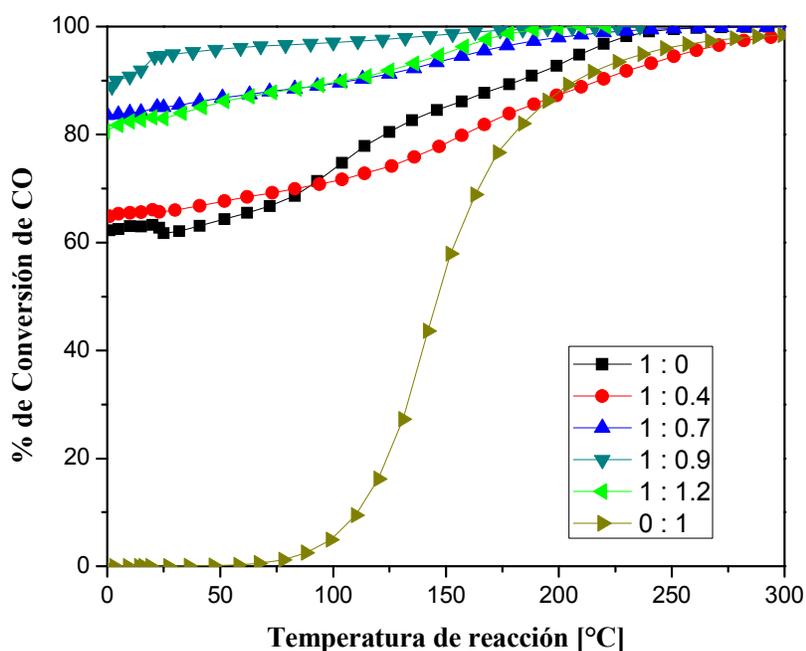


Figura 3.2. Reacción de oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) de los catalizadores monometálicos Au y Cu y catalizadores bimetalicos Au-Cu activados en aire a 300 °C.

Se realizó el mismo estudio para este sistema pero ahora cambiando el gas de activación de aire a hidrógeno. En la Figura 3.3 se muestran los resultados obtenidos para el catalizador Au-Cu 1:0.9 activado en H₂ a varias temperaturas, en la que se observa que la temperatura óptima de activación es de 200 °C.

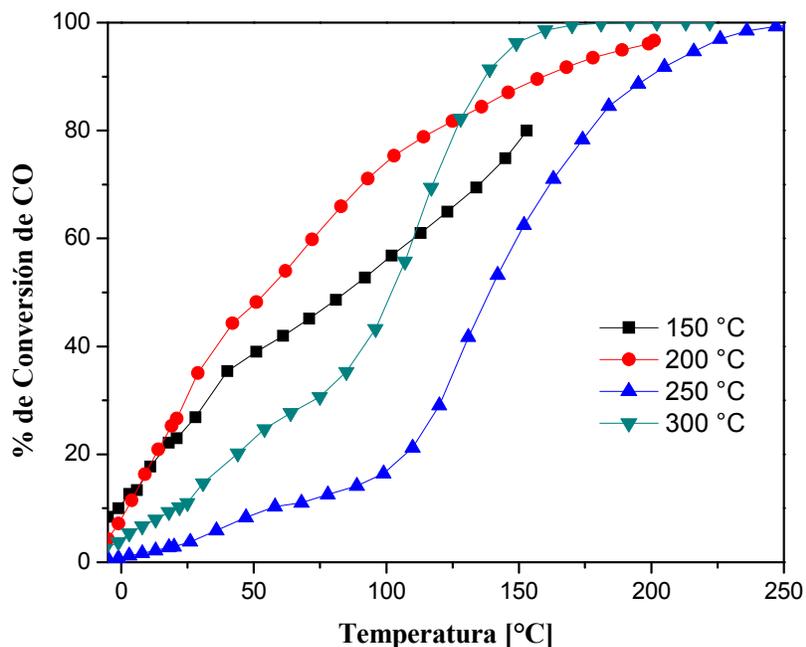


Figura 3.3. Reacción de oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) del catalizador Au-Cu 1:0.9 activado a diferentes temperaturas en H₂.

En la Figura 3.4 se presentan los catalizadores monometálicos de Au y Cu y los catalizadores Au-Cu activados a 200 °C en H₂, se observa que el cambio en el gas de tratamiento térmico hace que los catalizadores sean menos activos cuando son tratados en hidrógeno que en aire, siendo su actividad menor que la del monometálico de Au, mientras que el catalizador de Cu/TiO₂ es completamente inactivo en todo el rango de temperaturas estudiado.

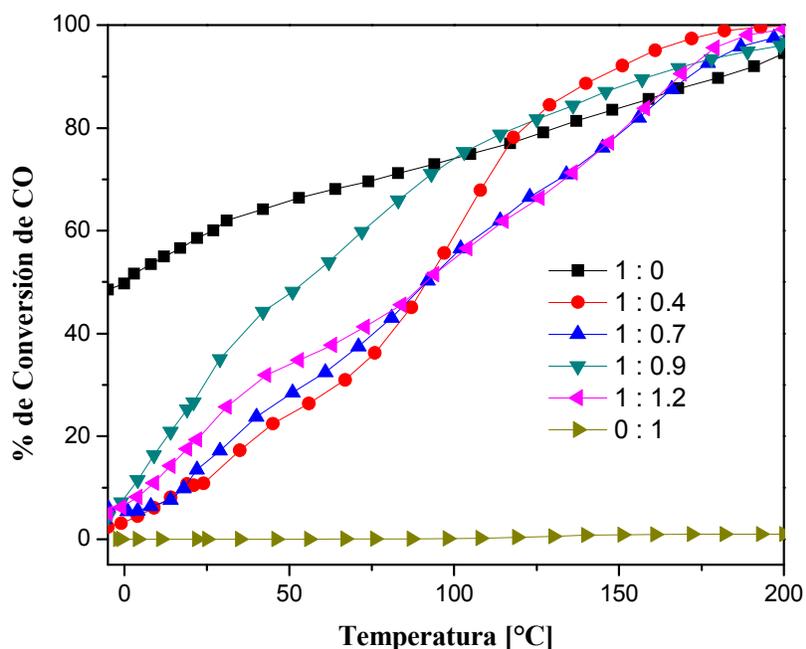


Figura 3.4. Reacción de oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) de los catalizadores monometálicos Au y Cu y catalizadores bimetálicos Au-Cu activados en H₂ a 200 °C.

Los catalizadores activados en aire fueron los que presentaron una mayor actividad comparados con los activados en H₂, por lo que se seleccionaron los catalizadores de Au-Cu con una relación atómica de 1:0.9 y 1:1.2 y se trataron a 300 °C en aire para ser sometidos a pruebas de estabilidad en la reacción de oxidación de CO por un periodo de 24 horas en reacción a 20 °C. Los resultados se presentan en la Figura 3.5, donde también se presenta el desempeño del catalizador monometálico de Au/TiO₂ activado de la misma manera (en aire a 300 °C), el cual se desactiva de manera continua durante toda la prueba perdiendo el 62% de su actividad inicial, mientras que los catalizadores bimetálicos Au-Cu son más estables ya que solo pierden el 15% de su actividad inicial. Por lo tanto la adición de Cu al Au da como resultado catalizadores más estables que los catalizadores monometálicos de Au.

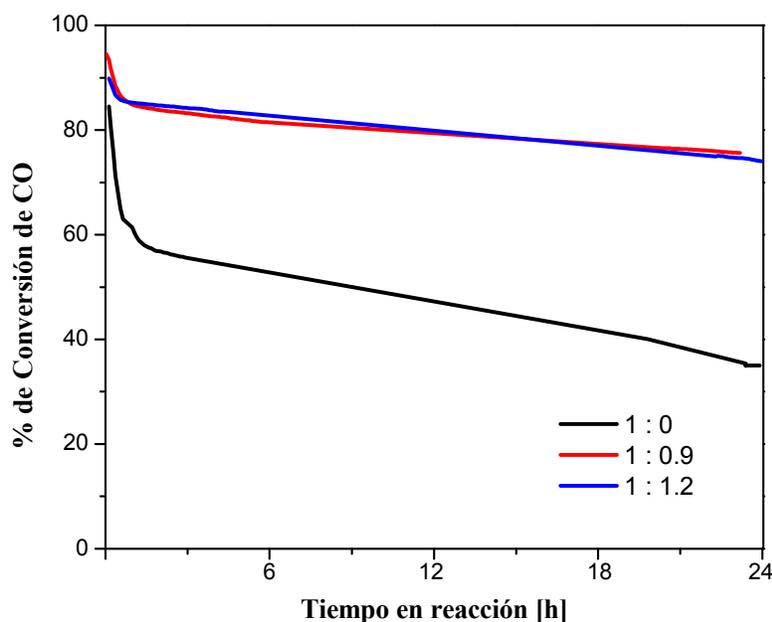


Figura 3.5. Evolución del % de conversión de CO en la reacción de oxidación de CO en función del tiempo en reacción a 20 °C del catalizador monometálico Au y catalizadores bimetalicos Au-Cu 1:0.9 y Au-Cu 1:1.2 activados en aire a 300 °C.

3.2.2. Oxidación Total de Propeno.

Los catalizadores Au-Cu también fueron probados en la reacción de oxidación total de propeno variando el gas del tratamiento térmico.

En la Figura 3.6 se presenta la conversión de propeno alimentado en función de la temperatura de reacción para el catalizador Au-Cu 1:0.9, variando la temperatura del tratamiento térmico en un atmósfera de aire y se observa que la temperatura óptima de activación es de 300 °C. Con esta temperatura se trataron los demás catalizadores, incluyendo los catalizadores monometálicos de Au y Cu, su desempeño en la reacción de oxidación total de propeno se muestra en la Figura 3.7; en ella se observa que el catalizador monometálico de Au/TiO₂ es completamente inactivo a temperaturas menores a 250 °C, mientras que el Cu/TiO₂ comienza su actividad a 200 °C alcanzando un máximo de conversión cercano al 90 % a 300 °C. Los catalizadores bimetalicos Au-Cu calcinados a

300 °C presentan una mejor actividad que sus contrapartes monometálicas, y a medida que se va aumentando la cantidad de Cu la temperatura de "encendido" del catalizador, es decir, a la cual comienza su actividad es menor; siendo el catalizador Au-Cu 1:1.2 el que presenta la mayor actividad a temperaturas bajas. Otra diferencia entre los catalizadores monometálicos y los catalizadores bimetalicos es que con estos últimos se logran mayores conversiones de propeno y en algunos casos hasta el 100 % de conversión, como es el caso del catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 que alrededor de 230 °C tiene una conversión de propeno cercana al 100 %.

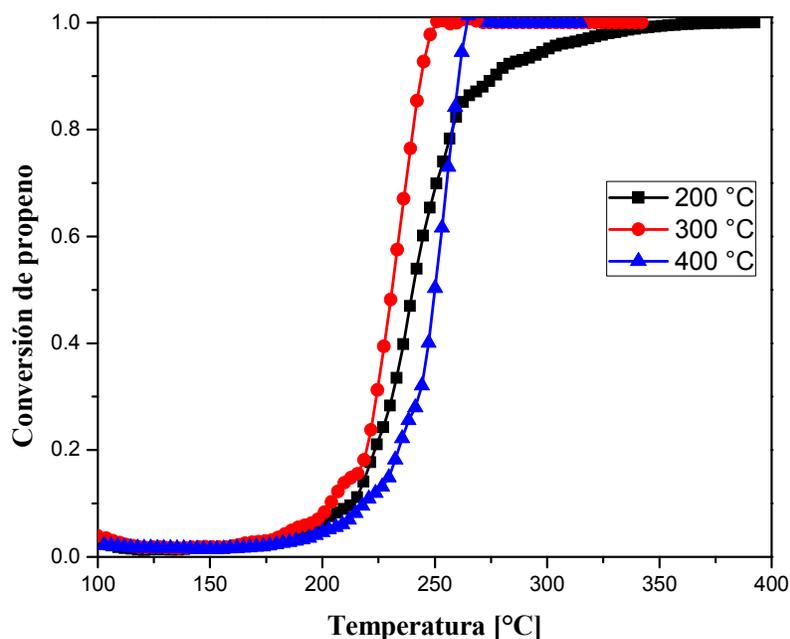


Figura 3.6. Reacción de oxidación total de propeno en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) del catalizador Au-Cu 1:0.9 activado a diferentes temperaturas en aire.

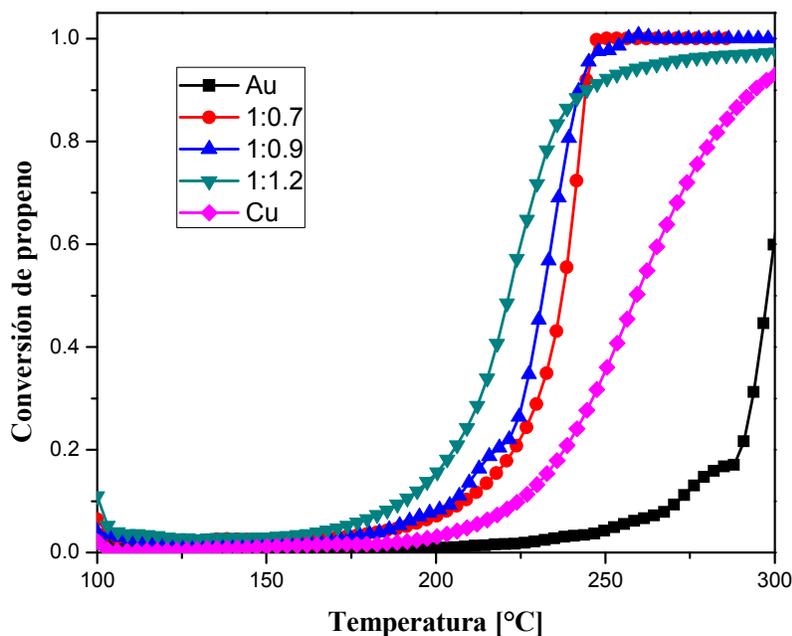


Figura 3.7. Reacción de oxidación total de propeno en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) de los catalizadores monometálicos Au y Cu y catalizadores bimetalálicos Au-Cu activados en aire a 300 °C.

Como se mencionó anteriormente también se efectuó la activación de los catalizadores Au-Cu en una atmósfera reductora de hidrógeno. El primer paso fue encontrar la temperatura óptima de activación, para lo cual se activó el catalizador bimetalálico de Au-Cu 1:0.9 a diferentes temperaturas como se muestra en la Figura 3.8; con lo cual se seleccionó la temperatura de 300 °C debido a que con esta temperatura de activación el catalizador presentó actividad desde 150 °C y alcanzó un 100 % de conversión de propeno a 225 °C. Los demás catalizadores fueron tratados térmicamente a 300 °C y su desempeño en la reacción de oxidación total de propeno se muestra en la Figura 3.9. El catalizador monometálico de oro es el que de nueva cuenta presenta la menor actividad, seguido por el catalizador de Cu/TiO₂, mientras que en el caso de los catalizadores bimetalálicos Au-Cu a medida que se aumenta la cantidad de cobre comienzan a ser activos desde menores temperaturas. Los catalizadores Au-Cu con relaciones de 1:1.2 y 1:0.9 comienzan a ser activos a temperaturas muy similares (alrededor de 150 °C) con la gran diferencia que el

catalizador Au-Cu 1:0.9 es el único en alcanzar el 100 % de conversión de propeno a 225 °C.

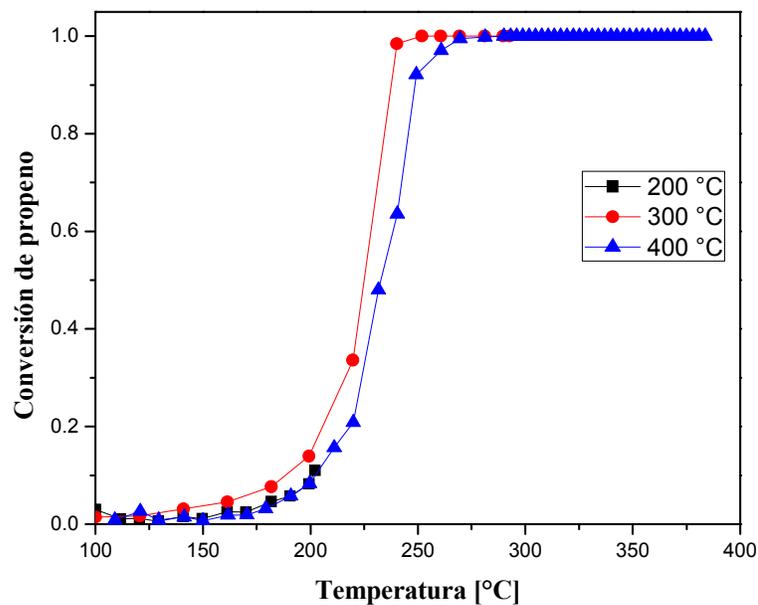


Figura 3.8. Reacción de oxidación total de propeno en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) del catalizador Au-Cu 1:0.9 activado a diferentes temperaturas en H₂.

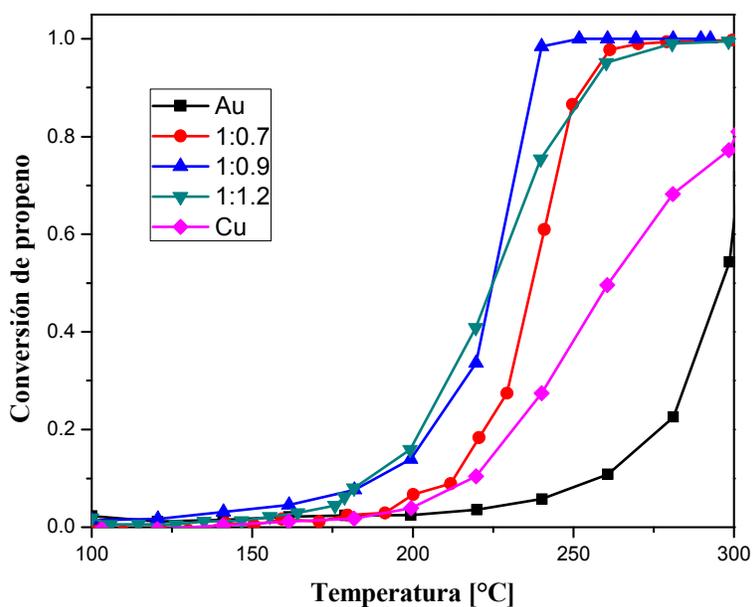


Figura 3.9. Reacción de oxidación total de propeno en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) de los catalizadores monometálicos Au y Cu y catalizadores bimetalicos Au-Cu activados en H₂ a 300 °C.

En el caso de la reacción de oxidación total de propeno es difícil decir que activación es la mejor, calcinación o reducción; ya que con ambas atmósferas los catalizadores bimetalicos Au-Cu comienzan a ser activos a temperaturas similares, alrededor de 200 °C. Lo que si se puede mencionar y resaltar es que los catalizadores bimetalicos Au-Cu presentan un mejor desempeño que sus contrapartes monometalicas de Au y Cu; siendo los catalizadores con mayores contenidos de Cu con los que logra un 100 % de conversión de propeno.

Para tratar de encontrar una explicación al cambio de comportamiento en la actividad catalítica, sobre todo en la reacción de oxidación de CO; se realizaron una serie de caracterizaciones a las muestras tanto bimetalicas como monometalicas, en diferentes condiciones de tratamiento térmico, es decir en atmósfera de aire o en hidrógeno.

3.3. Reducibilidad del Oro y Cobre en las Muestras Secas.

3.3.1. Reducción por Temperatura Programada (TPR).

La reducibilidad de las muestras secas fue estudiada por reducción con temperatura programada con H₂, los termogramas obtenidos, tanto para las muestras bimetalicas como para los catalizadores monometalicos de Au y Cu se presentan en la Figura 3.10. Para la muestra monometalica de Au el pico de consumo de hidrógeno aparece entre 100 y 160 °C con un máximo en 120 °C, este pico representa la reducción del metal, en este caso la reducción del Au⁺³ a Au⁰ [127, 128]. Para el catalizador de Cu/TiO₂ el pico de reducción se presenta entre 140 y 185 °C con un máximo a 160 °C, el cual es característico de la reducción de las especies de Cu²⁺ [99, 129]; estos resultados nos indican que los metales se encuentran en un estado oxidado después del secado durante el proceso de preparación y que se reducen a las temperaturas mencionadas, 120 °C para el oro y 160 °C para el cobre. Las muestras bimetalicas Au-Cu también presentan un pico de reducción con un máximo que varía de 133 a 154 °C a medida que aumenta la cantidad de cobre en las muestras, el cual se encuentra entre las temperaturas de reducción del Au y el Cu de las muestras monometalicas. Un segundo pico ancho y de baja intensidad se observa en el catalizador Cu/TiO₂ a temperaturas mayores a 300 °C, este pico también es visible en las muestras bimetalicas Au-Cu pero con un corrimiento a temperaturas menores (máximo alrededor de

315 °C), este pico ancho ha sido asociado con la reducción de partículas de CuO en interacción con el soporte [59].

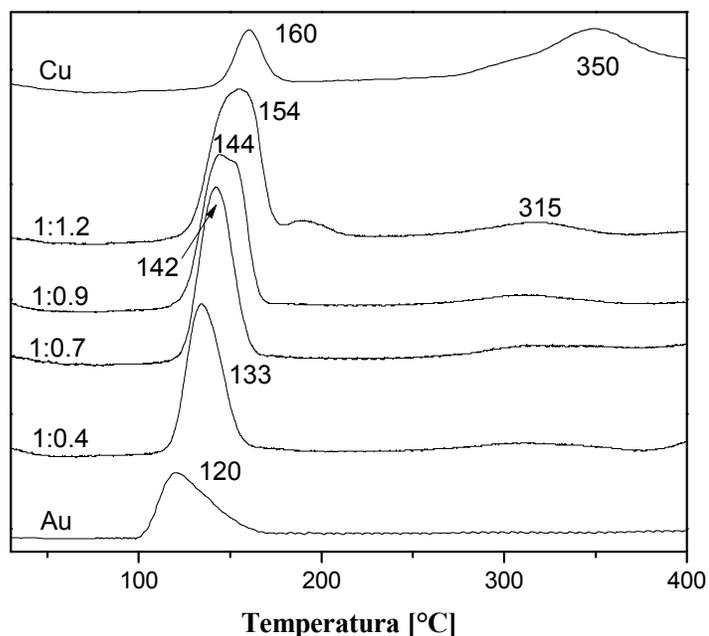


Figura 3.10. Termogramas de los catalizadores secos tanto monometálicos de Au y Cu y de los catalizadores bimetálicos Au-Cu.

Para poder determinar el estado de oxidación del cobre en el catalizador bimetalico Au-Cu después de la calcinación a 300 °C y después de la reacción de oxidación de CO (por 1 hora) se le realizó un TPR al catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 en las condiciones antes mencionadas, los termogramas correspondientes se muestran en la Figura 3.11, termogramas b y c respectivamente. Es importante recordar que el oro se encuentra completamente reducido en el catalizador Au/TiO₂ calcinado a 300 °C y que se mantiene en este estado durante la oxidación de CO [23]. En los termogramas b y c de la Figura 3.11 se observa un pico de reducción alrededor de 65 °C, el cual puede ser debido a la reducción de especies de Cu, sin embargo la intensidad de estos picos es menor a la presentada por el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 después de la oxidación a 300 °C (Figura 3.10) y sobre todo a más baja temperatura.

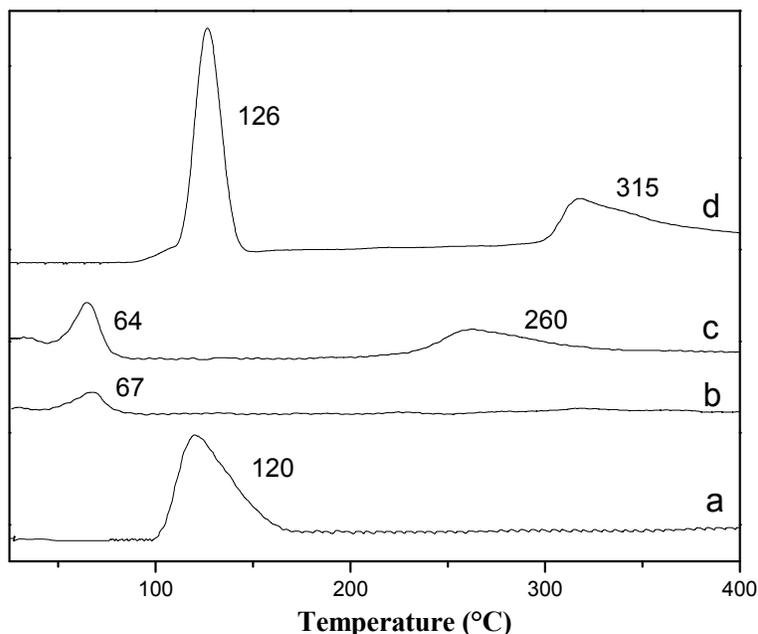


Figura 3.11. Termogramas de los catalizadores: a) monometálico de Au seco, b) Au-Cu 1:0.9 después de calcinación a 300 °C, c) calcinado Au-Cu 1:0.9 después de oxidación de CO y monometálico de Cu después de calcinación a 300 °C.

3.3.2. Espectroscopia UV-Visible.

Los espectros de UV-Visible para las muestras de Au/TiO₂, Cu/TiO₂ y Au-Cu 1:0.9 fueron tomados *in-situ* durante el tratamiento térmico en H₂, desde temperatura ambiente y hasta 300 °C. El catalizador de Au/TiO₂, del cual se muestra su espectro en la Figura 3.12, presenta una banda con un máximo alrededor de 530 nm mientras que el catalizador de Cu/TiO₂ presenta el máximo alrededor de 580 nm (Figura 3.13), en ambos casos la banda evoluciona a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico; esta banda es debida a la resonancia plasmónica superficial (RPS) y se presenta en la posición característica tanto del oro como del cobre metálicos [130-132]. Para el caso del catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 el máximo de su banda de RPS se presenta alrededor de 570 nm con un hombro a 620 nm (Figura 3.14), el cual no se observa en ninguna de los dos catalizadores monometálicos. Es importante observar que a 180 °C las bandas de RPS tanto del Cu en Cu/TiO₂ como del Au en Au/TiO₂ ya se encuentran completamente

formadas; mientras que en el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 la formación de la banda de RPS es más lenta y a 180 °C apenas comienza a ser visible y evoluciona hasta 240 °C. Estas diferencias en las temperaturas de formación de la banda de RPS entre los catalizadores monometálicos y bimetalicos indican que la banda de absorción en el catalizador bimetalico no es únicamente la suma de las bandas de RPS de los catalizadores monometálicos de Au y Cu, si no que puede ser debida a la interacción entre las especies de Au y Cu. Los espectros registrados a temperatura ambiente y antes de comenzar el tratamiento térmico confirman lo observado por TPR, que las especies de oro y cobre se encuentran en un estado oxidado aun después del secado durante el método de preparación de los catalizadores, tanto en los catalizadores monometálicos como en los bimetalicos.

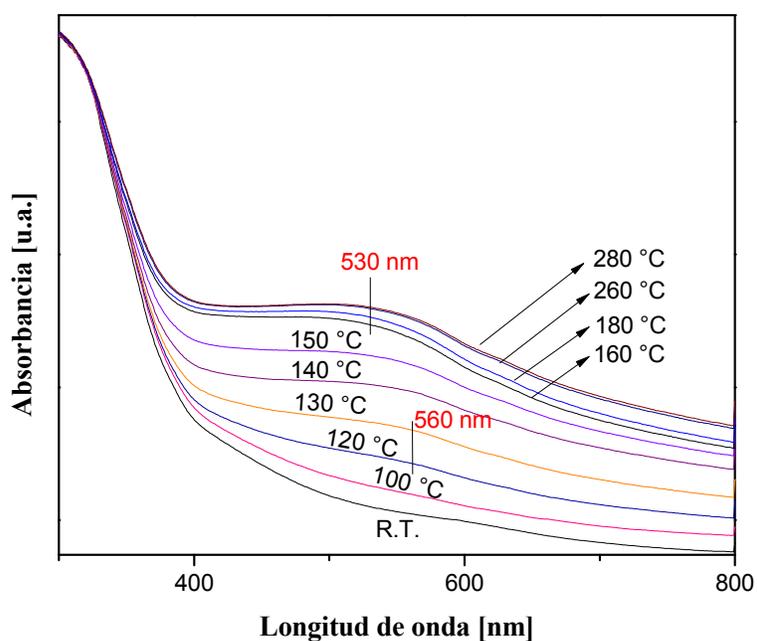


Figura 3.12. Espectros de UV-Visible del catalizador monometálico Au/TiO₂ durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂.

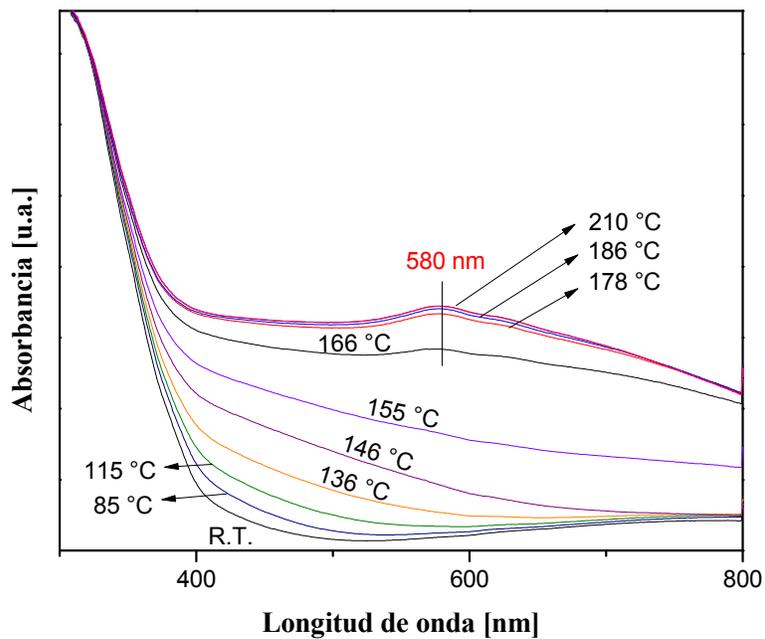


Figura 3.13. Espectros de UV-Visible del catalizador monometálico Cu/TiO₂ durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂.

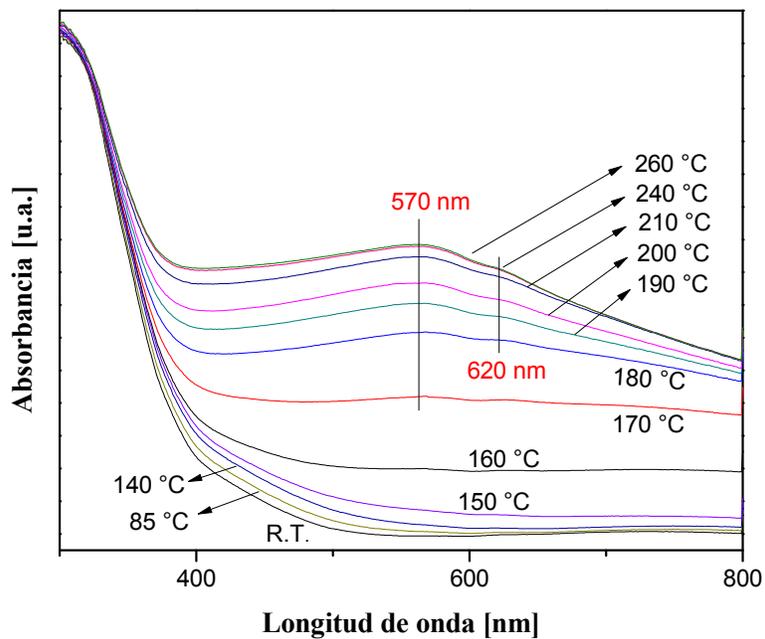


Figura 3.14. Espectros de UV-Visible del catalizador bimetalálico Au-Cu/TiO₂ 1:0.9 durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂.

También se obtuvieron espectros de UV-Visible para los mismos catalizadores (Au/TiO₂, Cu/TiO₂ y Au-Cu 1:0.9) pero durante el tratamiento térmico *in-situ* con aire, desde temperatura ambiente hasta 300 °C. Los catalizadores de Au/TiO₂ y Au-Cu 1:0.9 si desarrollaron una banda de RPS (Figuras 3.15 y 3.17, respectivamente), mientras que el catalizador de Cu/TiO₂ se mantuvo como un óxido de cobre durante el tratamiento, por lo tanto no existió la formación de una banda de RPS (Figura 3.16). La banda de RPS en el catalizador calcinado de Au/TiO₂ (Figura 3.15) presenta un máximo en 550 nm, en una posición ligeramente diferente comparada con la del catalizador reducido (máximo en 530nm, Figura 3.12); la temperatura en la que la banda de RPS aparece es de 220 °C y continua su evolución hasta 300 °C, es decir a temperaturas mayores comparado con el catalizador reducido (140 y 180 °C respectivamente, Figura 3.12). Esto confirma que la reducción del oro se presenta a temperaturas más elevadas en aire que en hidrógeno [133, 134], las diferencias en la intensidad y la posición del máximo de la banda de RPS entre los diferentes tratamientos térmicos puede ser explicado por el cambio en el tamaño y/o en la forma de las partículas de oro [131], ya que se sabe que las nanopartículas de oro son más pequeñas cuando son reducidas que cuando son calcinadas [44, 134].

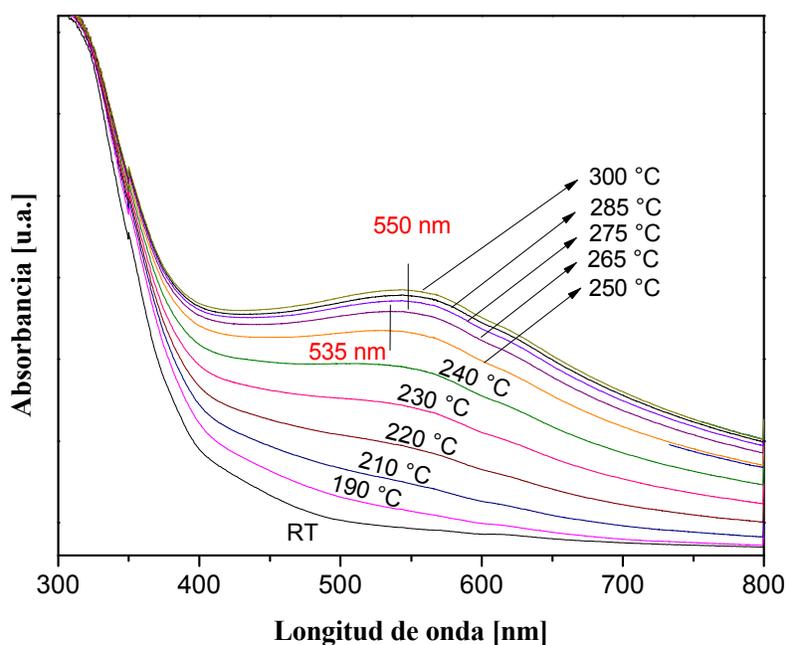


Figura 3.15. Espectros de UV-Visible del catalizador monometálico Au/TiO₂ durante el tratamiento térmico *in-situ* en aire.

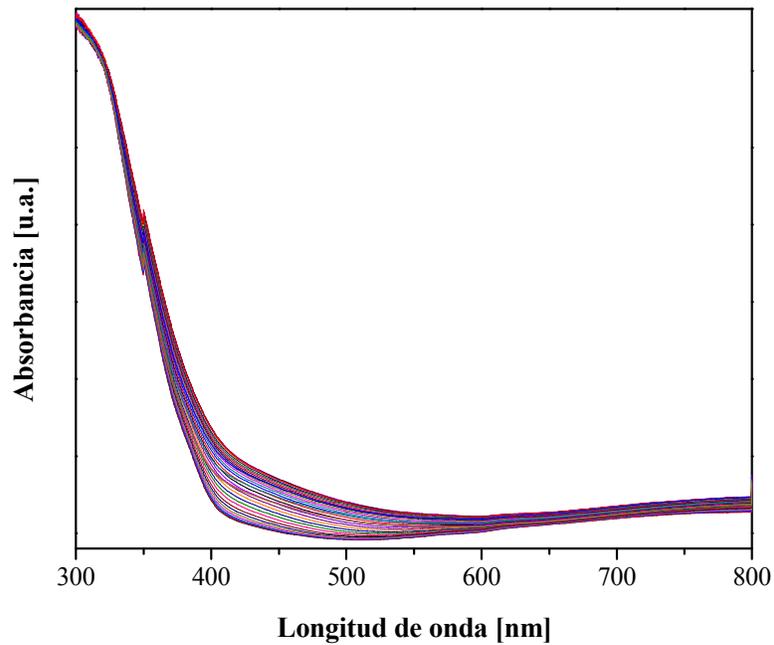


Figura 3.16. Espectros de UV-Visible del catalizador monometálico Cu/TiO₂ durante el tratamiento térmico *in-situ* en aire.

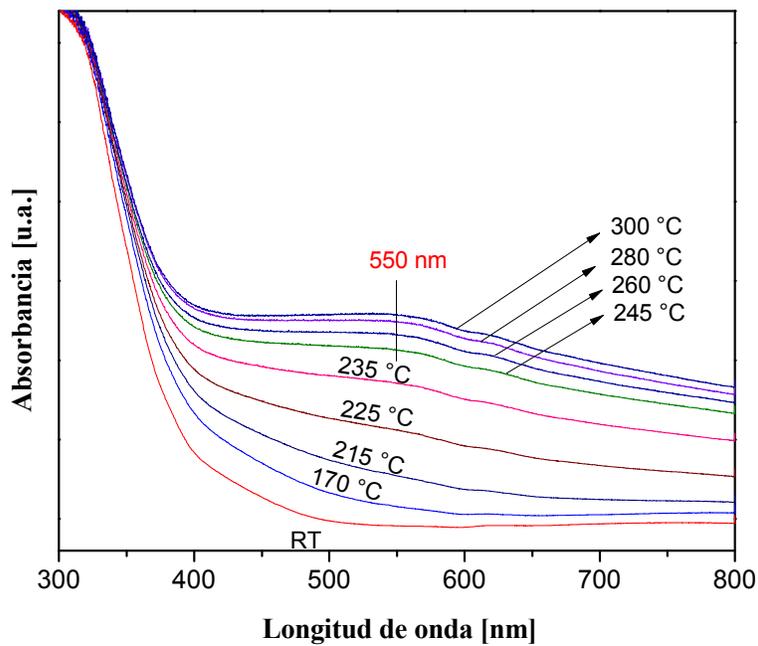


Figura 3.17. Espectros de UV-Visible del catalizador bimetalico Au-Cu/TiO₂ 1:0.9 durante el tratamiento térmico *in-situ* en aire.

3.4. Tamaño y Composición de las Nanopartículas Después de la Activación.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión en contraste *Z* o modo HAADF mostradas en la Figura 3.18 pertenecen al catalizador Au-Cu 1:0.9 activado en aire a 200, 300, 400 y 500 °C (imágenes a, b, c y d en Figura 3.18), se observa que el tamaño de partícula incrementa a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico y en la Tabla 3.2 se observa que estos tamaños van de 2.4 nm a 5.6 nm. El mismo comportamiento se observa cuando el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 es tratado en hidrógeno a diferentes temperaturas, desde 150 °C hasta 300 °C; pero en general el tamaño de las nanopartículas es menor (de 1.9 nm a 2.5 nm).

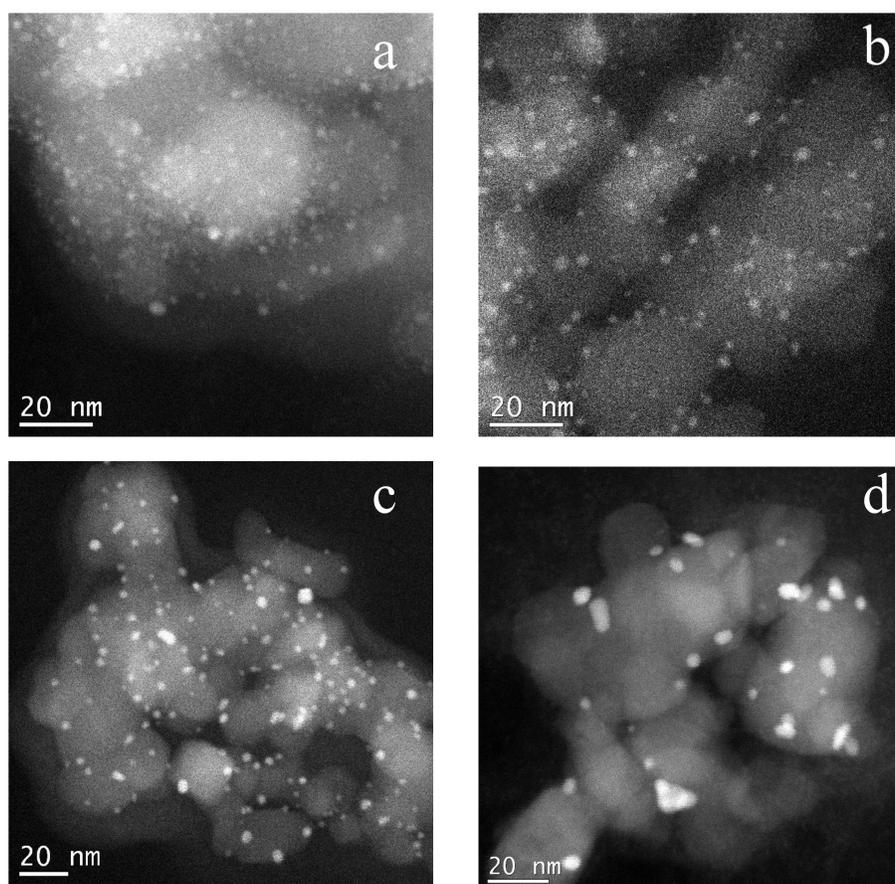


Figura 3.18. Imágenes de microscopía electrónica en modo HAADF del catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 activado en aire (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C y (d) 500 °C.

Tabla 3.2. Evolución del tamaño promedio de partícula y de su composición (determinada por micro-EDS) en el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 en función de la temperatura de activación en H₂.

Gas de activación	Temperatura de activación	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)	Relación atómica de Cu/Au
aire	200 °C	2.4	0.46	6.0
	300 °C	2.7	0.58	5.3
	400 °C	3.2	0.75	1.5
	500 °C	5.6	1.3	1.2
hidrógeno	150 °C	1.9	0.50	15.0
	200 °C	2.2	0.66	10.0
	300 °C	2.5	0.71	3.9

En la Tabla 3.3 se reportan los tamaños promedios de partícula de los catalizadores bimetalicos Au-Cu con las diferentes relaciones después de la activación en aire a 300 °C y en hidrógeno a 200 °C, los tamaños promedios de los catalizadores bimetalicos calcinadas son ligeramente menores (entre 2.2 y 2.9 nm) comparados con el catalizador monometalico de Au/TiO₂ (3.2 nm) tratado a las mismas condiciones. Los catalizadores tratados térmicamente en hidrógeno presentan tamaños promedio de partícula ligeramente menores, entre 2.0 y 2.5 nm como se observa en la Tabla 3.3. Cabe mencionar que no fue posible observar partículas en el catalizador de Cu/TiO₂ ya sea calcinado o reducido, debido a la falta de contraste entre el Cu y el Ti.

Tabla 3.3. Tamaño promedio de partícula en los catalizadores bimetalicos Au-Cu activados en aire a 300 °C o en H₂ a 200 °C.

Catalizadores	Activados en aire		Activados en hidrógeno	
	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)
Au/TiO ₂	3.2	0.84	2.5	0.74
Au-Cu 1:0.4	2.9	0.78	--	--
Au-Cu 1:0.7	2.4	0.66	2.5	0.79
Au-Cu 1:0.9	2.7	0.58	2.2	0.51
Au-Cu 1:1.2	2.2	0.54	2.0	0.41

Para conocer la composición de las partículas en los catalizadores bimetalicos, se analizaron por micro-EDS un promedio de 40 partículas seleccionadas al azar, en el catalizador Au-Cu 1:0.9 tanto reducido como calcinado a varias temperaturas. Debido al límite de detección de la técnica, no se pudo realizar el análisis elemental a partículas menores a 2.0 nm. Es importante mencionar que este análisis no es cuantitativo, debido a que no se realizó ninguna calibración al equipo con un estándar de Au-Cu. El análisis de micro-EDS realizado al catalizador Au-Cu 1:0.9 en función de la temperatura de activación muestra que cuando la temperatura del tratamiento aumenta, ya sea en aire o en hidrógeno; la relación de Cu/Au decrece (lo cual se puede observar en la Tabla 3.2), al igual que la dispersión de los valores de Cu/Au, tanto en la Figura 3.19 como en la 3.20; es decir que las partículas se vuelven más homogéneas la aumentar la temperatura del tratamiento térmico, ya sea en hidrógeno o en aire.

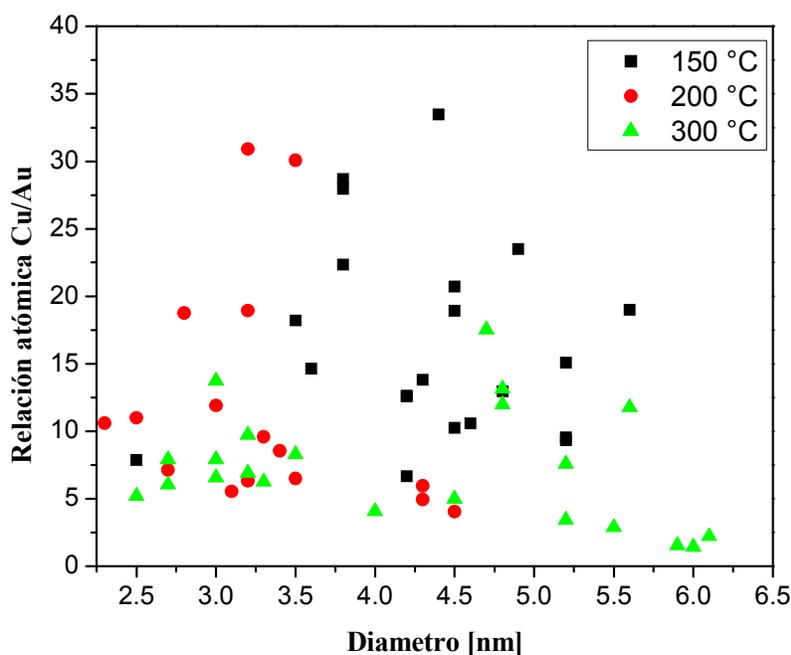


Figura 3.19. Relaciones atómicas Cu/Au de partículas individuales obtenidas por micro-EDS en el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 en función de la temperatura de activación en H_2 .

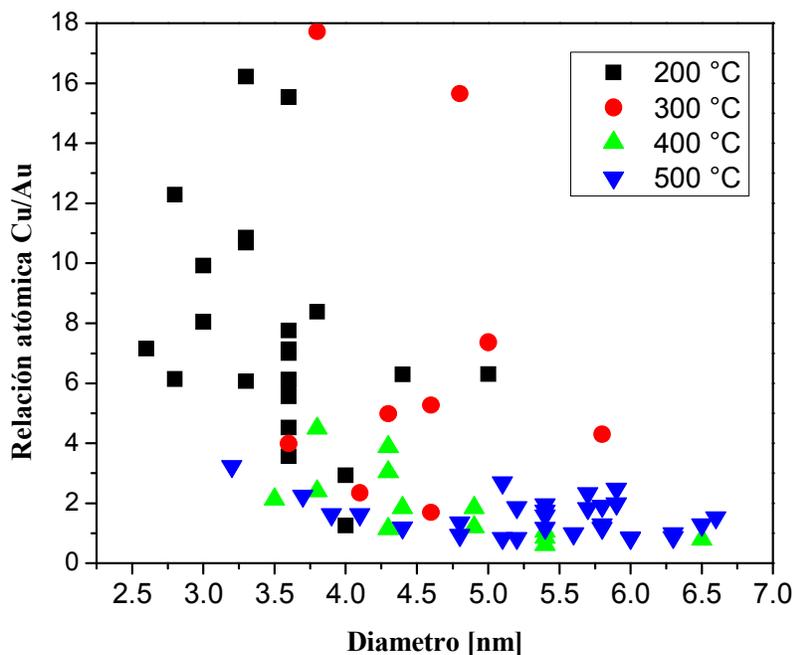


Figura 3.20. Relaciones atómicas Cu/Au de partículas individuales obtenidas por micro-EDS en el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 en función de la temperatura de activación en aire.

3.5. Composición de la Superficie del Catalizador por Adsorción de CO, Seguido por Espectroscopia de Infrarrojo por Reflectancia Difusa (DRIFTS).

Para conocer la composición de la superficie de las nanopartículas en el catalizador bimetalico de Au-Cu se estudió la adsorción de la molécula de CO en el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 mediante espectroscopia de infrarrojo por reflectancia difusa después de un tratamiento térmico *in-situ* en hidrógeno a 200 °C o en aire a 300 °C, y se compararon los resultados con los de los catalizadores monometalicos de Au/TiO₂ y Cu/TiO₂, para tratar de elucidar la composición atómica de la superficie de las nanopartículas formadas en los catalizadores bimetalicos.

3.5.1. Catalizadores Reducidos.

La figura 3.21 muestra los espectros del catalizador Au/TiO₂ reducido *in-situ* a 200 °C, donde se puede observar que la introducción de CO a temperatura ambiente produce la aparición de una banda a 2107 cm⁻¹ la cual ha sido atribuida a la adsorción de CO en los sitios de baja coordinación en la superficie de los átomos de Au⁰ [135, 136]. Bajo el flujo de CO a temperatura ambiente esta primera banda se mantiene casi constante mientras que una nueva banda a 2074 cm⁻¹ con un hombro a 2000 cm⁻¹ aparecen e incrementa su intensidad a medida que aumenta el tiempo de contacto con CO. La banda a 2074 cm⁻¹ ha sido atribuida a la adsorción de CO sobre sitios Au^{δ+} [136-138], provenientes de la creación de nuevos sitios de adsorción debido a la reconstrucción de las nanopartículas de oro en una atmosfera de CO [139].

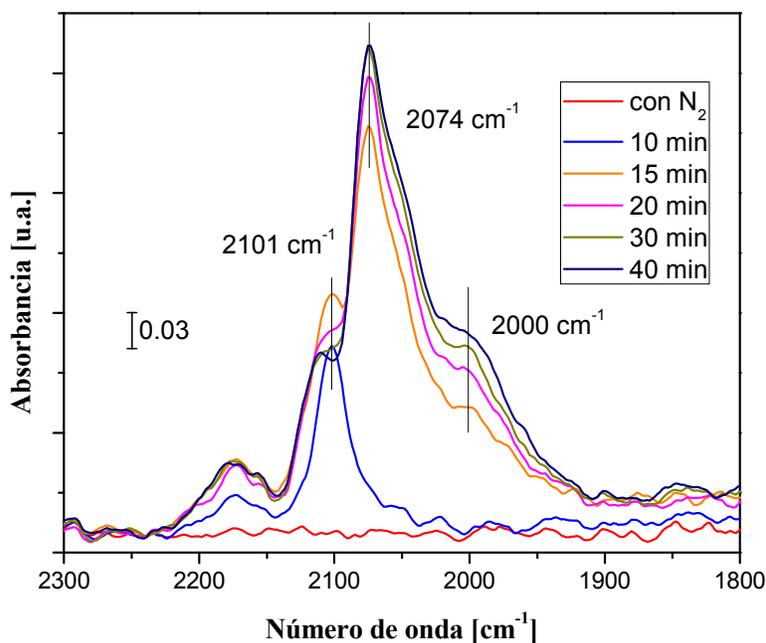


Figura 3.21. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico Au/TiO₂ tratado térmicamente *in-situ* en H₂ a 200 °C.

En la Figura 3.22 se muestran los espectros del catalizador Au/TiO₂ al ser calentado en una atmosfera de CO hasta temperaturas de 200 °C, lo cual produce una disminución en la

intensidad de las bandas presentes sin llegar a desaparecer por completo, además de un cambio en la posición de la banda a 2074 cm^{-1} a menores frecuencias (2032 cm^{-1}); este cambio en la posición ha sido atribuido a la disminución de la interacción del dipolo-dipolo del CO debido a la disminución de la cobertura de CO en la superficie de las nanopartículas de oro a medida que la temperatura aumenta [139].

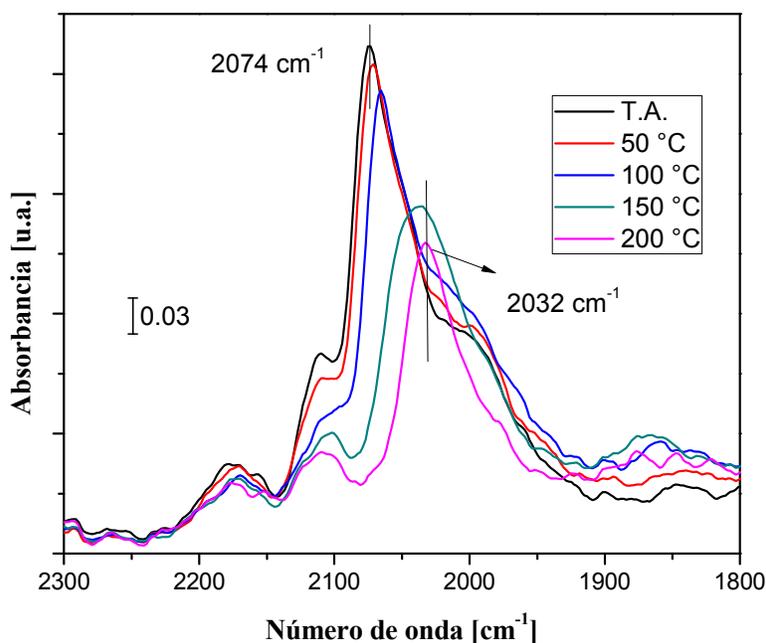


Figura 3.22. Espectro DRIFT: adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador monometálico Au/TiO₂ tratado térmicamente *in-situ* en H₂ a 200 °C.

La adsorción de CO en el catalizador Cu/TiO₂ reducido se muestra en la Figura 3.23, en la que se observa una banda intensa en la posición de 2062 cm^{-1} atribuida a la adsorción de CO sobre Cu⁰ [55], junto con un hombro a 2000 cm^{-1} y una banda ancha centrada a 1900 cm^{-1} los cuales han sido atribuidos a especies puenteadas de CO adsorbidas sobre Cu⁰ [53, 140]. Una banda ancha en 1900 cm^{-1} también ha sido observada en [141, 142] en una muestra de Cu(I)/Zeolita Y, la cual ha sido atribuida a especies puenteadas en especies de Cu⁺. Durante el calentamiento hasta 200 °C en flujo de CO (Figura 3.24) la banda a 2062 cm^{-1} decrece ligeramente y cambia de posición a 2046 cm^{-1} , el hombro a 2000 cm^{-1} desaparece y la banda a 1900 cm^{-1} incrementa su intensidad, este tipo de comportamiento

(la disminución de la intensidad de la banda a altas frecuencias y el incremento de la intensidad de la banda a 1900 cm^{-1}) ya había sido observado [53] y se propuso que este comportamiento es debido a la reconstrucción de la superficie del cobre, que cambia los sitios de adsorción del CO debido al incremento de la temperatura. Es importante comentar que los espectros del catalizador de Cu/TiO₂ son mucho menos intensos que los del catalizador de Au/TiO₂, aunque ambos catalizadores presentan la misma carga atómica de metal. La adsorción del CO sobre el Cu⁰ es más fuerte comparada con la adsorción sobre Au⁰, esto está de acuerdo con las energías de adsorción obtenidas en muestras de Au/Al₂O₃ y Cu/Al₂O₃; 62 kJ/mol para CO adsorbido en Au⁰ [139] y 82 kJ/mol para CO adsorbido en Cu⁰ [53].

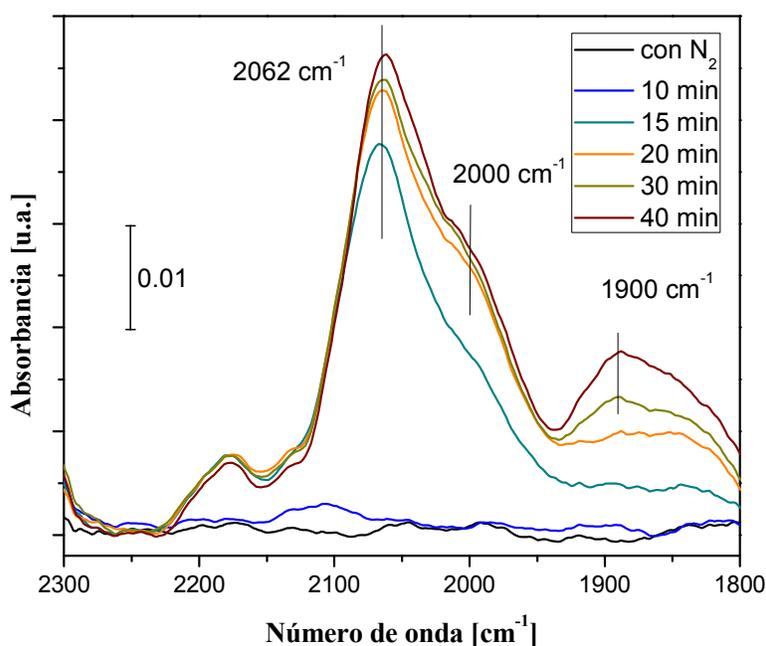


Figura 3.23. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico Cu/TiO₂ tratado térmicamente *in-situ* en H₂ a 200 °C.

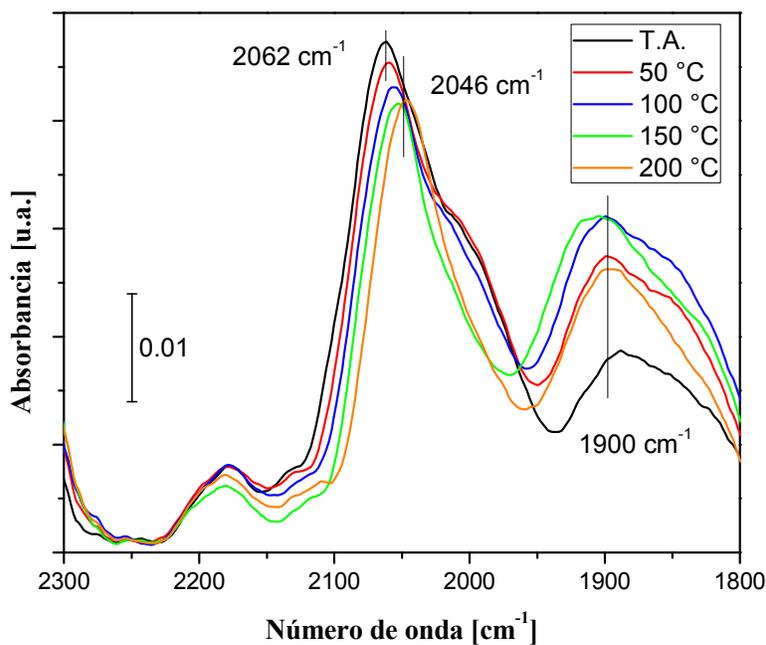


Figura 3.24. Espectro DRIFT: adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador monometálico Cu/TiO₂ tratado térmicamente *in-situ* en H₂ a 200 °C.

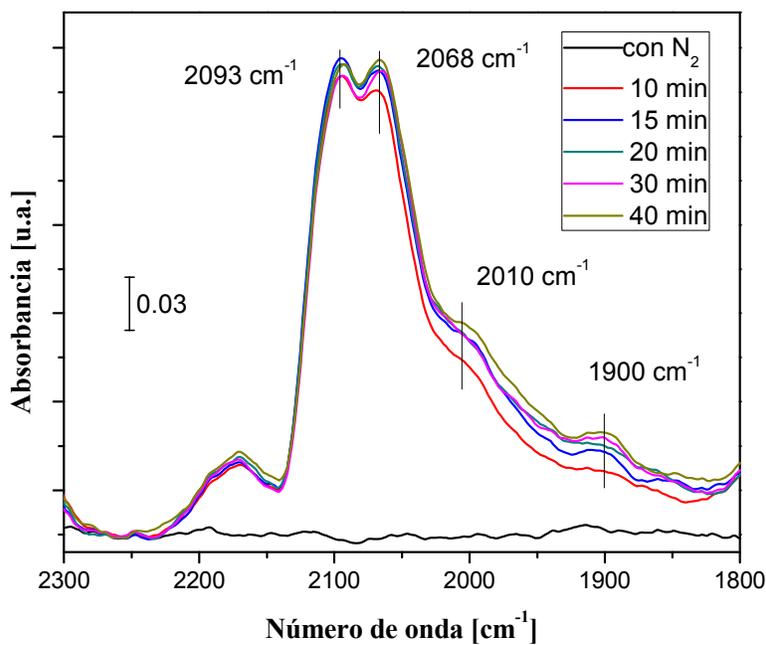


Figura 3.25. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 tratado térmicamente *in-situ* en H₂ a 200 °C.

Para el catalizador Au-Cu 1:0.9 los espectros de adsorción de CO a temperatura ambiente se muestran en la Figura 3.25, donde se observan dos bandas: una centrada a 2093 cm^{-1} atribuida a la adsorción de CO sobre Au^0 y la segunda en 2068 cm^{-1} debida al CO adsorbido sobre Cu^0 acompañada de un hombro a 2000 y otro a 1900 cm^{-1} , todas estas bandas sufren muy pocos cambios al aumentar su tiempo de contacto con CO. Sin embargo se observan pequeños cambios en la posición de las bandas si se compara con las de los catalizadores monometálicos; la banda relacionada con las especies CO-Au^0 presente a 2093 cm^{-1} en el catalizador monometálico de Au/TiO_2 se presentó en 2107 cm^{-1} (Figura 3.21), mientras que la banda de las especies de CO-Cu^0 presentes en 2068 cm^{-1} para el catalizador monometálico de Cu/TiO_2 se presentó en 2062 cm^{-1} (Figura 3.23). Cuando el catalizador Au-Cu 1:0.9 es calentado aun bajo el flujo de CO (Figura 3.26) la banda de CO-Au^0 presente a 2093 cm^{-1} desaparece gradualmente como en el caso del Au/TiO_2 , mientras que la banda del CO-Cu^0 a 2068 cm^{-1} aumenta su intensidad y cambia de posición a 2048 cm^{-1} lo cual no se observa en el catalizador de Cu/TiO_2 . El espectro obtenido a temperaturas mayores a 100 °C es similar al catalizador reducido de Cu/TiO_2 , lo cual podría ser una indicación que a medida que la temperatura aumenta, los átomos de cobre tienden a migrar a la superficie de la nanopartícula.

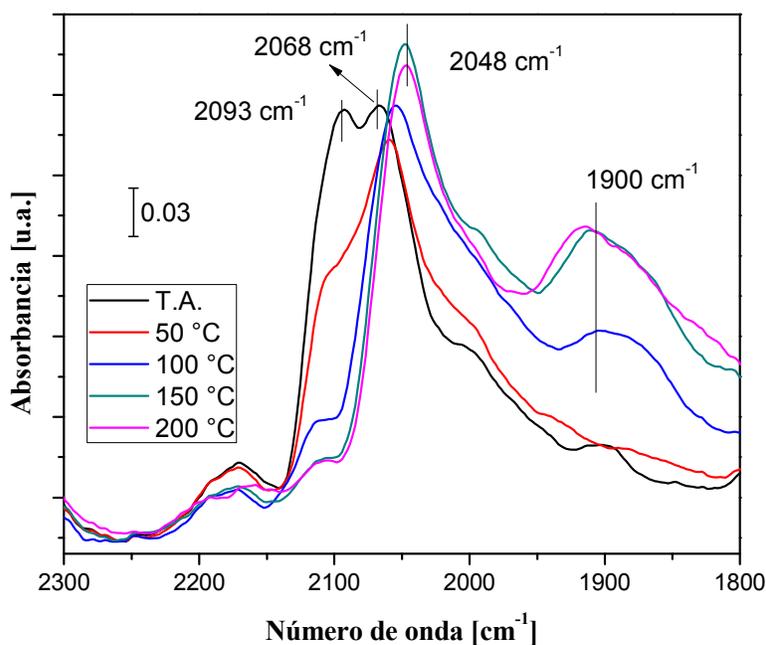


Figura 3.26. Espectro DRIFT: adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 tratado térmicamente *in-situ* en H_2 a 200 °C .

3.5.2. Catalizadores Calcinados.

El mismo estudio de espectroscopia de infrarrojo mediante reflectancia difusa fue realizado para las mismas muestras, pero ahora con un tratamiento térmico *in-situ* en aire a 300 °C. Los espectros del catalizador de Au/TiO₂ se muestran en la Figura 3.27, en la que se observa la presencia de una banda a 2101 cm⁻¹ la cual es atribuida a la adsorción de CO sobre Au⁰ [135, 136], al incrementar el tiempo de contacto de CO esta banda se transforma a una que indica la adsorción de CO sobre especies Au^{δ-} a 2075 cm⁻¹, como en el caso de los catalizadores reducidos (Fig. 3.21), pero de una manera más lenta. También se observa un hombro a una frecuencia de 2020 cm⁻¹, la asignación de esta banda es un poco incierta, ya que se observa raramente en muestras de oro [139] y con base a cálculos de DFT se ha asignado a especies puenteadas de CO adsorbidas sobre átomos de oro metálico [143], aunque se supone que el oro no adsorbe especies puenteadas de CO.

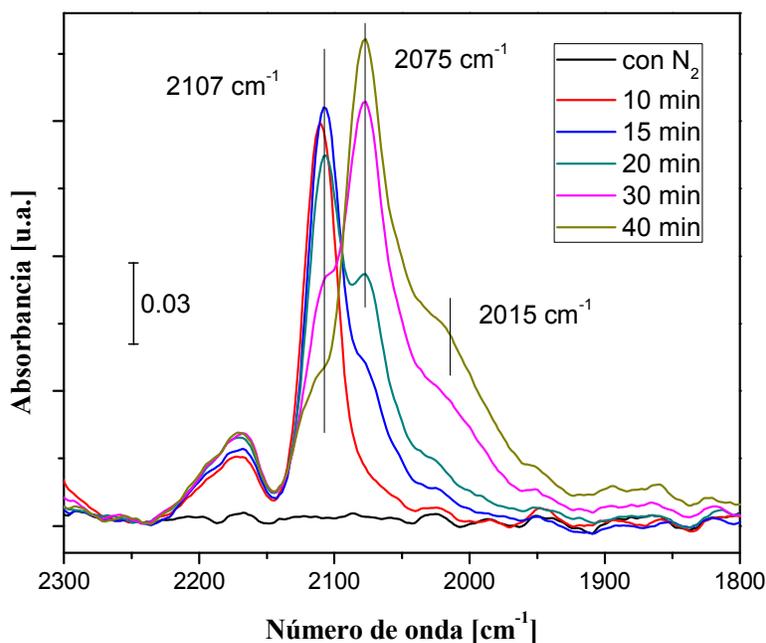


Figura 3.27. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico Au/TiO₂ tratado térmicamente *in-situ* en aire a 300 °C.

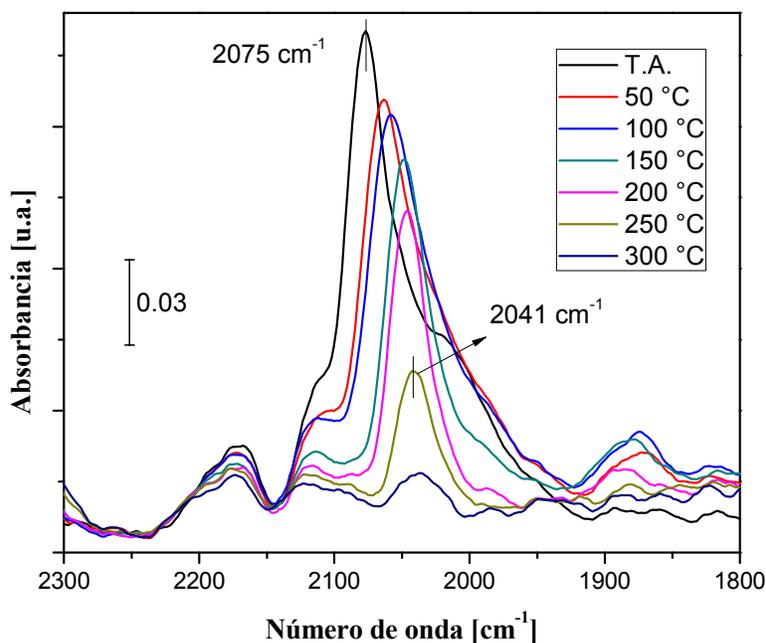


Figura 3.28. Espectro DRIFT: adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador monometálico Au/TiO₂ tratado térmicamente *in-situ* en aire a 300 °C.

Cuando la muestra es calentada aún bajo el flujo de CO la intensidad de la banda a 2075 cm⁻¹ disminuye y desaparece a 300 °C (Figura 3.28), además mientras desaparece esta banda presenta un cambio a bajas frecuencias (2041 cm⁻¹), igual que en el catalizador reducido. La banda presente en 2101 cm⁻¹ también disminuye en su intensidad y desaparece a menores temperaturas (200 °C)

La adsorción de CO en el catalizador de Cu/TiO₂ calcinado se muestra en la Figura 3.29, donde se observa una banda intensa a 2106 cm⁻¹ la cual es atribuida a la adsorción de CO sobre Cu⁺ [54, 55], acompañada de una pequeña banda con máximo en 2060 cm⁻¹ que corresponde a las especies de CO-Cu⁰ [55]; ambas bandas incrementan su intensidad a medida que aumenta el tiempo de contacto con CO sin cambiar de posición. Al igual que en el catalizador de Cu/TiO₂ reducido, la intensidad de las bandas es mucho menor comparada con los demás catalizadores. La adsorción de CO sobre especies de Cu²⁺ se presenta de una

manera muy pobre o escasa [64] además de que se sabe que el CO es capaz de reducir al Cu^{2+} a Cu^+ a temperatura ambiente [54].

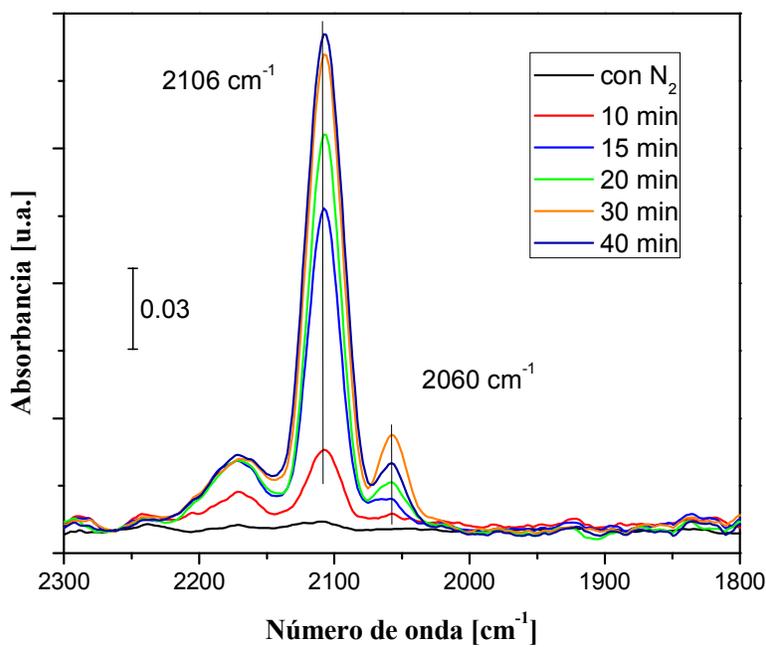


Figura 3.29. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico Cu/TiO₂ tratado térmicamente *in-situ* en aire a 300 °C.

Cuando el catalizador de Cu/TiO₂ aún bajo la atmósfera de CO se calienta a 150 °C (Figura 3.30) las bandas de las especies de CO-Cu⁺ y CO-Cu⁰ aumentan de intensidad, probablemente debido a la reducción de especies de cobre oxidado. Entre 150 y 300 °C, la intensidad de ambas bandas disminuye debido al equilibrio de adsorción-desorción del CO, sin embargo a 300 °C la banda debida a las especies de CO-Cu⁺ aún se observa con un cambio en su posición a mayores frecuencias (2130 cm⁻¹), mientras que la banda de CO-Cu⁰ ha desaparecido por completo.

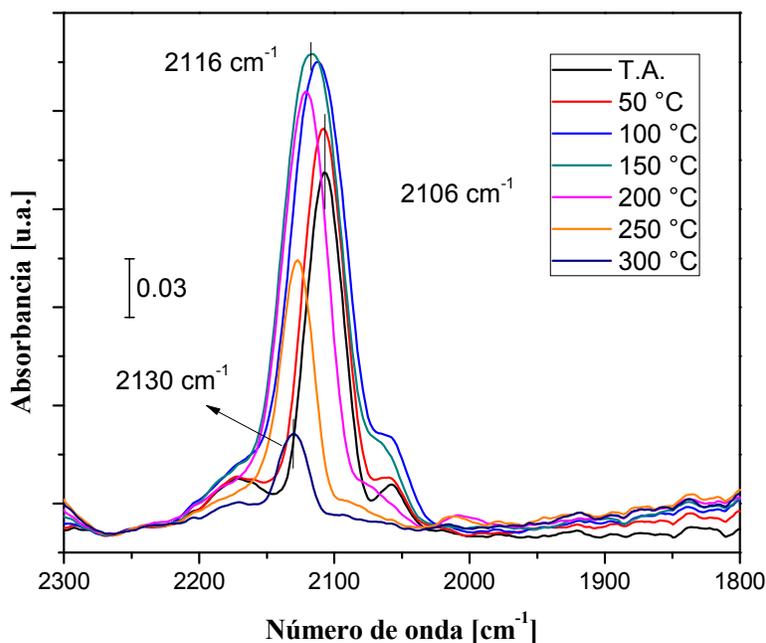


Figura 3.30. Espectro DRIFT: adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador monometálico Cu/TiO₂ tratado térmicamente *in-situ* en aire a 300 °C.

En el caso del catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 la adsorción de CO presenta una banda a 2113 cm⁻¹, como se observa en la Figura 3.31, de acuerdo con los espectros de adsorción de CO de las muestras monometálicas de referencia esta banda podría resultar de la suma de las contribuciones de las especies de CO-Au⁰ (2107 cm⁻¹, en la Figura 3.27) y a las especies CO-Cu⁺ (2106 - 2116 cm⁻¹, en la Figura 3.29). Al aumentar el tiempo de contacto de CO a temperatura ambiente la banda atribuida a las especies de CO-Au^{δ-} (2075 cm⁻¹) aparece e incrementa su intensidad, como en el caso del catalizador monometálico de Au tanto calcinado (Figura 3.27) como reducido (Figura 3.21) mientras que la banda a 2113 cm⁻¹ se mantiene constante. Esto confirma lo observado por los resultados de TPR (Figura 3.11) que muestra que el oro está reducido y que el cobre se encuentra en un estado oxidado en los catalizadores bimetalicos calcinados a 300 °C. Al calentar el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 a 300 °C en atmósfera de CO se presenta una disminución en la intensidad de las bandas a 2113 cm⁻¹ y 2072 cm⁻¹ como se observa en la Figura 3.32, además de que la banda

en 2113 cm^{-1} presenta un desplazamiento a 2128 cm^{-1} y la aparición de la banda correspondiente a las especies de CO-Cu^0 en 2040 cm^{-1} .

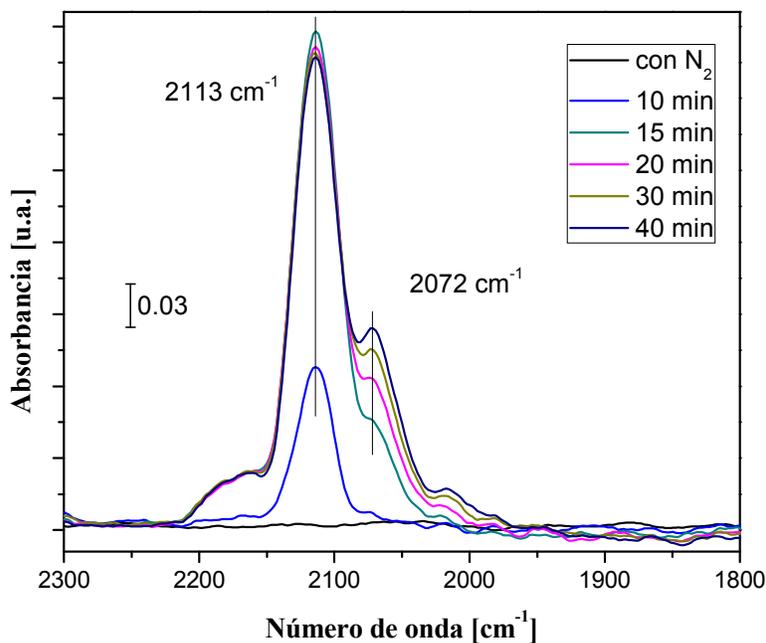


Figura 3.31. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 tratado térmicamente *in-situ* en aire a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

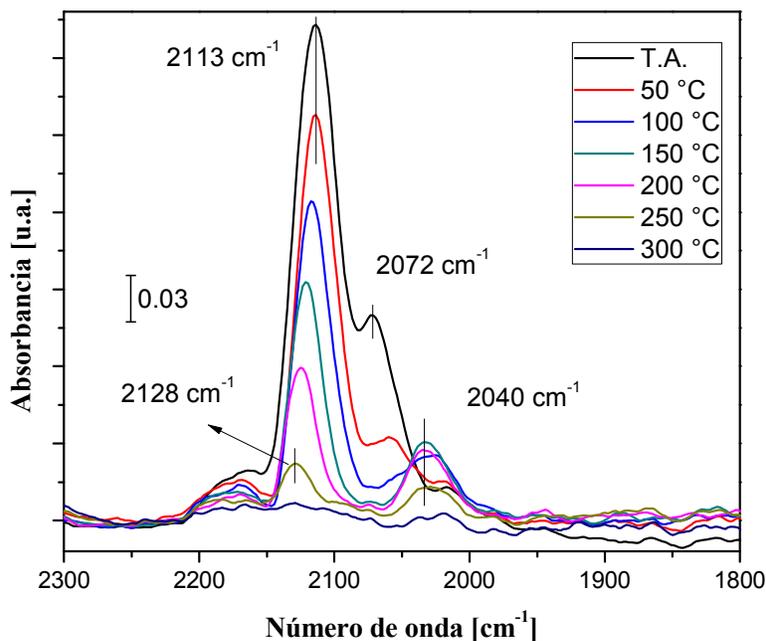


Figura 3.32. Espectro DRIFT: adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 tratado térmicamente *in-situ* en aire a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.6. Discusión.

3.6.1. Muestras Secas.

La presencia de picos de reducción en los termogramas de TPR (Figura 3.10) y la ausencia de la banda de resonancia plasmónica superficial en los espectros de UV-Visible antes del tratamiento térmico indican que tanto el oro como el cobre se encuentran en un estado oxidado al término de la preparación de los catalizadores, es decir, después del secado, tanto en los catalizadores monometálicos como en los bimetálicos.

De acuerdo a estudios anteriores, el cobre se deposita sobre el soporte como un hidróxido durante el método de depósito-precipitación con urea [56] mientras que el oro se deposita como un compuesto entre el oro y los componentes de descomposición de la urea (oro-urea) [37]. En las muestras bimetálicas de Au-Cu se puede anticipar que el oro, el cual recordemos es depositado después del cobre, se debe depositar preferentemente sobre el hidróxido de cobre que sobre la titania; ya que las especies de oro se encuentran cargadas negativamente al inicio del DPU (AuCl_4^- o AuOHCl_3^-) [37] y pueden interactuar con el $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ya que el punto de carga cero del hidróxido es 9.5 mientras que el del TiO_2 es de 6.5 [144], y así formar un sistema de Au/CuO soportado en el TiO_2 ; este tipo de sistemas han sido previamente reportados en la preparación de catalizadores de Au-Cu/ SiO_2 y Au-Cu/SBA-15 preparados por un método de adsorción en dos pasos [97, 98], como se observa en el Esquema 1a.

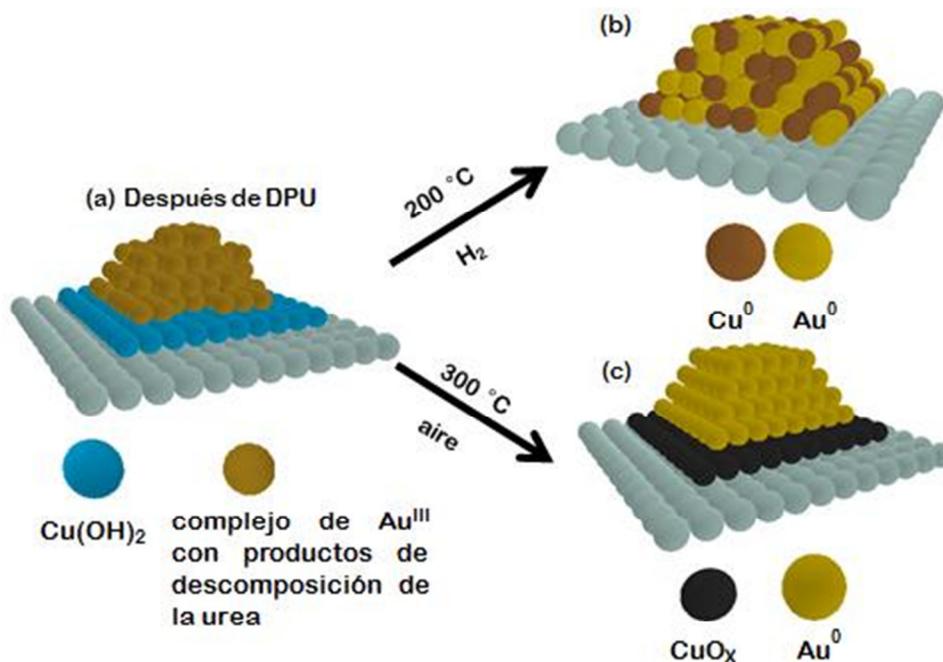
3.6.2. Catalizadores Reducidos.

Cuando los catalizadores son tratados en H_2 a 200 °C el oro y el cobre se encuentran reducidos a su estado metálico, sin embargo, una pequeña fracción de cobre aún se encuentra sin reducir en la superficie de las partículas. Estas afirmaciones pueden ser confirmadas por la presencia de la banda de RPS en las Figuras 3.12 y 3.13, además de la presencia de las bandas de absorción en los espectros de IR a 2101 cm^{-1} en el Au/ TiO_2 (Figura 3.21) y la banda en 2062 cm^{-1} para el Cu/ TiO_2 (Figura 3.23) después de reducción a 200 °C. Los resultados de TPR y UV-Visible también muestran que el oro se reduce a más baja temperatura (<120 °C) que el cobre, el cual presenta picos de reducción a 160 y 350

°C (Figura 3.10). En el caso del sistema bimetalico los TPRs muestran un primer pico de reducción entre 100 y 180 °C acompañados de un segundo pico ancho y de baja intensidad alrededor de 315 °C (Figura 3.10); lo que indica que después de la reducción a 200 °C, el Au se encuentra en estado metálico mientras que el Cu se presenta parcialmente reducido. Esto está de acuerdo con lo mostrado en los espectros de UV-Visible del catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 (Figura 3.14), en los cuales se observa que la banda de RPS aumenta su intensidad por arriba de 200 °C.

De acuerdo con los resultados de TPR y DRIFTS se puede deducir que después de la reducción, existe la formación de una posible aleación en las nanopartículas de Au-Cu: (i) los termogramas de los catalizadores bimetalicos (Figura 3.10) no son la suma de los termogramas presentados por los catalizadores monometalicos de Au/TiO₂ y Cu/TiO₂; (ii) los espectros de DRIFT del catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 reducido muestra bandas debidas a las especies CO-Au⁰ y CO-Cu⁰ a 2093 y 2048 cm⁻¹ respectivamente (Figura 3.25), los cuales se encuentran desfasados si se comparan con los presentes en los catalizadores monometalicos de oro y cobre, 2107 y 2062 cm⁻¹ respectivamente (Figuras 3.21 y 3.23). Además se sabe que el oro y cobre forman aleaciones fácilmente debido a que ambos metales presentan una estructura cristalina cúbica centrada en la cara (FCC) y sus parámetros de red son muy cercanos [80, 145].

Si se comparan los termogramas de los catalizadores monometalicos (Figura 3.10) con los espectros de absorción de UV-Visible (Figuras 3.12 y 3.13) se puede observar que las temperaturas de reducción en hidrógeno son muy similares. Lo cual no ocurre en el catalizador bimetalico de Au-Cu 1:0.9 en el que las temperaturas a las que aparece y evoluciona la banda de RPS (Figura 3.14) son mayores si se comparan con las temperaturas de aparición del pico de reducción en TPR (Figura 3.10); esto puede ser debido a la interacción entre los átomos de oro y cobre que se encuentran formando una aleación, lo cual provocaría cambios en la aparición y evolución de la banda de RPS. Por lo que la activación de los catalizadores bimetalicos de Au-Cu a temperaturas cercanas a 300 °C en H₂ tienen como consecuencia la formación de nanopartículas de Au⁰-Cu⁰ como se muestra en el esquema 1b.



Esquema 1. Evolución de la estructura del catalizador bimetalico Au-Cu de acuerdo al gas utilizado en el tratamiento térmico.

3.6.3. Catalizadores Calcinados.

Durante la calcinación solo el oro se reduce, mientras que el cobre se mantiene en un estado oxidado. Lo cual se observa en el espectro DRIFT del catalizador bimetalico Au-Cu 1:0.9 calcinado (Figura 3.31), en el que durante los primeros minutos de contacto con CO solo se observa una banda a 2113 cm⁻¹ la cual corresponde a las especies CO-Au⁰ y a las de CO-Cu⁺. Además el espectro de UV-Visible para el catalizador de Cu/TiO₂ no presenta la formación de la banda de RPS durante todo el tratamiento térmico en aire (Figura 3.16), mientras que en los catalizadores de Au/TiO₂ y Au-Cu 1:0.9 si se presenta la evolución de la banda de RPS (Figuras 3.15 y 3.17). La presencia de un pico de reducción a menores temperaturas en el catalizador Au-Cu 1:0.9 previamente calcinado comparado con el pico del Cu/TiO₂ (Figura 3.11) nos indica un cambio en la reducibilidad del Cu, debido quizá a la interacción con el oro metálico. La mayoría de los resultados son consistentes con la hipótesis de la interacción entre partículas de Au⁰ y CuO_x: (i) las diferencias entre las características de las bandas de RPS (como lo son la anchura, la intensidad y la energía) así

como el cambio en la temperatura en la que aparece la banda de RPS en el catalizador Au-Cu 1:0.9 calcinado (Figura 3.17), la cual es a mayor temperatura comparada con el catalizador monometálico de Au tanto reducido como calcinado (Figuras 3.12 y 3.15), lo cual puede ser el resultado de la formación de Au^0 en interacción con CuO_x . Además se sabe que la intensidad y la energía de la banda de RPS depende de la constante dieléctrica del medio que rodea a la partícula metálica [146, 147]. En nuestro caso, el tamaño promedio de las nanopartículas de Au en Au/TiO_2 y en $\text{Au-Cu}/\text{TiO}_2$ no son tan diferentes como se observa en la Tabla 3.3, pero la constante dieléctrica del TiO_2 y del CuO si es diferente, lo que influye en las propiedades de la banda de resonancia plasmónica superficial. (ii) El punto de carga cero del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y del CuO es mayor que el del TiO_2 , por lo que durante la preparación, el oro preferiría depositarse sobre las especies de Cu presentes. (iii) El hecho de que en los espectros DRIFT del catalizador Au-Cu 1:0.9 calcinado la banda a 2077 cm^{-1} debida a las especies de $\text{CO-Au}^{\delta-}$ no aumente su intensidad al aumentar el tiempo de contacto con el CO (Figura 3.31) como en el caso del Au/TiO_2 (Figura 3.27) confirma la interacción entre el Au^0 y el CuO . (iv) En todas las partículas analizadas por micro-EDS, tanto el Au como el Cu fueron detectados. En la Tabla 3.2 se puede observar que a medida que la temperatura de calcinación aumenta, la relación de Cu/Au disminuye, lo cual puede deberse a que también el tamaño promedio de partícula aumenta con el incremento de la temperatura del tratamiento.

En conclusión cuando las muestras bimetalicas Au-Cu son tratadas en aire se puede proponer la formación de un sistema de $\text{Au}^0\text{-CuO}_x/\text{TiO}_2$ como se observa en el esquema 1c. Es importante mencionar que no se detectaron especies de Cu oxidado en los análisis de XRD, lo que sugiere que el CuO_x puede ser amorfo o con tamaño inferior al límite de detección del equipo.

3.6.4. Propiedades Catalíticas de los Catalizadores Au-Cu Reducidos y Calcinados.

La diferencia en la naturaleza química de la fase Au-Cu soportada debida a la atmósfera utilizada para la activación del catalizador puede explicar la gran diferencia que se presenta en los resultados de actividad en la reacción de oxidación de CO, es decir que el tratamiento térmico en aire produce catalizadores Au-Cu más activos y más estables en la

reacción de oxidación de CO comparados con los catalizadores de Au-Cu reducidos (Figuras 3.1 y 3.4). Cabe recordar que para la reacción de oxidación total de propeno no existe una diferencia notable en el cambio de la atmósfera para la activación del catalizador.

Como ya se mencionó los catalizadores Au-Cu reducidos son los menos activos, aun menos activos que el catalizador monometálico Au/TiO₂ (Figura 3.4). Su baja actividad catalítica puede ser relacionada con la baja capacidad que presentan las aleaciones de Au-Cu a adsorber el CO comparada con las nanopartículas de Au [98]. De acuerdo con los TPR de los catalizadores Au-Cu, el cobre no se encuentra completamente reducido a 200 °C, esto podría explicar porque los catalizadores activados en hidrógeno a 200 °C son más activos que los activados a más altas temperaturas (Figura 3.3), además en los espectros de UV-Visible se observa que la banda de RPS aun continua aumentando su intensidad a temperaturas mayores a 200 °C (Figura 3.14), lo que indica que aun hay reducción de especies oxidadas de cobre. La mejor actividad presentada por los catalizadores bimetalicos Au-Cu reducidos comparada con la del catalizador monometálico de Au/TiO₂ a temperaturas de reacción mayores a 100 °C (Figura 3.4) puede ser debida a la oxidación del cobre por efecto del exceso de oxígeno presente en la mezcla de reacción, este tipo de cambios ya había sido observado por Liu y colaboradores [105] quienes demostraron que bajo el flujo de reacción para la oxidación de CO a medida que se aumenta la temperatura la aleación de Au⁰-Cu⁰ (previamente formada con una reducción a 500 °C en H₂) cambia a una estructura donde solo se encuentra reducido el Au y el cobre se oxida formando un nuevo sistema del tipo CuO_x/Au⁰.

Como se ha mencionado anteriormente, después de la reducción, la fase soportada consiste en una aleación de Au-Cu soportada sobre el TiO₂, en la que la presencia de átomos de Cu en la superficie de la nanopartícula, verificado por la presencia de bandas de IR debidas a especies de CO-Cu⁰, presentan un efecto negativo en las propiedades catalíticas del Au/TiO₂. La mayor actividad presentada por los catalizadores después de la activación con aire, aun a bajas temperaturas en el rango donde el catalizador de Cu/TiO₂ es completamente inactivo (<75 °C), indica la presencia de un efecto sinérgico entre el Au⁰ y el óxido de cobre; este resultado valida la hipótesis de que las partículas de oro se

encuentran interaccionando con las partículas de CuO. De acuerdo con otros estudios reportados en la literatura, el CuO pudiera estar localizado sobre el TiO₂ y en la interfase entre la nanopartícula de oro y el TiO₂ o como parches de CuO sobre la nanopartícula de oro. Basados en resultados de EPR, XRD y XANES, Liu y colaboradores [105] han propuesto que las partículas reducidas de Au-Cu/SBA-15 en el flujo de la mezcla de reacción para la oxidación de CO se transforman en partículas de oro decoradas por parches de CuO, con los cuales se maximiza el perímetro de contacto entre el oro y el CuO. El CO que se adsorbe sobre el oro pudiera reaccionar con el oxígeno activado en una molécula vecina de CuO; de esta manera la actividad catalítica se vería altamente mejorada en comparación con el catalizador monometálico de Au/TiO₂. Este tipo de estructuras (CuO_x/Au⁰) también podrían estar presentes en nuestros catalizadores bimetálicos y podría ser el motivo por el cual la banda de RPS del Au-Cu 1:0.9 (Figura 3.17) evoluciona de manera diferente que la del catalizador monometálico Au/TiO₂ (Figura 3.15)

Se ha propuesto que las partículas de CuO pueden reducir el tamaño de las nanopartículas de oro y al mismo tiempo estabilizarlas [93, 98]; además que facilitarían la activación del oxígeno molecular. La interacción entre el Au/CuO provoca un efecto sinérgico en la reacción de oxidación de CO, como se observa en la Figura 3.2; esto puede deberse a que el CuO activa al oxígeno, dejándolo más accesible para que reaccione con un CO adsorbido en el oro, en el caso de que el oxígeno fuera activado en el TiO₂. La estabilización de las nanopartículas de oro por el CuO se observa durante la prueba de estabilidad mostrada en la Figura 3.5.

La Figura 3.1 muestra que la temperatura de activación en una atmósfera de aire tiene una importante consecuencia en la actividad catalítica, ya que la conversión aumenta a medida que la temperatura aumenta llegando a un máximo cuando la temperatura de calcinación es de 300 °C. Es muy conocido que la actividad catalítica de los catalizadores de Au/TiO₂ en la reacción de oxidación de CO dependen fuertemente del tamaño promedio de la partícula [24, 38]; sin embargo en los catalizadores bimetálicos Au-Cu calcinados el tamaño promedio de la partícula aumenta a medida que aumenta la temperatura de 2.4 a 5.6 nm (Tabla 3.2), por lo que la disminución en la actividad de los catalizadores tratados a mas altas temperaturas que 300 °C puede deberse al incremento del tamaño de la partícula. Sin

embargo entre 200 y 300 °C, el tamaño de partícula no varía mucho; por lo que el cambio en la actividad catalítica podría explicarse con una diferencia en el estado de oxidación del cobre. Como se ha mencionado anteriormente el cobre se deposita como un hidróxido de cobre sobre el soporte durante la preparación, y se sabe que el hidróxido de cobre se descompone en CuO a temperaturas cercanas a 150 °C en aire [148]; por lo que es posible que a 200 °C el cobre aún no se encuentre completamente transformado en un óxido de cobre.

A diferencia del nuestro catalizador de Au-Cu/TiO₂ que es altamente activo cuando es tratado térmicamente en aire, existen reportes de catalizadores Au-Cu/SBA-15 calcinados que son completamente inactivos en la reacción de oxidación de CO a temperaturas por debajo de los 150 °C. Esta diferencia puede ser debida a la estructura del catalizador, la cual es consecuencia del método de preparación; para el catalizador Au-Cu/SBA-15 los autores proponen una estructura de tipo núcleo-coraza, donde el núcleo es de Au⁰ rodeado por una coraza de CuO_x [105] que bloquearía los sitios activos para la oxidación del CO en el Au metálico; mientras que en nuestros catalizadores de Au-Cu/TiO₂ los sitios activos del Au aún se encuentran disponibles y cercanos al CuO que puede activar al oxígeno molecular.

Se puede observar que en los catalizadores bimetalicos de Au-Cu ya sea tratados en hidrógeno o en aire el tamaño promedio de las partículas no difiere de manera drástica con las del monometálico de Au/TiO₂, como se observa en la Tabla 3.3. Esto difiere a lo previamente reportado en la literatura, donde se menciona que los catalizadores bimetalicos de Au-Cu presentan tamaños de partículas menores que los monometálicos de Au [93, 99, 105], sin embargo estos catalizadores fueron preparados por métodos diferentes y están depositados en otros soportes; además de que las temperaturas de reducción son más altas. Por ejemplo en el catalizador de Au-Cu/TiO₂ preparado por impregnación y después de una reducción a 400 °C en H₂, los tamaños de partículas en las muestras bimetalicas son más grandes que los nuestros (13 nm) y menores a los que ellos obtienen en los catalizadores monometálicos de Au (27 nm) [99]. En el caso de los catalizadores de Au-Cu/SBA-15 tratados térmicamente en H₂ a 550 °C presentan tamaños de partícula de entre 3 y 3.6 nm, los cuales si son más pequeños comparados con las muestras monometálicas de Au (5.7

nm) [97], pero es bien sabido la poca interacción que existe en el oro y la silica. En ambos casos, la diferencia de tamaños puede ser explicada por una contribución de resistencia al sinterizado por parte del Cu^0 a las nanopartículas bimetalicas de Au-Cu.

En el caso de la reacción de oxidación total de propeno se sabe que sin importar la naturaleza del gas de tratamiento, el oro se encuentra presente en su estado metálico (Au^0) [44], el cual presenta muy poca actividad en esta reacción comparado con los catalizadores bimetalicos (Figuras 3.7 y 3.9). Los catalizadores bimetalicos Au-Cu sin importar el tratamiento térmico, son los que presentan mejor desempeño; empezando su actividad a temperaturas superiores a 150 °C. En esta reacción también existe un exceso de oxígeno en la mezcla de reacción, y por lo comentado anteriormente bajo estas condiciones (atmósfera oxidante) y las temperaturas de reacción mencionadas (mayores a los 150 °C) se sabe que, para el caso de los catalizadores bimetalicos Au-Cu reducidos, podría existir un cambio de estructura de una aleación Au-Cu a una fase compuesta de $\text{CuO}_x\text{-Au}^0$. Durante la activación en aire a 300 °C también se formaría esta estructura ($\text{CuO}_x\text{-Au}^0$), por lo que sería la responsable de la actividad presentada por los catalizadores bimetalicos Au-Cu en la reacción de oxidación total de propeno.

Capítulo IV

R E S U L T A D O S

S I S T E M A

A u – A g

4. Resultados Sistema Au-Ag.

4.1. Análisis Elemental.

Para conocer la cantidad real de los metales depositada sobre el soporte las muestras se analizaron por EDS, es importante recordar que la cantidad teórica del metal a depositarse sobre los catalizadores monometálicos fue del 4 % en peso para el oro y del 2.2 % en peso para la Ag, lo cual corresponde al 0.56 % atómico en ambas muestras; en el caso de los catalizadores bimetálicos la cantidad de oro se fijó al 4 % en peso, mientras la cantidad de plata se varió para lograr las relaciones requeridas. En la Tabla 4.1 se muestra la comparación entre las cantidades de metal depositadas y las teóricas, tanto para el oro como para la plata; así como las relaciones atómicas de Au/Ag en los catalizadores bimetálicos. Como era de esperarse para la muestra Au/TiO₂ todo el oro presente en la solución se depositó en el TiO₂, mientras que para el caso de la muestra Ag/TiO₂ solo se depositó el 90 % de la plata en disolución. En el caso de los catalizadores bimetálicos la cantidad de oro depositada fue muy cercana al valor teórico del 4 %, mientras que para la plata la cantidad depositada siempre fue menor que la teórica. Debido a que la plata fue el primer metal a depositarse sobre el TiO₂ se puede pensar que pudo existir lixiviación durante el depósito del oro. De aquí en adelante los catalizadores bimetálicos Au-Ag serán nombrados utilizando la relación atómica real.

Tabla 4.1. Comparación del % de metal teórico y real en los catalizadores Au-Ag.

Descripción	Metal depositado, % pp				Relación atómica Au/Ag
	Au teórico	Au experimental	Ag teórico	Ag experimental	
Au	4	3.8	0	0	--
Ag	0	0	2.2	2.0	--
Au-Ag 1:0.25	4	3.8	0.60	0.3	Au-Ag 1:0.15
Au-Ag 1:0.5	4	3.9	1.20	0.8	Au-Ag 1:0.37
Au-Ag 1:0.75	4	3.8	1.70	1.4	Au-Ag 1:0.66
Au-Ag 1:1	4	3.9	2.2	1.6	Au-Ag 1:0.76
Au-Ag 1:1.5	4	3.9	3.34	1.9	Au-Ag 1:0.90

4.2. Influencia de la Relación Atómica Au/Ag y de la Temperatura de Activación en la Actividad Catalítica.

4.2.1. En la Reacción de Oxidación de CO.

En la Figura 4.1 se muestra la conversión de CO alimentado en función de la temperatura de reacción para los catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂ preparados con diferentes relaciones atómicas después de ser activados a 550 °C en H₂, también se muestra la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos para su comparación. El catalizador monometálico de Au/TiO₂ es activo en la reacción de oxidación de CO desde -5 °C, con una conversión cercana al 49 %; mientras que el catalizador monometálico de Ag/TiO₂ es completamente inactivo a temperaturas menores a 60 °C. Los catalizadores bimetalicos Au-Ag con relaciones atómicas de 1:0.15, 1:0.37, 1:0.66, 1:0.76 y 1:0.9 muestran conversiones más altas que el catalizador Au/TiO₂.

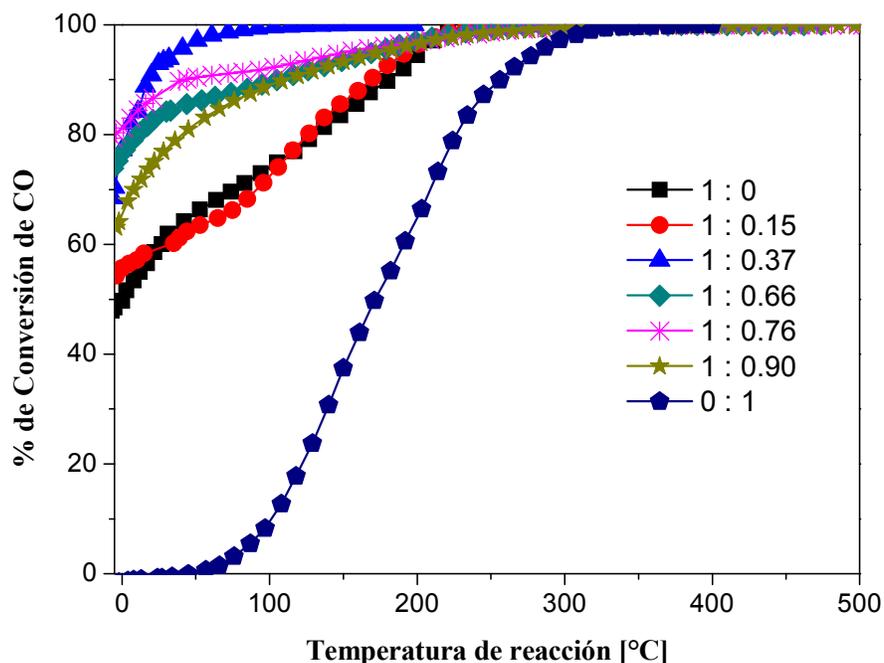


Figura 4.1. Reacción de oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) de los catalizadores monometálicos Au y Ag y catalizadores bimetalicos Au-Ag activados en H₂ a 550 °C.

El catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 fue elegido para realizar un estudio sistemático de la influencia de la temperatura de reacción con H₂; en la Figura 4.2 se muestra la actividad del catalizador tratado a varias temperaturas, desde 350 hasta 650 °C. El catalizador tratado a 550 °C es el más activo, seguido por el tratado a 650 y 450 °C; cabe mencionar que también se probaron catalizadores tratados a más bajas temperaturas (300 y 200 °C) pero las conversiones que presentaban eran menores que las del catalizador activado a 350 °C; además de que el catalizador seco, es decir sin tratamiento térmico, también fue probado y su conversión fue menor al 10 % de conversión a 200 °C.

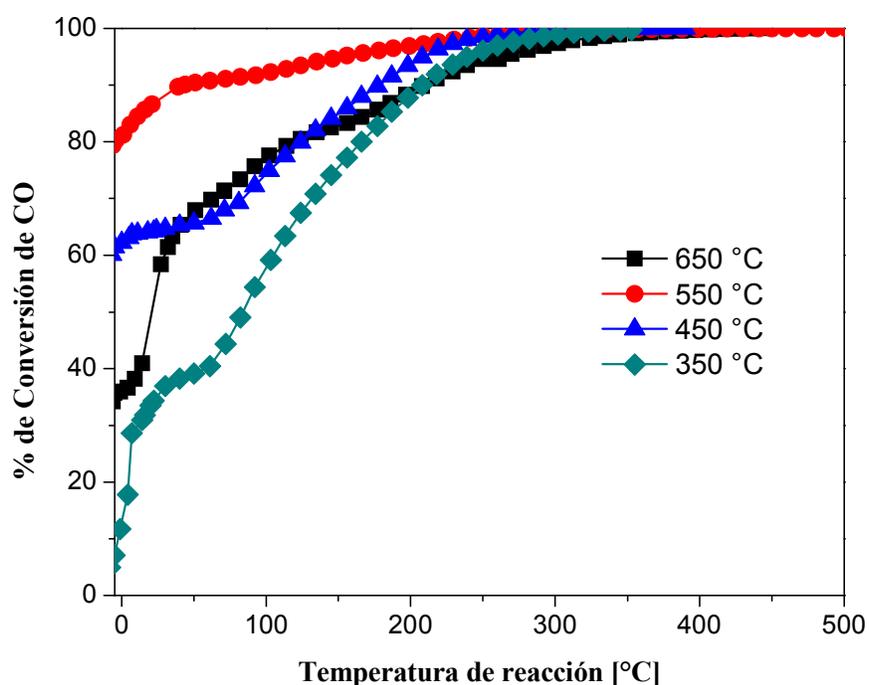


Figura 4.2. Reacción de oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) del catalizador Au-Ag 1:0.76 activado a diferentes temperaturas en H₂.

Para determinar la estabilidad de los catalizadores bimetalicos Au-Ag se utilizaron los catalizadores bimetalicos Au-Ag 1:0.66 y 1:0.15, los cuales fueron tratados térmicamente *in-situ* a 550 °C en hidrógeno y se sometieron a la reacción de oxidación de CO por un periodo de 24 horas a una temperatura de 20 °C. En la Figura 4.3 se muestran los resultados, en donde también se incluye el catalizador monometalico de Au/TiO₂, se

observa que mientras el catalizador monometálico de Au se desactiva continuamente durante las 24 horas que duró la prueba, el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.66 se vuelve estable después de aproximadamente 3 horas de reacción, tiempo durante el cual el catalizador se activa. El catalizador bimetalico Au-Ag con menor cantidad de plata (Au-Ag 1:0.15) es menos estable que el catalizador Au-Ag 1:0.66, por lo tanto la adición de una pequeña cantidad de plata produce catalizadores más estables que los catalizadores monometálicos de oro. Es importante hacer notar que las conversiones de CO durante la prueba de estabilidad fueron con un máximo de conversión del 65 %, mientras que bajo estas mismas condiciones la conversión de CO en los catalizadores bimetalicos Au-Ag 1:0.76 y Au-Ag 1:0.37 fueron del 100 %, y dado que en estas condiciones no es adecuado llevar a cabo estudios de desactivación, estos resultados no son mostradas en la Figura 4.3.

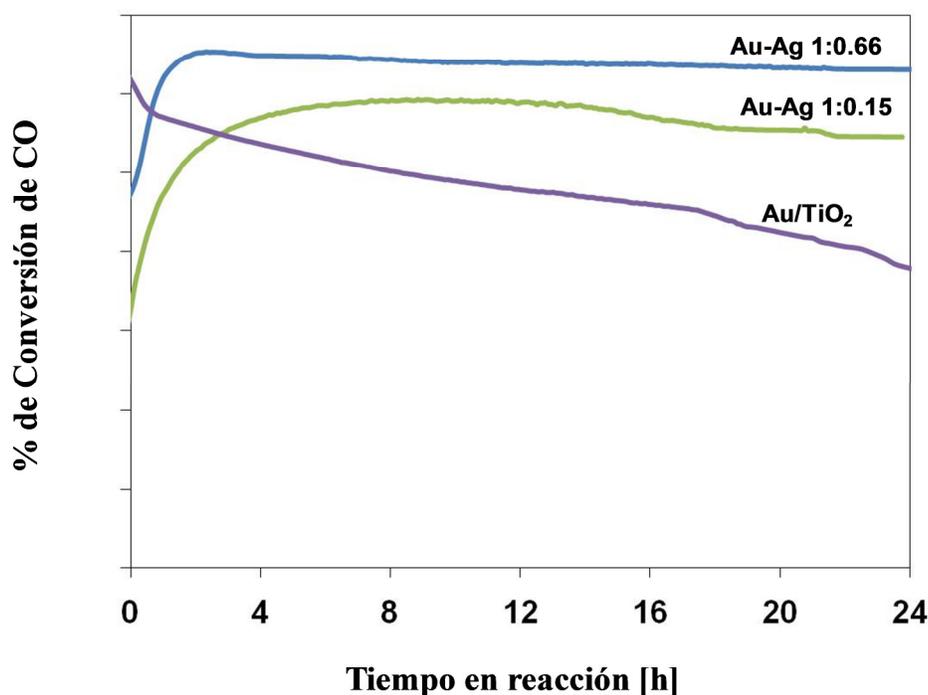


Figura 4.3. Evolución del % de conversión de CO en la reacción de oxidación de CO en función del tiempo en reacción a 20 °C del catalizador monometálico Au y catalizadores bimetalicos Au-Ag 1:0.66 y Au-Ag 1:0.15 activados en H₂ a 550 °C.

4.2.2. En la Reacción de Oxidación Total de Propeno.

El catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 se utilizó para conocer la temperatura óptima de activación en una atmósfera de H_2 para la reacción de oxidación total de propeno. En la Figura 4.4 se presenta la fracción convertida de propeno alimentado en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*), en la que se puede observar que la temperatura óptima de activación es de 550 °C; aunque los catalizadores activados a 450 y 550 °C comienzan a ser activos a temperaturas de reacción similares (≈ 220 °C), cuando el catalizador es activado a 550 °C se logra el 100 % de conversión del propeno alimentado a temperaturas inferiores que cuando es activado a 450 °C.

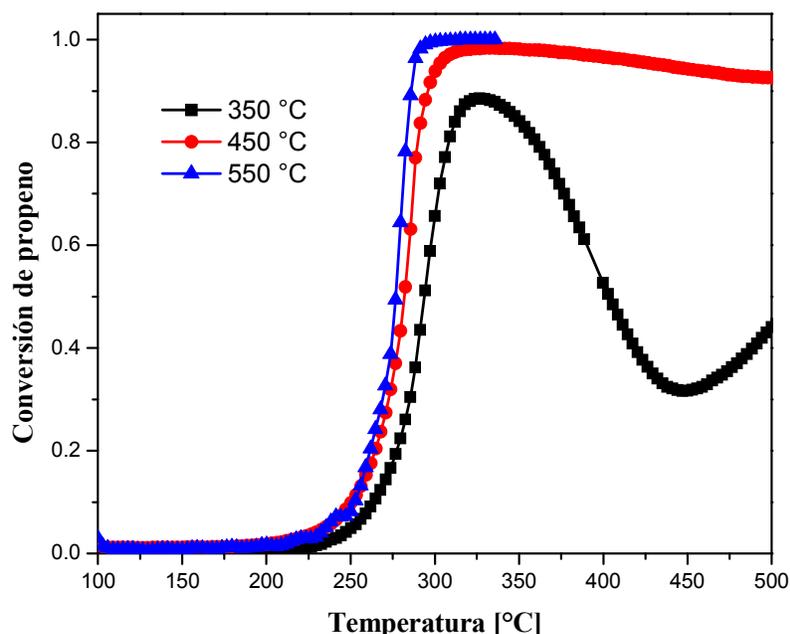


Figura 4.4. Reacción de oxidación total de propeno en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) del catalizador Au-Ag 1:0.76 activado a diferentes temperaturas en H_2 .

En la Figura 4.5 se muestra la conversión del propeno alimentado en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) para los catalizadores bimetalicos Au-Ag con relaciones atómicas 1:0.66, 1:0.76 y 1:0.9, además de los catalizadores monometalicos para

su comparación; todos los catalizadores fueron tratados térmicamente *in-situ* a 550 °C en H₂. Se observa que el catalizador monometálico de Au es inactivo a temperaturas inferiores a 250 °C y alcanza un 100 % de conversión del propeno alimentado a alrededor de 450 °C. El catalizador monometálico de Ag es activo a partir de 200 °C y a 250 °C llega a su máximo de conversión, de casi el 80 % del propeno alimentado (misma temperatura a la cual el catalizador monometálico de oro comienza a ser activo). Para comparar la actividad de los catalizadores bimetalicos Au-Ag nos centraremos en la temperatura de reacción a la cual se ha convertido el 50 % del propeno alimentado ($T_{0.5}$). El catalizador monometálico de oro tiene una $T_{0.5}$ de 310 °C, el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.66 presenta una $T_{0.5}$ ligeramente menor (295 °C) y a medida que se aumenta la cantidad de plata esta temperatura disminuye, hasta llegar a un límite, es decir, que los catalizadores bimetalicos Au-Ag 1:0.76 y 1:0.90 presentan $T_{0.5}$ idénticas (380 °C); sin alcanzar la $T_{0.5}$ del catalizador monometálico de Ag (245 °C). Lo sobresaliente en los catalizadores bimetalicos Au-Ag es con ellos se obtiene el 100 % de conversión del propeno alimentado a menores temperaturas, siendo el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.90 el que logra el 100 % de conversión a menores temperaturas (320 °C).

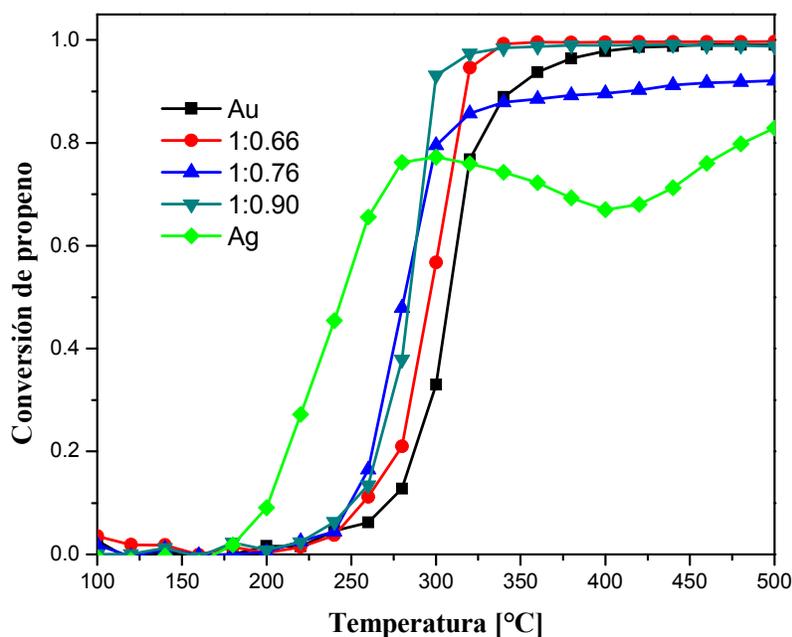


Figura 4.5. Reacción de oxidación total de propeno en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) de los catalizadores monometálicos Au y Ag y catalizadores bimetalicos Au-Ag activados a 550 °C en H₂.

Para tratar de explicar estos resultados catalíticos se realizaron caracterizaciones tanto a los catalizadores bimetalicos tratados térmicamente a 550 °C como al catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 tratado térmicamente a diferentes temperaturas. En ambos casos los resultados se compararan con los catalizadores monometalicos, tanto de oro como de plata.

4.3. Caracterización XANES.

En las Figuras 4.6 y 4.7 se presentan los espectros XANES normalizados para los catalizadores Au/TiO₂ y Au-Ag 1:0.76, en función de la temperatura de activación en flujo de H₂; y se comparan con las referencias de Au₂O₃ y Au⁰. Como los espectros fueron realizados durante el calentamiento del tratamiento térmico, las temperaturas reportadas en las figuras son las que corresponden a la mitad del experimento o de la lectura del espectro. Cabe mencionar que estos espectros fueron tomados en el umbral L_{III} del Au. La intensidad de la "línea blanca" (white line en inglés) en ≈11922 eV, del espectro del Au³⁺ tomado de la referencia Au₂O₃ es diferente comparado a la intensidad del espectro del Au⁰. Como se observa en la Figura 4.7 para los catalizadores, Au/TiO₂ y Au-Ag 1:0.76, la "línea blanca" (≈11922 eV) es similar a la del Au³⁺, indicando que el oro se encuentra presente en estado oxidado después del secado. Después, el oro se reduce a Au⁰ cuando la temperatura del tratamiento aumenta, principalmente entre 80 °C y 120 °C. A 160 °C, el espectro XANES del catalizador monometalico Au/TiO₂ es muy similar al del oro metálico (Figura 4.6). En el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 la reducción comienza a menores temperaturas (≈40 °C) y la reducción completa también termina a menores temperaturas, alrededor de 100 °C (Figura 4.7). Para una mejor comparación de las temperaturas de reducción del oro en estas muestras (Au/TiO₂ y Au-Ag 1:0.76), en la Figura 4.8 se grafica la variación de la intensidad de la "línea blanca" en función de la temperatura de reducción y se confirma que el oro se reduce más fácilmente en el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 que en el catalizador monometalico Au/TiO₂.

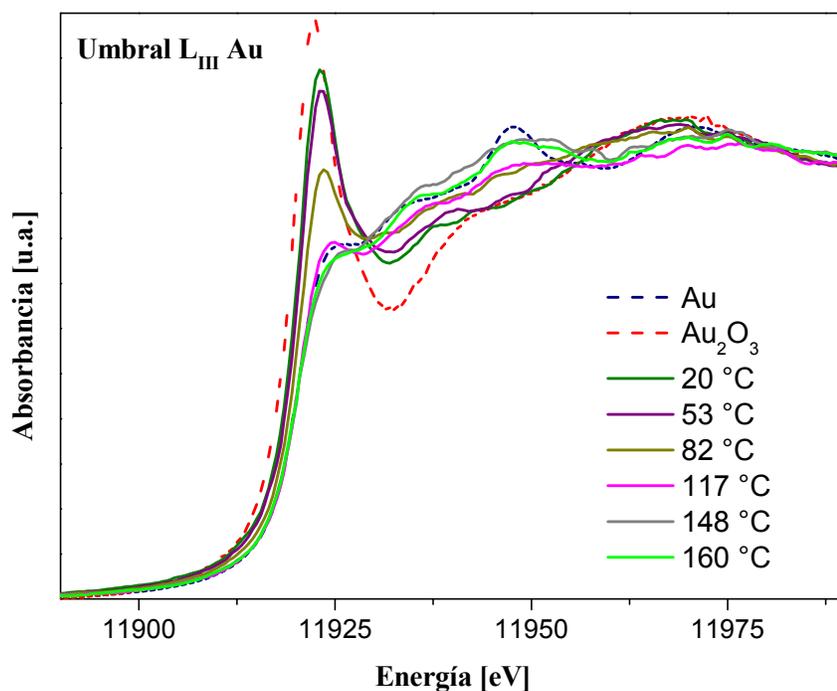


Figura 4.6. Espectros XANES en el umbral L_{III} del Au del catalizador monometálico Au/TiO₂ después del secado y durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂, también se muestran las referencias Au⁰ y Au^{III}.

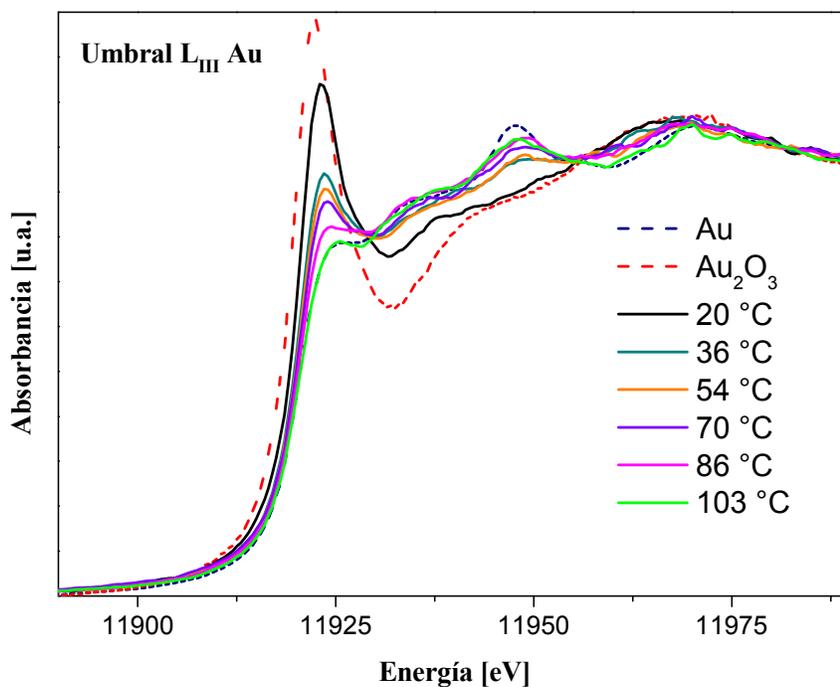


Figura 4.7. Espectros XANES en el umbral L_{III} del Au del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 después del secado y durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂, también se muestran las referencias Au⁰ y Au^{III}.

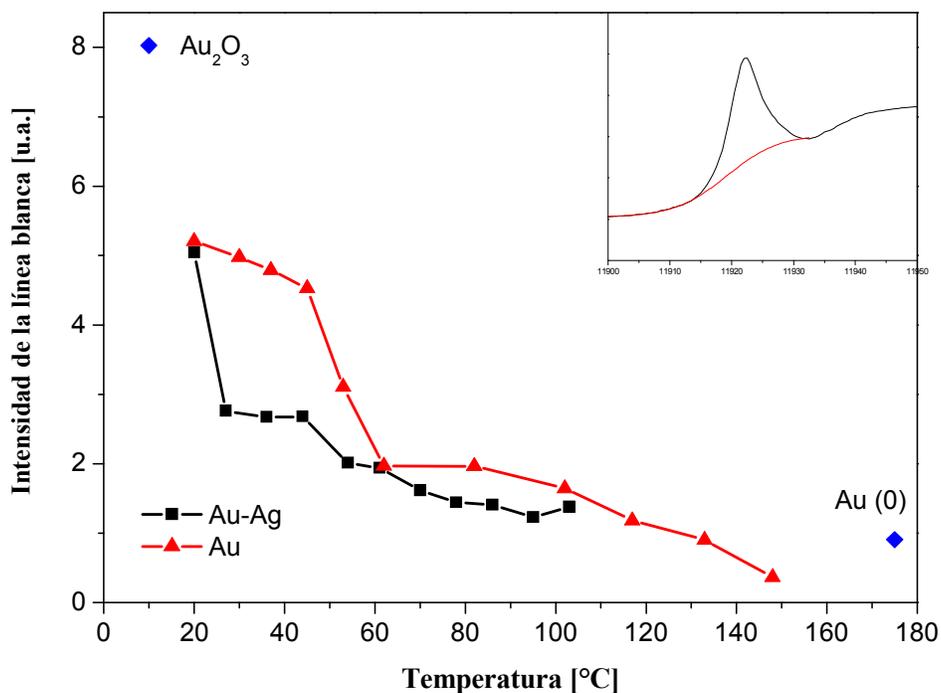
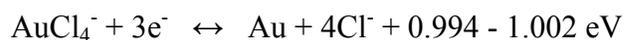
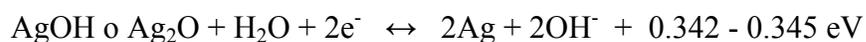


Figura 4.8. Comparación de la intensidad de la línea blanca del catalizador monometálico Au/TiO₂ y del catalizador bimetalítico Au-Ag 1:0.76 en el umbral L_{III} del Au.

Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran los espectros XANES normalizados en el umbral K de la Ag de los catalizadores Ag/TiO₂ y Au-Ag 1:0.76 en su estado inicial (después del secado), durante y al final del tratamiento térmico con hidrógeno; y son comparadas con las referencias de Ag⁰ y Ag⁺ del Ag₂O. La principal diferencia se observa en el estado inicial de la muestra, es decir después del secado y sin ningún tratamiento térmico: la plata en Ag/TiO₂ se encuentra en un estado metálico después del secado, mientras que para el catalizador bimetalítico Au-Ag 1:0.76 el espectro no corresponde al de la Ag⁰ y tampoco al del Ag₂O. Al incrementar la temperatura en un flujo de H₂ se produce la reducción de la plata en el catalizador bimetalítico Au-Ag 1:0.76 entre 60 y 150 °C. Para interpretar los espectros XANES en el umbral K de la Ag del catalizador bimetalítico antes del tratamiento térmico, los espectros XANES del Ag₂O, Ag y AgCl fueron calculados usando el código FEFF 8.0 [149] (Figura 4.11). Para las muestras Ag₂O y Ag, aunque la posición de la "línea blanca" se encuentra desplazada, debido a la dificultad de calcular la energía propia del sistema [150], las formas de los espectros XANES son similares a los experimentales (Figura 4.9 y 4.10), lo que valida la comparación entre los espectros calculados y los

experimentales. Por lo tanto, el hecho de que la forma del espectro XANES del AgCl sea similar al obtenido experimentalmente en el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 después del secado es un indicio de que la plata que se depositó inicialmente, ha reaccionado por lo menos parcialmente, con los cloruros liberados durante el depósito del Au por el método DPU, donde el precursor fue el HAuCl_4 . La fácil formación del AgCl por reacción de las especies de Ag^+ y el Cl^- es frecuentemente mencionada en la literatura relacionada con la síntesis de partículas soportadas de Au-Ag [90, 151]. Sin embargo, la formación del AgCl requiere que la Ag depositada sobre el TiO_2 , que se encuentra en estado metálico antes del depósito del Au; sea reoxidada. Considerando los siguientes potenciales redox [152]:



El potencial redox de Au^{3+}/Au es mayor que el del Ag^+/Ag ; por lo que el precursor del oro es capaz de oxidar la plata metálica.

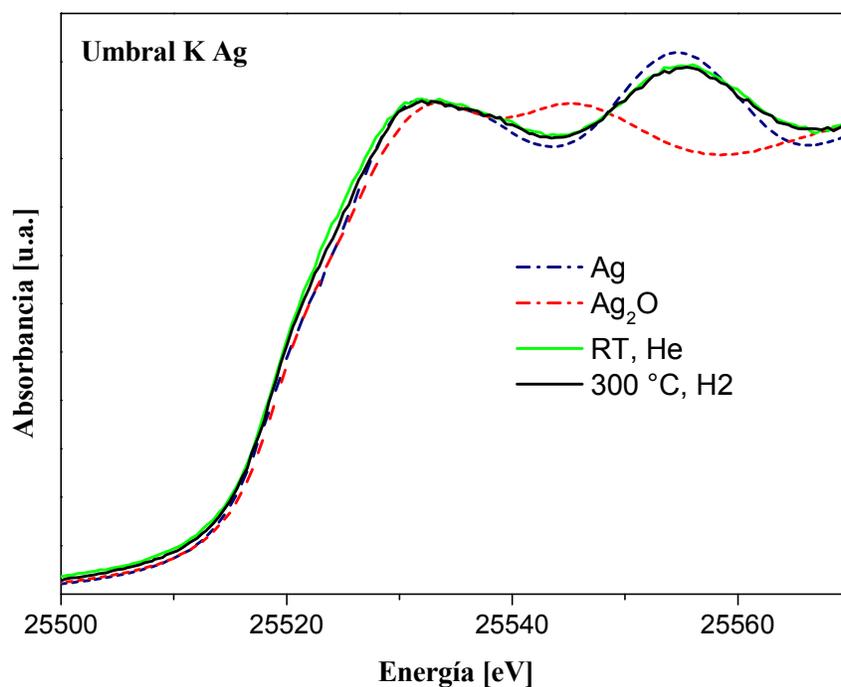


Figura 4.9. Espectros XANES en el umbral K de la Ag del catalizador monometálico Ag/ TiO_2 después del secado y durante el tratamiento térmico *in-situ* en H_2 , también se muestran las referencias Ag^0 y Ag^I .

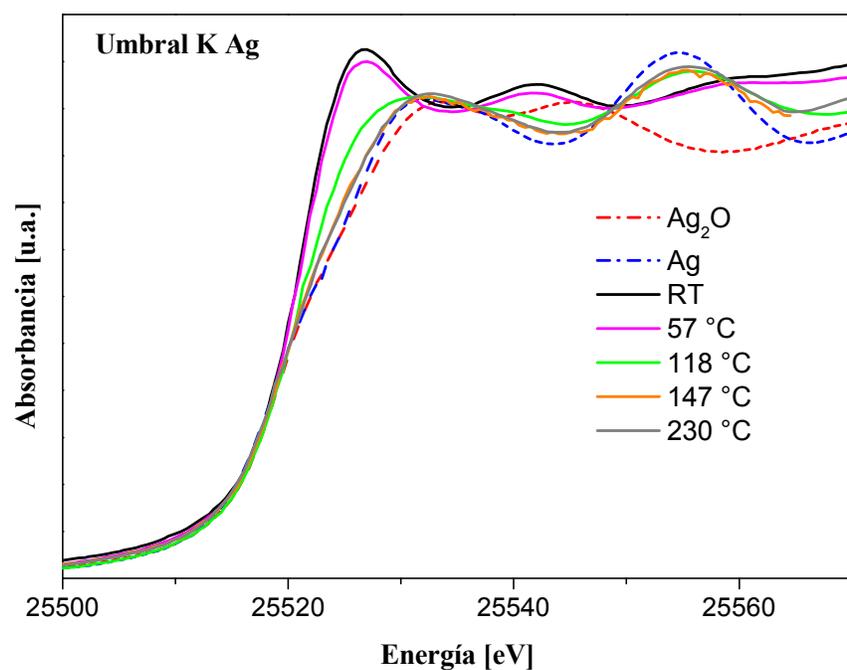


Figura 4.10. Espectros XANES en el umbral K de la Ag del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 después del secado y durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂, también se muestran las referencias Ag⁰ y Ag^I.

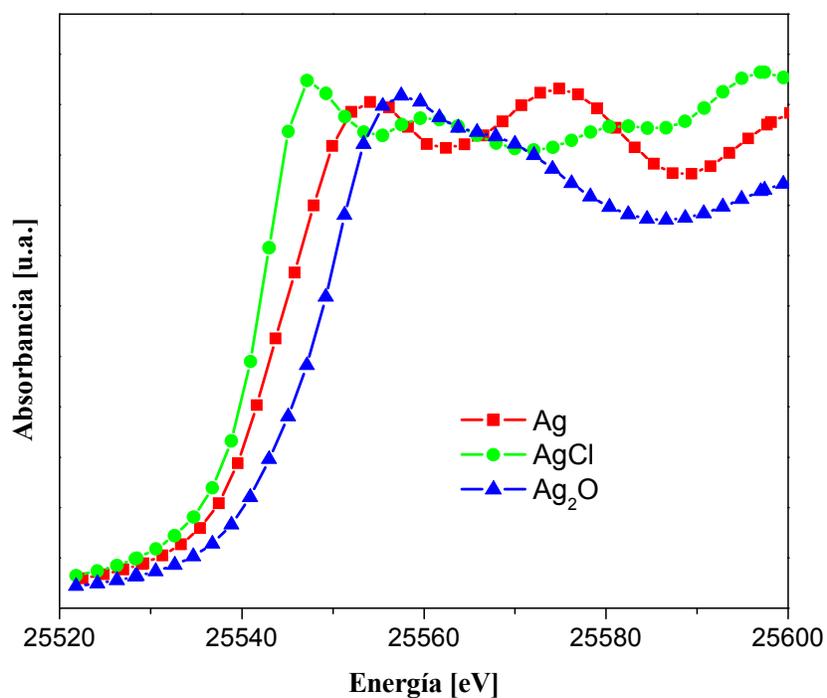


Figura 4.11. Simulaciones FEFF8 de los espectros XANES en el umbral K de la Ag para Ag₂O, Ag⁰ y AgCl.

4.4. Reducción por Temperatura Programada.

La reducibilidad de los catalizadores también fue estudiada por TPR, en la Figura 4.12 se muestran los termogramas de los catalizadores monometálicos Au/TiO₂ y Ag/TiO₂, así como la de los catalizadores bimetalicos Au-Ag. En el caso del catalizador monometálico Ag/TiO₂ no se observa pico de reducción, lo cual confirma lo observado por XANES (Figura 4.9) que la plata se encuentra en estado metálico después del secado. Para el catalizador monometálico Au/TiO₂ su termograma se caracteriza por un pico de reducción con un máximo a una temperatura de 120 °C, la reducción del catalizador comienza a 100 °C y termina aproximadamente en 165 °C, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por XANES, los cuales muestran que el oro aun se encuentra en un estado oxidado después del secado, y que se reduce entre 80 y 160 °C.

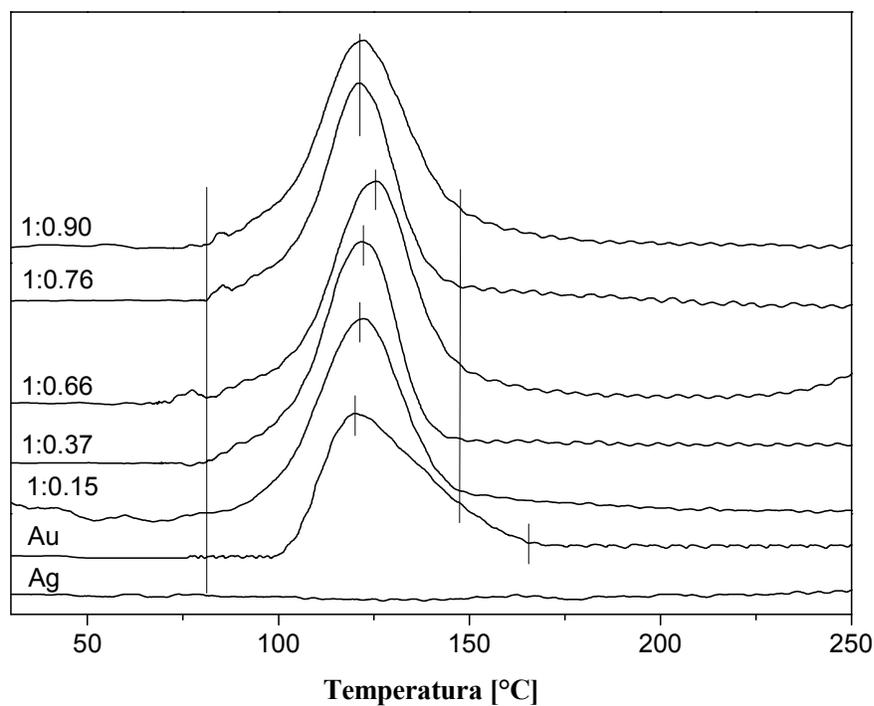


Figura 4.12. Termogramas de los catalizadores secos tanto monometálicos de Au y Ag y de los catalizadores bimetalicos Au-Ag.

Los termogramas de los catalizadores bimetalicos muestran un pico con un máximo a temperaturas entre 122 y 126 °C, es decir, cercanas al que presenta el catalizador monometálico Au/TiO₂. Sin embargo se presentan ciertas diferencias como lo son las temperaturas de inicio y termino de la reducción; para los catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂ las temperaturas de inicio y termino de reducción se presentan a más bajas temperaturas ($T_{\text{inicio}} \approx 75$ °C y $T_{\text{termino}} \approx 150$ °C) en comparación con el catalizador monometálico Au/TiO₂ ($T_{\text{inicio}} = 100$ °C y $T_{\text{termino}} = 160$ °C), lo cual concuerda con los resultados presentados por XANES: reducción entre 50 y 100 °C para el oro y entre 60 y 150 °C para la plata en los catalizadores bimetalicos (Figuras 4.7 y 4.10).

4.5. Espectroscopia de UV-Visible.

Los espectros de UV-Visible de las muestras monometálicas y bimetalicas Au-Ag con tratamiento térmico *ex-situ* en H₂ a 550 °C se muestran en la Figura 4.13, los cuales presentan una banda de absorción ancha debida a la banda de resonancia plasmónica superficial (RPS) del oro y la plata. La banda de RPS se encuentra centrada en 560 nm para el catalizador monometálico Au/TiO₂ y en 480 nm para el catalizador monometálico Ag/TiO₂, mientras que para los catalizadores bimetalicos la banda de RPS se encuentra desplazada de 560 a 540 nm a medida que la cantidad de plata aumenta en los catalizadores bimetalicos, el ancho de la banda de RPS también aumenta.

En la Figura 4.14 se muestran los espectros de UV-Visible del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 tratado térmicamente a varias temperaturas entre 350 y 650 °C en hidrógeno, se observa que el máximo de absorción de la banda de RPS varía de 554 a 540 nm a medida que la temperatura del tratamiento aumenta, mientras que la banda se va volviendo más estrecha.

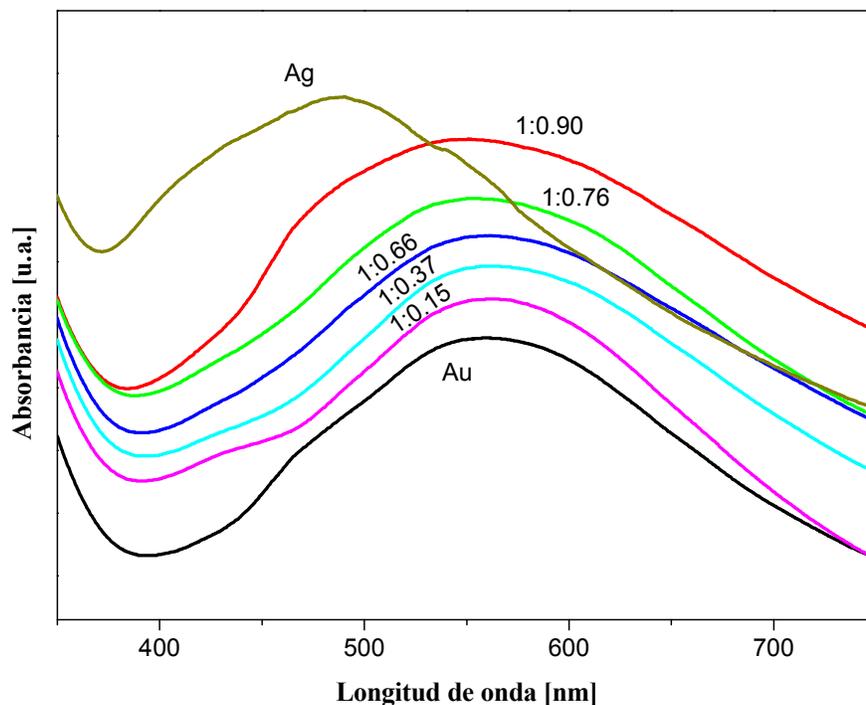


Figura 4.13. Espectros UV-Visible de los catalizadores monometálicos de Au y Ag y bimetalicos Au-Ag tratados térmicamente *ex-situ* en H_2 a 550 °C.

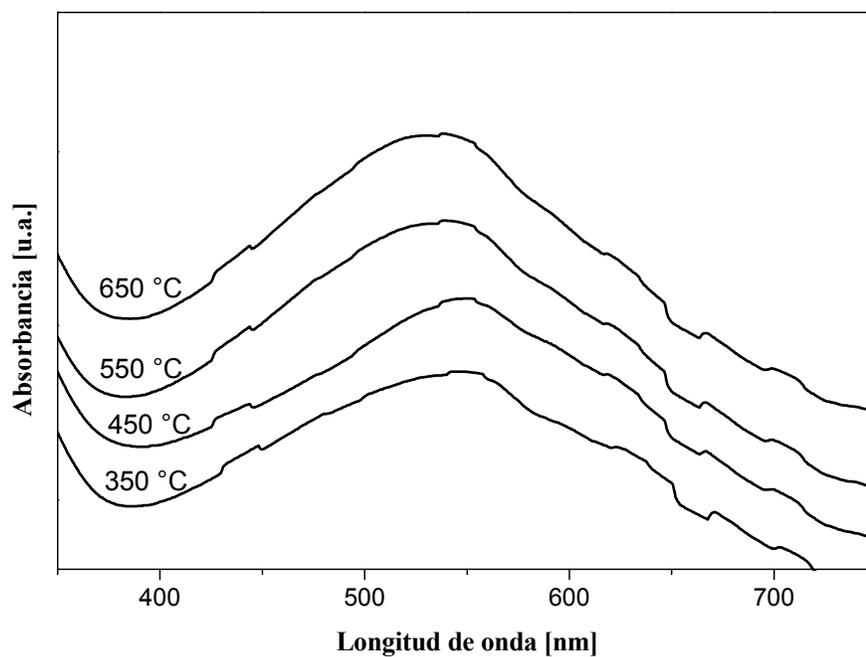


Figura 4.14. Espectros UV-Visible del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 tratado térmicamente *ex-situ* en H_2 a diferentes temperaturas.

También se realizó esta misma caracterización pero con tratamiento térmico *in-situ* para observar la evolución de la banda de resonancia plasmónica superficial (RPS). En la Figura 4.15 se muestran los espectros del catalizador monometálico Ag/TiO₂ durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂, donde se observa la formación de la banda de RPS y que esta comienza a aparecer a 45 °C, la cual se encuentra bien definida a 190 °C y continua evolucionando hasta 290 °C, donde el máximo de la banda de RPS se encuentra en 439 nm. El catalizador fue enfriado a temperatura ambiente bajo el mismo flujo del tratamiento térmico, a temperatura ambiente se le puso en contacto con oxígeno por 20 minutos, durante los cuales el máximo de la banda de RPS presentó un cambio en su posición a 470 nm (recuadro en Figura 4.15); este cambio podría deberse a la reoxidación de algunos átomos de plata en la superficie de la partícula.

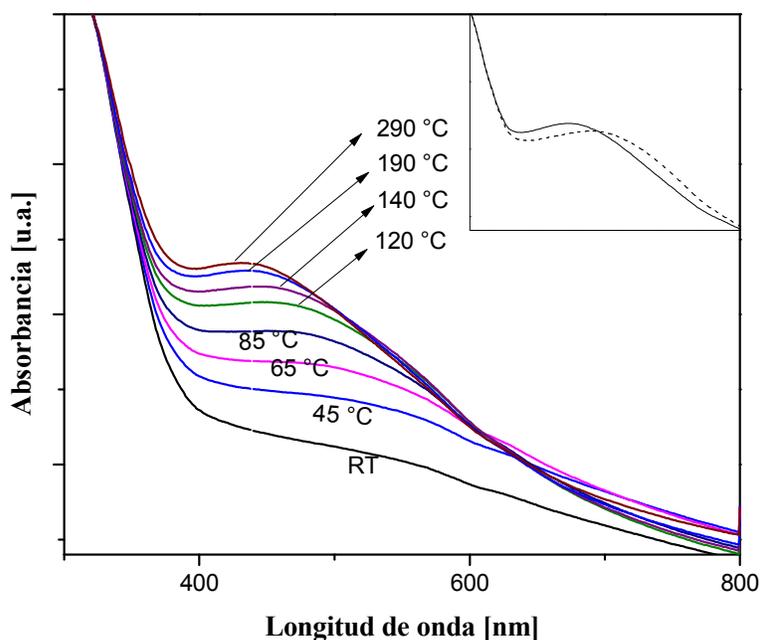


Figura 4.15. Espectros de UV-Visible del catalizador monometálico Ag/TiO₂ durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂; (recuadro) después del tratamiento térmico (línea continua) y en contacto con O₂ (línea punteada).

La evolución de la banda de RPS durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂ para el catalizador monometálico Au/TiO₂ se presenta en la Figura 4.16, en la cual se puede observar que la formación de la banda de RPS comienza a formarse a 120 °C y continua

desarrollándose hasta 180 °C, con el máximo de la banda de RPS centrado en 527 nm. Estas temperaturas de reducción concuerdan con las mostradas por XANES y TPR, las cuales indican que la reducción comienza alrededor de 90 °C y termina cerca de 160 °C. Al terminar el tratamiento térmico el catalizador se enfrió bajo el mismo flujo, y a temperatura ambiente se puso en contacto con oxígeno por 20 minutos; después de este tiempo la banda de RPS no presentó ninguna modificación ni en posición del máximo ni en la forma (recuadro en Figura 4.16), lo cual indica que en el catalizador de Au/TiO₂ no existe modificación en el estado de oxidación de los átomos superficiales de las nanopartículas de oro.

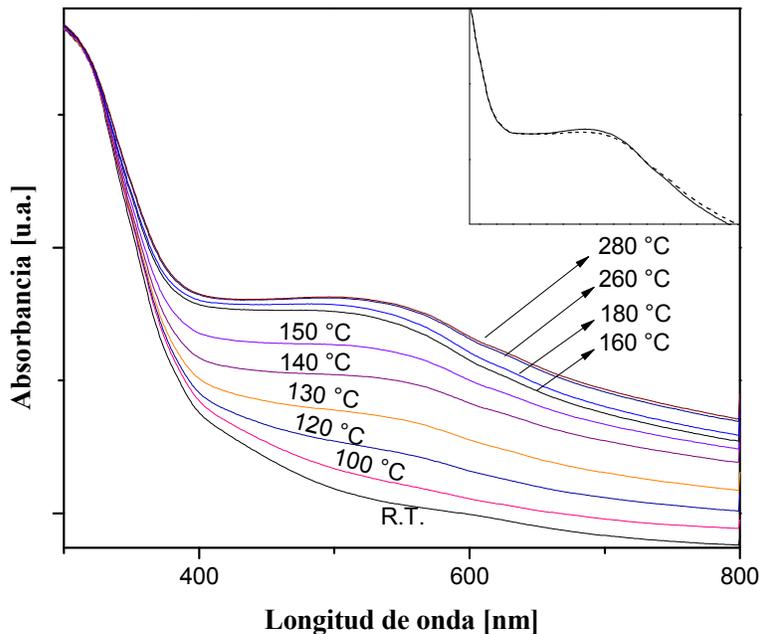


Figura 4.16. Espectros de UV-Visible del catalizador monometálico Au/TiO₂ durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂; (recuadro) después del tratamiento térmico (línea continua) y en contacto con O₂ (línea punteada).

Para el catalizador bimetálico Au-Ag 1:0.76 tratado térmicamente *in-situ* a 550 °C en H₂ se presenta la evolución de la banda de RPS en la Figura 4.17; se observa que la banda de RPS comienza a aparecer a 110 °C y se encuentra bien definida a 155 °C, a mayores temperaturas la banda de RPS continua evolucionando y presenta un ligero cambio a

menores longitudes de onda en la posición del máximo a medida que se aumenta la temperatura. A 155 °C el máximo de la banda de RPS se localiza en 530 nm, muy cercana a la que se presenta en el catalizador monometálico Au/TiO₂ (527 nm, Figura 4.16) al término del tratamiento térmico (550 °C) el máximo se localiza a 514 nm. Cuando el catalizador Au-Ag 1:0.76 activado a 550 °C en hidrógeno se puso en contacto con oxígeno a temperatura ambiente por 20 minutos no se presentó ningún cambio en la posición del máximo de la banda de RPS (recuadro en Figura 4.17), por lo que no hubo una reoxidación por parte de la plata y/o el oro en la superficie de la nanopartícula.

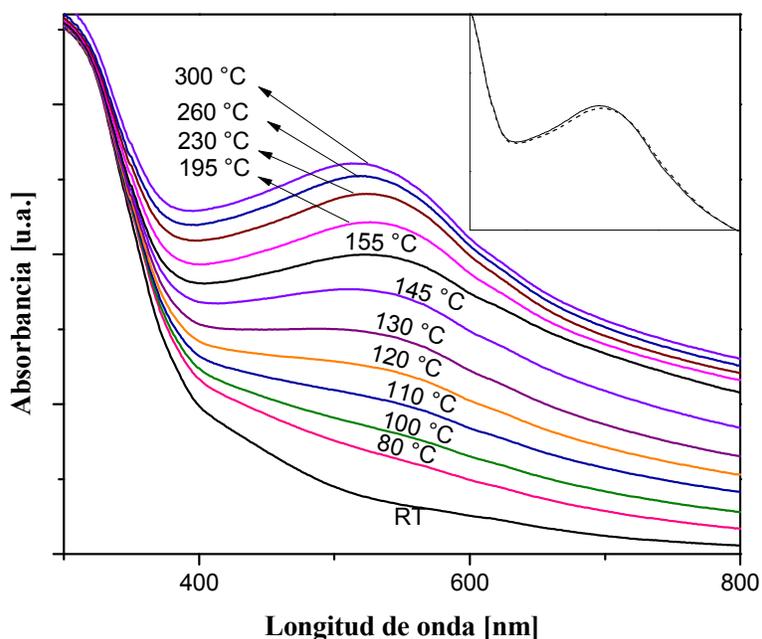


Figura 4.17. Espectros de UV-Visible del catalizador bimetalúico Au-Ag 1:0.76 durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂; (recuadro) después del tratamiento térmico (línea continua) y en contacto con O₂ (línea punteada).

Las temperaturas de reducción del catalizador bimetalúico Au-Ag 1:0.76 ($T_{\text{inicio}} \approx 110$ °C y $T_{\text{termino}} \approx 155$ °C) son menores que las que presenta el catalizador monometálico Au/TiO₂ ($T_{\text{inicio}} \approx 120$ °C y $T_{\text{termino}} \approx 180$ °C), lo cual concuerda con los resultados obtenidos por XANES y TPR.

Los resultados de la caracterización por XANES mostraron que la plata se encuentra reducida al término de la preparación del catalizador monometálico Ag/TiO₂ y que en el catalizador bimetálico las especies de plata pudieron haber reaccionado con los cloruros introducidos durante el depósito del oro (segundo paso en la preparación de los catalizadores bimetálicos Au-Ag); por lo que se decidió realizar más experimentos sobre este catalizador variando las condiciones de secado y de preparación como se mencionará más adelante.

La Figura 4.18 muestra los espectros de la muestra monometálica Ag/TiO₂: (a) secada a 80 °C y sin tratamiento térmico, (b) secada al vacío y sin tratamiento térmico, (c) oxidada a 300 °C y (d) con cloruros añadidos durante la preparación. El espectro del catalizador Ag/TiO₂ sin tratamiento térmico y secado a 80 °C (espectro a) muestra una banda de RPS no bien definida con un máximo en 520 nm; esto indicaría que la plata se reduce durante el secado a 80 °C en vacío al final de la preparación del catalizador monometálico Ag/TiO₂, como ya se observó en los resultados de las caracterizaciones por TPR y XANES. Se ha reportado que el Ag₂O se puede descomponer térmicamente en Ag⁰ y O₂ [51]. Cuando esta misma muestra fue oxidada *in-situ* a 300 °C (espectro c) la banda de RPS desaparece, lo que indica que la plata metálica formada durante el proceso de secado se transforma en un óxido de plata. El espectro de la muestra Ag/TiO₂ secada al vacío a temperatura ambiente se muestra en la Figura 4.18b, se observa que la banda de RPS apenas comienza a formarse, lo cual podría indicar que solamente algunos átomos de Ag comienzan a reducirse y por lo tanto la reducción completa de la plata en el catalizador Ag/TiO₂ se realiza durante el secado a 80 °C. Por otra parte el último espectro (d) corresponde a la muestra Ag/TiO₂ que después de ser secada a 80 °C en vacío se le agregaron cloruros, siguiendo el mismo método de preparación de las nanopartículas de oro (método DPU descrito en el apartado 2.1.1), pero en lugar de utilizar el precursor de oro (HAuCl₄) se utilizó HCl. En el espectro de esta muestra (Figura 4.18d) no se observa ninguna banda de RPS; este resultado está de acuerdo con el obtenido por XANES que muestra que en el catalizador bimetálico Au-Ag, la plata se reoxida por los cloruros procedentes del precursor de oro (HAuCl₄) liberados en la solución durante el depósito del oro.

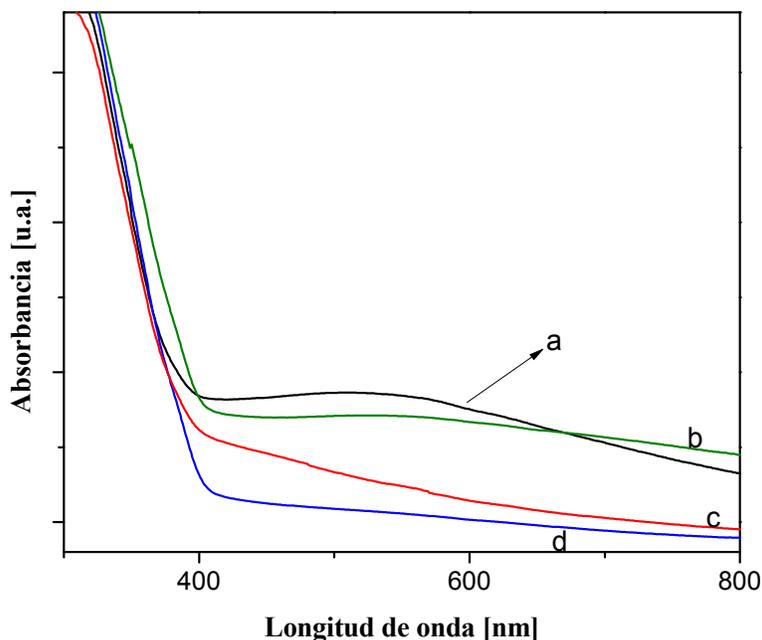


Figura 4.18. Espectros de UV-Visible del catalizador monometálico Ag/TiO₂: (a) secado a 80 °C sin tratamiento térmico, (b) secado al vacío sin tratamiento térmico, (c) oxidado a 300 °C y (d) con cloruros añadidos durante la preparación

La muestra Ag/TiO₂ + Cl también fue caracterizada por UV-Visible durante el tratamiento térmico *in-situ* con H₂, la evolución de la banda de RPS se muestra en la Figura 4.19. Como se había mencionado anteriormente al inicio del tratamiento térmico no se observa ninguna banda de RPS, a 75 °C la banda de RPS comienza a aparecer y se encuentra completamente desarrollada a 185 °C; a temperaturas mayores continua evolucionando hasta 210 °C con un máximo centrado a 473 nm. Cuando la muestra es enfriada a temperatura ambiente el máximo de la banda de RPS cambia de posición a 450 nm, lo cual podría indicar la formación de partículas de mayor tamaño durante el enfriamiento [153].

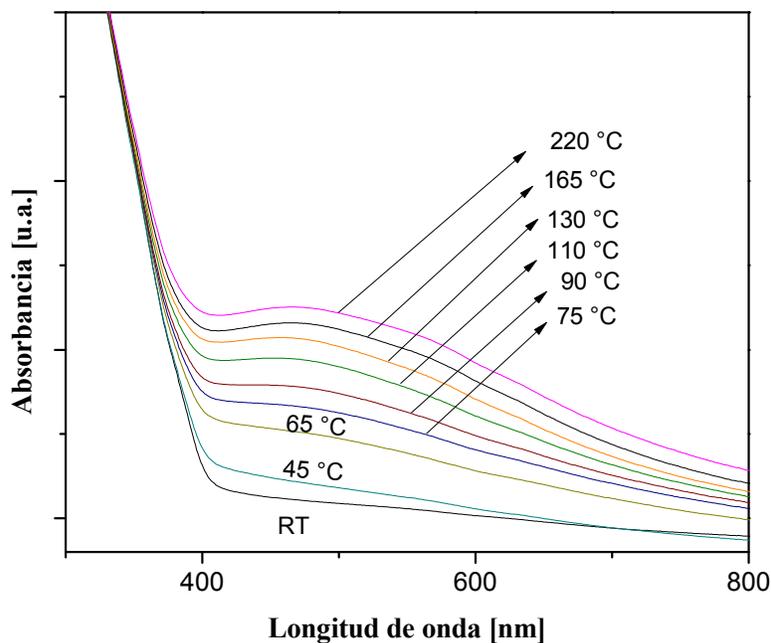


Figura 4.19. Espectros de UV-Visible del catalizador monometálico Ag/TiO₂+Cl durante el tratamiento térmico *in-situ* en H₂.

En la Tabla 4.2 se muestra el contenido de cloruros en el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 en función a la temperatura de activación. Cuando la muestra se encuentra sin tratar, es decir, solo secada a 80 °C, la concentración de cloruros en la muestra es alta (4900 ppm) y esta decrece a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico; de 364 ppm en 350 °C a 59 ppm en 550 °C. Lo que indica que a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico más cloruros remanentes en el catalizador son eliminados.

Tabla 4.2. Concentración de Cl, tamaño promedio de partícula, % de partículas con ambos metales y relación atómica Au/Ag en la superficie del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 en función de la temperatura de activación en H₂.

Temperatura de tratamiento térmico en H ₂ [°C]	Concentración de Cl [ppm]	Tamaño promedio de partícula (nm)	% de partículas que contienen Au y Ag	Relación atómica en la superficie [Au]/[Ag] (XPS)
Sin T.T.	4900	---	---	3.26*
350	364	2.6	75	2.46
450	---	3.3	---	2.21
550	59	3.9	90	1.83
650	---	5.4	100	---

4.6. Tamaño y Composición de las Nanopartículas por Microscopía de Transmisión.

La Figura 4.20 muestra las imágenes obtenidas del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 reducido en hidrógeno a 350, 450, 550 y 650 °C; el tamaño promedio de partícula y la distribución obtenidos de las imágenes se reportan en la Tabla 4.3 y en la Figura 4.21, se muestra que el tamaño promedio aumenta a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico. En la Tabla 4.4 se muestran los tamaños promedio de partícula de los catalizadores bimetalicos Au-Ag con las diferentes relaciones tratados térmicamente a 550 °C en H₂; donde se observa que sin importar la relación atómica de Au/Ag, el tamaño promedio de partícula es prácticamente el mismo, 3.7 - 3.9 nm. Pero es importante resaltar que las partículas son mucho menores que las presentes en el catalizador monometalico Ag/TiO₂ (9nm) y casi del mismo tamaño que las partículas de oro presentes en el catalizador monometalico Au/TiO₂ (4.1 nm).

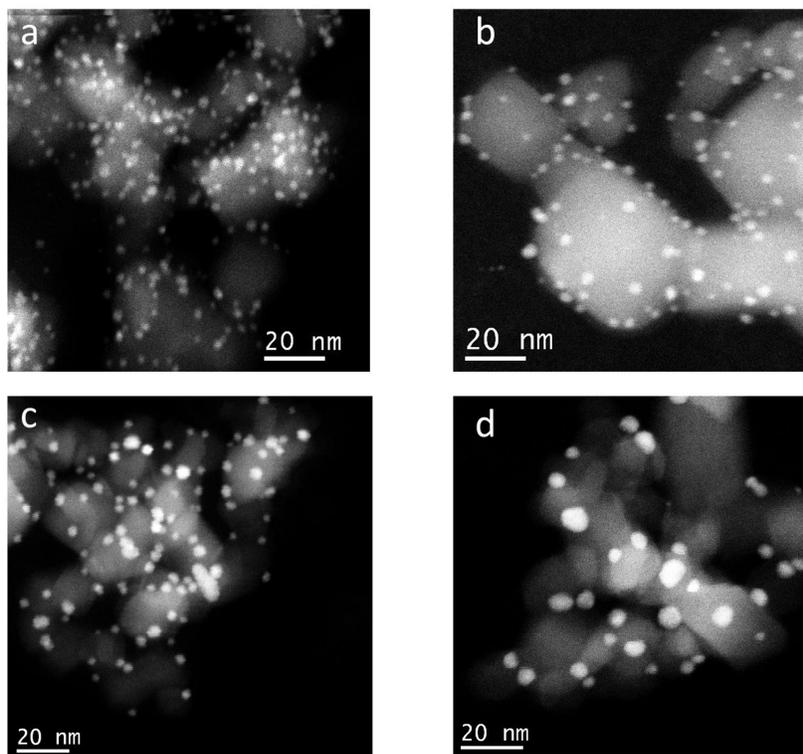


Figura 4.20. Imágenes de microscopía del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 activado en H₂ (a) 350 °C, (b) 450 °C, (c) 550 °C y (d) 650 °C.

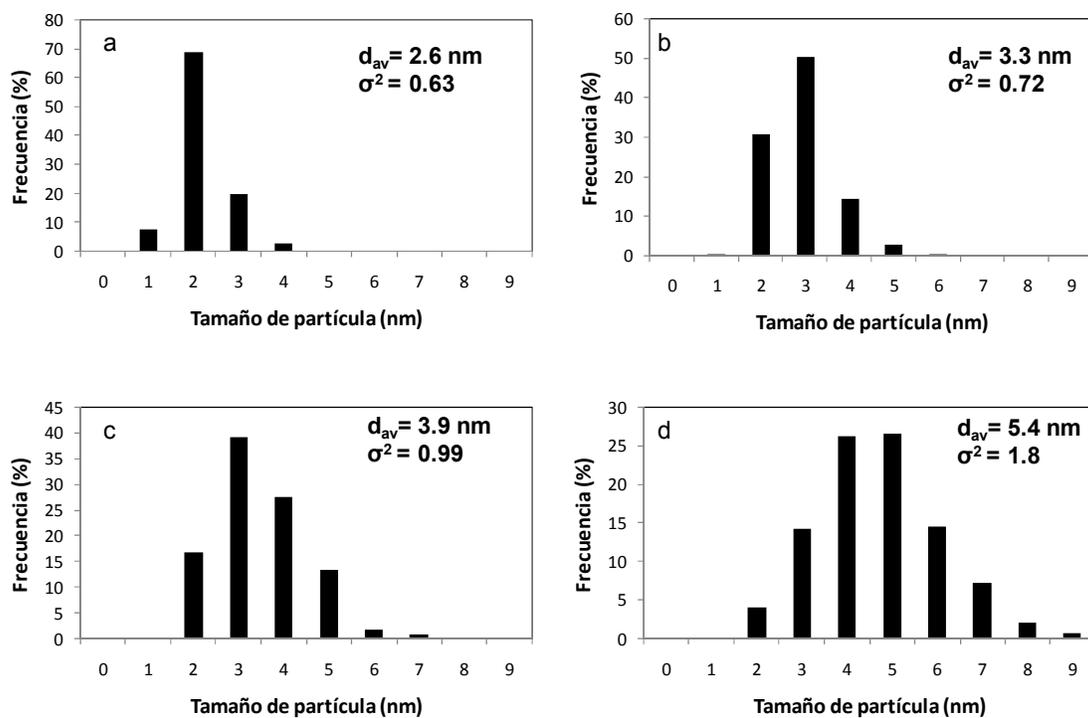


Figura 4.21. Histogramas del tamaño de partícula del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 activado en H₂ (a) 350 °C, (b) 450 °C, (c) 550 °C y (d) 650 °C.

Para determinar la homogeneidad en la composición de las partículas de los catalizadores bimetalicos, se realizó un estudio sistemático con el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 reducido en H₂ a 350, 550 y 650 °C por micro-EDS acoplado en un microscopio electrónico de transmisión, para lo cual se analizaron un promedio de 40 partículas seleccionadas al azar en una zona única del catalizador. En la Tabla 4.3 se reportan los porcentajes de las partículas que contienen ambos metales (Au y Ag) y también se reporta el porcentaje de partículas que tienen una relación atómica cercana a la real del catalizador (Au/Ag 1:0.76).

Tabla 4.3. Evolución del tamaño y composición de partícula (determinado por micro-EDS) en el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 en función de la temperatura de activación.

Temperatura de activación (°C)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)	% de partículas que contienen Au y Ag	% de partículas con relación Au:Ag de 0.76 ± 0.08
350	2.6	0.63	75	10
450	3.3	0.72	--	--
550	3.9	0.99	90	30
650	5.4	1.80	100	60

Tabla 4.4. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores monometalicos Au y Ag y bimetalicos Au-Ag, tratados térmicamente en H₂ a 550 °C.

Catalizadores	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)
Au/TiO ₂	4.1	0.82
Au-Ag 1:0.37	3.8	0.86
Au-Ag 1:0.66	3.7	0.82
Au-Ag 1:0.76	3.9	0.99
Au-Ag 1:0.90	3.8	0.87
Ag/TiO ₂	9.0	3.40

Cuando la muestra es tratada a 350 °C en H₂, tres tipos de partículas se observan: partículas monometalicas Au y Ag (en baja proporción) y partículas bimetalicas Au-Ag (75 %). Dentro del 75 % de las partículas bimetalicas, solo el 10 % de ellas contienen una relación

atómica de Au/Ag cercana a la relación real, por lo tanto la composición de las partículas en este catalizador (tratado a 350 °C en H₂) es no homogénea. Cuando el catalizador Au-Ag 1:0.76 es tratado a 550 °C el 90 % de las partículas son bimetalicas y en el 30 % de ellas la relación atómica Au/Ag es cercana a la real. En el catalizador tratado a 650 °C todas las partículas analizadas fueron bimetalicas y cerca del 60 % de ellas tenían una relación atómica Au/Ag cercana a la relación real.

4.7. Composición de la Superficie del Catalizador.

4.7.1. Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS).

Para estudiar la composición de la superficie en las nanopartículas del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 en función de la temperatura de activación se trató térmicamente *in-situ* el catalizador a diferentes temperaturas (350, 450 y 550 °C) con un flujo de H₂ (10⁻⁵ torr) y se analizó por XPS. El catalizador fue enfriado a temperatura ambiente bajo el mismo flujo del tratamiento y la medición por XPS fue realizada a temperatura ambiente; también fue analizada una muestra fresca, es decir sin tratamiento térmico. La relación entre los átomos de Au y los átomos de Ag en la superficie del catalizador son mostradas en la Tabla 4.2. Para la muestra sin tratar el oro se encuentra presente como una especie oxidada (Au³⁺ y Au⁺); se ha demostrado que el oro se deposita sobre el soporte (TiO₂) como un complejo formado por las especies de descomposición de la urea en la que el oro presenta un estado de oxidación de +3 (Au³⁺) [37], la presencia de la especie Au⁺ podría deberse a una reducción parcial de las especies Au³⁺ debido a la energía del rayo de electrones. El estado de oxidación de la plata no puede ser determinado debido a que el valor de la energía de unión (binding energy) entre la plata metálica y la oxidada es muy cercano. La relación atómica Au/Ag en la superficie de la muestra seca (sin tratamiento térmico) es de 3.26, lo que indica que existe una mayor proporción de átomos de Au en la superficie de la nanopartícula. Cuando la temperatura del tratamiento térmico aumenta la relación atómica Au/Ag disminuye de la siguiente manera: 2.46 a 350 °C, 2.21 a 450 °C y 1.83 a 550 °C; lo que significa que cuando la temperatura de activación aumenta, también aumenta la cantidad de átomos de Ag en la superficie de la nanopartícula. -Este resultado

está de acuerdo con el obtenido por UV-Visible en la Figura 4.17, que muestra un cambio en la posición del máximo de la banda de RPS (de 530 nm en 160 °C a 514 nm a 550 °C)

4.7.2. Adsorción de CO seguido por Espectroscopia de Infrarrojo por Reflectancia Difusa (DRIFTS).

El espectro del catalizador monometálico Au/TiO₂ tratado térmicamente *in-situ* a 550 °C en H₂ (Figura 4.22) muestra que cuando el CO comienza a fluir por la celda a temperatura ambiente una banda a 2105 cm⁻¹ aparece, esta banda ha sido adscrita a especies adsorbidas de manera lineal sobre los sitios de baja coordinación de las nanopartículas de Au. Cuando el tiempo de contacto aumenta (Figura 4.22, espectros a – f) la intensidad de la banda de Au⁰ – CO decrece progresivamente mientras una nueva banda aparece en 2017 cm⁻¹ e incrementa con el tiempo de contacto con CO, hasta alcanzar un estado estable después de 80 minutos de flujo de CO. También se puede observar un pequeño hombro alrededor de los 2010 cm⁻¹. La banda a 2071 cm⁻¹ ha sido asignada a especies Au^{δ-} – CO, los primeros reportes de estas especies fueron realizados por Bocuzzi y colaboradores en un catalizador reducido Au/TiO₂ [138]; los autores asignaron una banda en 2055 cm⁻¹ a CO adsorbido en oro expuesto en la superficie de pequeños *clusters*, donde ocurre un efecto debido a la carga negativa del soporte. Recientemente una banda a 2077 cm⁻¹ ha sido observado en un catalizador Au/SiO₂ [136], esta banda incrementa su intensidad cuando la muestra es reducida en un flujo de CO + H₂ a 673 K; esta banda fue asignada a CO adsorbido sobre sitios de Au^{δ-} [136]; se ha propuesto que las especies Au^{δ-} – CO son formadas con aniones de Au⁻ situados en la superficie de las nanopartículas metálicas. Otros autores [138] proponen que estos *clusters* de oro cargados negativamente son formados como resultado de la transferencia de electrones entre un soporte reducido y los *clusters* de oro. Bianchi y colaboradores [139] también han observado una banda a 2070 cm⁻¹ cuando una presión alta de CO (10 kPa) fluye sobre un catalizador Au/Al₂O₃; ellos asignan esta banda a nuevos sitios de adsorción debido a la reconstrucción o restructuración de las nanopartículas debido a la alta presión de CO; presentando diferentes propiedades que aquellos sitios que presentan una banda alrededor de los 2100 cm⁻¹ (por ejemplo, mayores energías de adsorción). El hombro observado alrededor de los 2010 cm⁻¹ puede ser asignado a especies puenteadas de CO adsorbido sobre Au⁰ [139, 143].

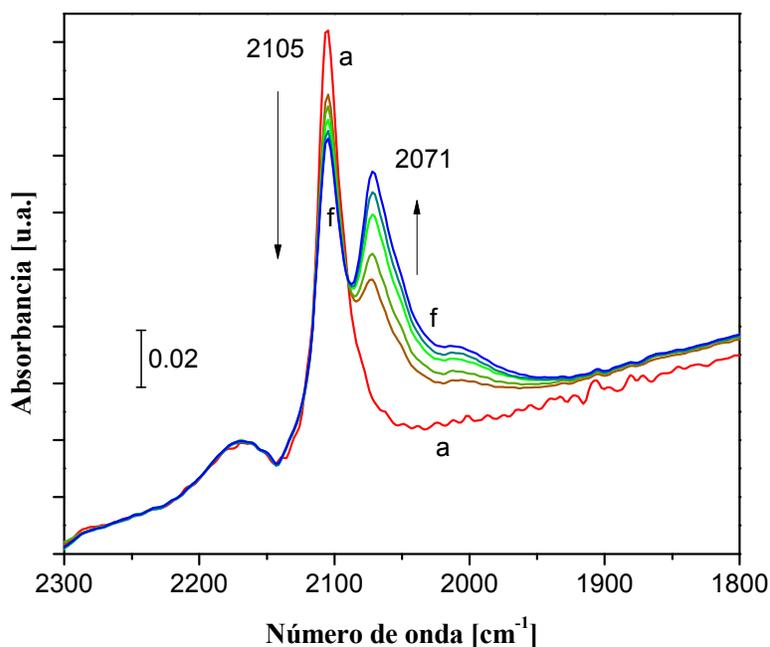


Figura 4.22. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico Au/TiO₂ tratado térmicamente *in-situ* en H₂ a 550 °C.

También es importante hacer notar la gran pendiente que se presenta en todos los espectros de la Figura 4.22, esta pendiente ha sido atribuida al cambio en las propiedades del soporte, en este caso el TiO₂; como por ejemplo un cambio en el estado de oxidación del soporte. Cabe recordar que antes del experimento DRIFT el catalizador fue reducido *in-situ* a 550 °C en una corriente de H₂/Ar al 5%; con este tratamiento térmico puede existir la posibilidad de una reducción en el soporte (TiO₂) alrededor de las nanopartículas de oro, provocando vacancias de oxígeno. Se sabe que debido a este tipo de vacancias las nanopartículas de oro pueden adquirir cargas negativas [136, 154].

En la Figura 4.22 se observa que después de 80 minutos de flujo de CO, la banda a 2105 cm⁻¹ se encuentra aun presente, mientras que en las referencias [136, 139] esta banda asignada a las especies Au⁰ – CO casi ha desaparecido; eso indica que en el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 ambas especies (Au⁰ – CO y Au^{δ-} – CO) aún están presentes.

En la Figura 4.23 se presenta la desorción de CO con un flujo de He a temperatura ambiente, la banda debida a las especies $\text{Au}^0 - \text{CO}$ fue la primera en desaparecer, la otra banda (2071 cm^{-1} , especies $\text{Au}^{\delta-} - \text{CO}$) toma más tiempo en desaparecer y además presentan un ligero cambio en su posición a 2041 cm^{-1} . Este comportamiento es similar al reportado para la adsorción de CO en partículas de metálicas, el cual indica la disminución en las interacciones dipolo-dipolo debido a la disminución en la cobertura de los sitios de adsorción del metal [139].

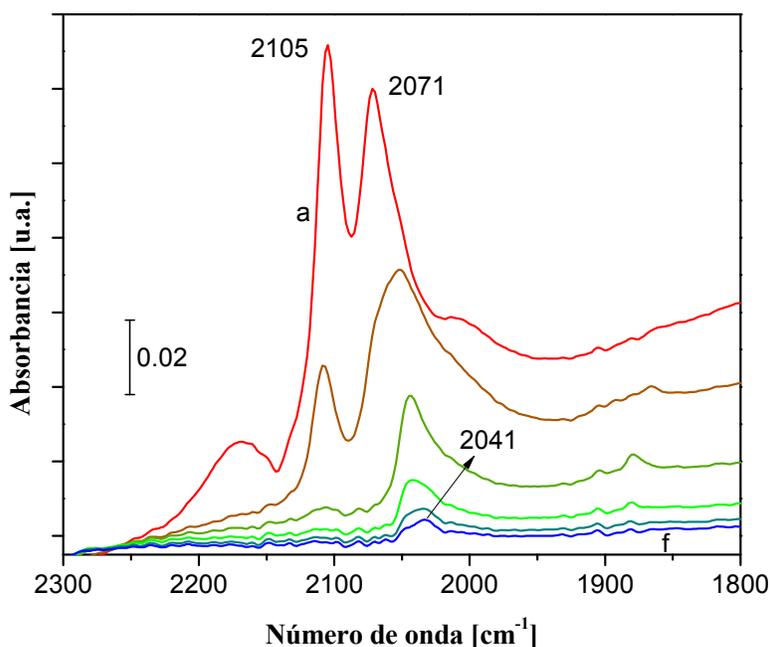


Figura 4.23. Espectro DRIFT: desorción de CO del catalizador monometálico Au/TiO₂ con He a temperatura ambiente.

Después de la desorción con He una segunda adsorción se realizó sobre el catalizador monometálico Au/TiO₂, mostrando el mismo comportamiento que la primera vez, es decir, primero se presentó la banda debida a las especies $\text{Au}^0 - \text{CO}$, cuando el tiempo de contacto aumentaba la banda mencionada disminuía su intensidad mientras que la banda a 2071 cm^{-1} comenzaba a formarse e incrementaba su intensidad (el espectro no se muestra). Esto es diferente a lo observado por Bianchi y colaboradores [139], quienes observaron que en una segunda adsorción la banda a menores números de onda fue la primera y la única en

aparecer. Se propone que la ausencia que la banda a mayores números de onda es debida a la reconstrucción de las nanopartículas de oro confirmando la estabilidad de la superficie reconstruida debida a la alta presión de CO [139]; por lo tanto podemos indicar que en nuestro caso no existe tal reconstrucción en la superficie de la nanopartícula.

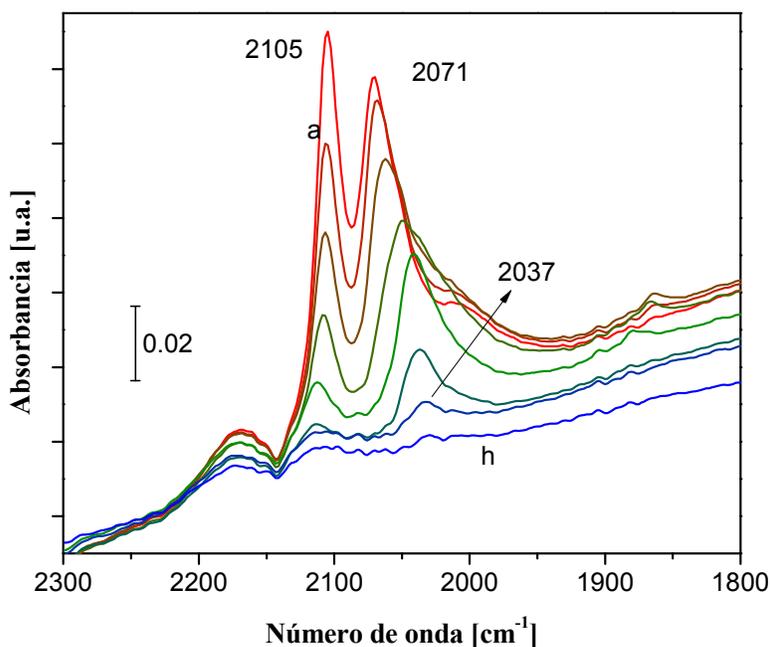


Figura 4.24. Espectro DRIFT: adsorción de CO del catalizador monometálico Au/TiO₂ a diferentes temperaturas: (a) TA, (b) 50, (c) 75, (d) 100, (e) 150, (f) 200, (g) 250 y (h) 300 °C.

Cuando la segunda adsorción llegó a un estado estable, es decir, no hubo cambio en la intensidad de las bandas, la temperatura se incrementó progresivamente y los espectros fueron tomados a diferentes temperaturas, la evolución de los espectros se muestra en la Figura 4.24. Las dos bandas presentes disminuyen su intensidad, la banda correspondiente a las especies Au⁰ – CO (2105 cm⁻¹) fue la primera en desaparecer a 200 °C, esto debido a que la energía de adsorción de esta especie es menor a la de las especies que se representan por la banda a 2071 cm⁻¹ [139]. Además en ambas bandas se presenta un cambio en la posición, la banda a 2105 cm⁻¹ se mueve a 2114 cm⁻¹, mientras que la banda a 2071 cm⁻¹ se mueve a 2037 cm⁻¹; Rose y colaboradores [139] observaron el mismos cambios en la

posición de las bandas y concluyeron que no existe una interacción importante entre las dos especies adsorbidas de CO; estos cambios en la posición también han sido atribuidos al disminución en la cobertura del CO adsorbido [136].

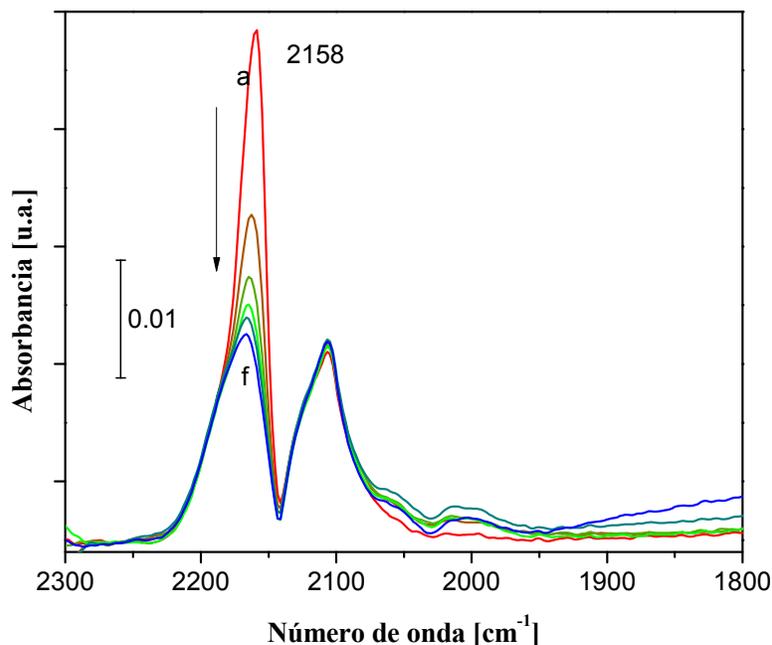


Figura 4.25. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico Ag/TiO₂ tratado térmicamente *in-situ* en H₂ a 550 °C.

El mismo tipo de experimentos se realizó con el catalizador monometálico Ag/TiO₂ reducido *in-situ* en H₂ a 550 °C (Figura 4.25). En el primer espectro, tomado cuando el flujo de CO fue admitido a la celda, se observa la aparición de una banda a 2158 cm⁻¹, la cual disminuye su intensidad muy rápidamente; después de eso solo se observan las bandas debidas al CO gaseoso. Se suponía que la plata metálica no adsorbe el CO o que lo adsorbe muy débilmente, hasta que Müslehiddinoglu y Vannice [49] estudiaron la adsorción de CO sobre una capa fina de Ag, encontrando bandas de IR en el rango de 2060 – 1930 cm⁻¹ adscritas a especies de CO adsorbido de manera lineal o puenteada sobre la plata cuando la adsorción se realizaba a 100 K. Bianchi y colaboradores [48] reportaron la presencia de una banda a 2168 cm⁻¹ cuando se presenta una presión alta de CO sobre una muestra de

Ag/Al₂O₃, esta banda fue adscrita a la adsorción lineal de CO sobre Ag⁺; lo cual podría ser complicado en el catalizador monometálico Ag/TiO₂ de este trabajo debido a que durante la activación toda la plata es reducida (550 °C en H₂/Ar al 5 %), aunque la pequeña intensidad de la banda y su rápida desaparición podría deberse a la reducción de pocos átomos de Ag⁺ con el CO. En la superficie de Ag(111) modificada con cloro ($\theta_{Cl} = 0.12$) una pequeña banda a 2163 cm⁻¹ ha sido adscrita a la adsorción débil de CO sobre Ag⁰ [155], en esta misma referencia se concluye que la adsorción de CO sobre la Ag está ligada a una perturbación química de la superficie de la Ag; esta atribución no es posible en este caso debido a la ausencia de cloro en el catalizador.

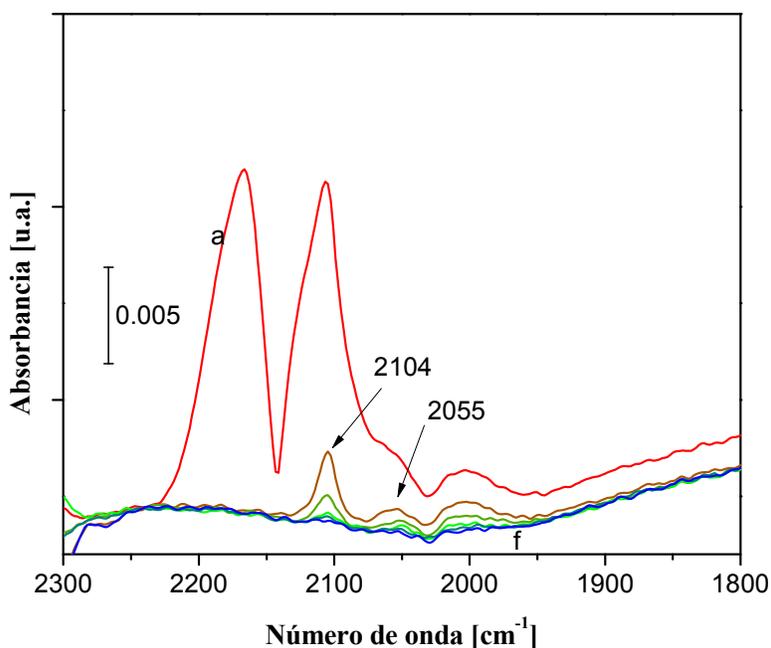


Figura 4.26. Espectro DRIFT: desorción de CO del catalizador monometálico Ag/TiO₂ con He a temperatura ambiente.

En la Figura 4.26 se muestra la desorción de CO con un flujo de He a temperatura ambiente en el catalizador monometálico Ag/TiO₂. Las primeras bandas en desaparecer son las del CO en estado gaseoso, cuando estas son removidas, se pueden observar bandas a 2104, 2055 y 2006 cm⁻¹. Algunas bandas a bajos números de onda han sido observadas por Bianchi y colaboradores [48] (a 2045 y 2000 cm⁻¹) las cuales han sido adscritas a especies

de CO adsorbido de manera lineal y puentado sobre Ag^0 respectivamente. La pequeña intensidad mostrada por estas bandas podría deberse a que solo se adsorbe una muy pequeña cantidad de CO sobre la superficie de la plata, y esto es debido a que se adsorbe en sitios muy específicos; como lo son las esquinas, bordes y/o defectos en la superficie de la partícula [48, 49].

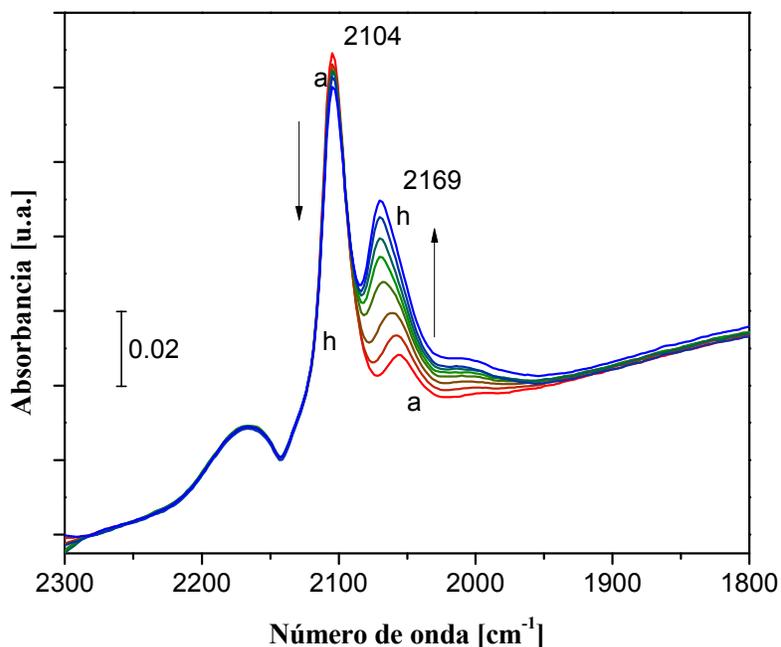


Figura 4.27. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 tratado térmicamente *in-situ* en H_2 a 550 °C.

Para el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 tratado térmicamente *in-situ* a 550 °C en H_2 , los espectros de adsorción de CO a temperatura ambiente se muestran en la Figura 4.27. Los espectros presentan casi el mismo comportamiento que el catalizador monometalico Au/ TiO_2 (Figura 4.22); una banda a 2104 cm^{-1} debido a las especies $\text{Au}^0 - \text{CO}$ que decrece con el tiempo y una segunda banda a 2069 cm^{-1} asignada a la adsorción de CO en sitios de $\text{Au}^{\delta-}$, la cual incrementa con el tiempo; la diferencia con el catalizador monometalico Au/ TiO_2 (Figura 4.22) es que la banda a menores números de onda (2069 cm^{-1}) está presente desde el inicio de la adsorción de CO. También es importante notar la pendiente que se presenta en todos los espectros de la Figura 4.27, esta pendiente, como ya se había

mencionado anteriormente, ha sido asociada a la creación de vacancias de oxígeno en el TiO_2 debido al tratamiento térmico (reducción *in-situ* a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en H_2/Ar al 5 %). Como se mencionó en el apartado 1.6, cuando el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 es sometido a este tratamiento térmico, 90 % de las partículas presentes son bimetalicas, es decir, contienen ambos metales (Au y Ag); por lo que puede ocurrir una transferencia electrónica entre las partículas bimetalicas y el soporte, lo cual podría explicar que la banda a 2069 cm^{-1} se encuentre presente desde el inicio de la adsorción de CO (Figura 4.27).

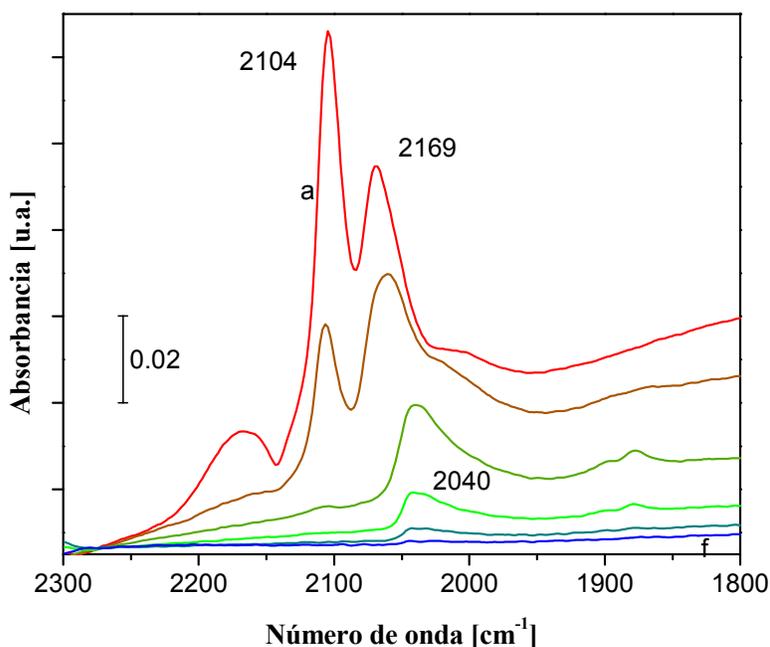


Figura 4.28. Espectro DRIFT: desorción de CO del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 con He a temperatura ambiente.

La desorción de CO con He a temperatura ambiente para el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 se muestra en la Figura 4.28; en la cual se observa que la banda a 2104 cm^{-1} es la primera en desaparecer mientras que la banda a 2069 cm^{-1} toma más tiempo en desaparecer y presenta un desplazamiento en su posición a menores números de onda. Este desplazamiento es la clásica evolución de las bandas de IR de especies de CO adsorbidas en partículas metálicas, debido a la disminución de las interacciones dipolo-dipolo con la disminución en la cobertura de los sitios de adsorción [139]. El mismo comportamiento es

observado cuando la temperatura se aumenta en un flujo de CO (Figura 4.29); a 200 °C la banda asociada con las especies $\text{Au}^0 - \text{CO}$ casi desaparece mientras que la banda debida a las especies $\text{Au}^{\delta-} - \text{CO}$ aún está presente y presenta un cambio en su posición (de 2069 cm^{-1} a 2027 cm^{-1}). En ambos casos (Figuras 4.28 y 4.29) la banda asociada a las especies $\text{Au}^{\delta-} - \text{CO}$ es la última en desaparecer, lo cual indica que estas especies ($\text{Au}^{\delta-} - \text{CO}$) son más estables que las especies $\text{Au}^0 - \text{CO}$.

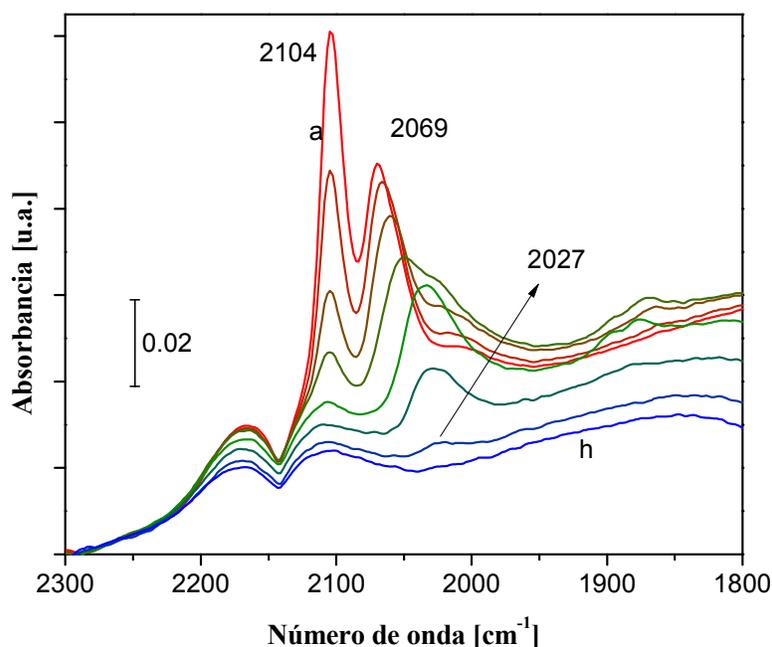


Figura 4.29. Espectro DRIFT: adsorción de CO del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 a diferentes temperaturas: (a) TA, (b) 50, (c) 75, (d) 100, (e) 150, (f) 200, (g) 250 y (h) 300 °C.

En la Figura 4.30 se muestran los espectros de adsorción de CO sobre el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 en las siguientes condiciones: (a) con flujo de CO, flujo de CO + O_2 (flujo de reacción en la oxidación de CO) (b) por 1 minuto (c) por 60 minutos y (d) otra vez bajo flujo de CO después del contacto por 60 minutos con la mezcla de reacción. El espectro (a) muestra las bandas de absorción después de 30 minutos de contacto con CO, donde se observan las bandas de las especies $\text{Au}^0 - \text{CO}$ y $\text{Au}^{\delta-} - \text{CO}$ a 2103 cm^{-1} y 2066 cm^{-1} respectivamente. Después se puso en contacto con la mezcla de reacción (1 % CO / 9

% O₂ / He) y se tomó un espectro (Figura 4.30 b), donde se puede observar que la banda debida a las especies Au^{δ-} – CO casi ha desaparecido y un importante cambio en la pendiente de la línea base (entre espectros a y b, en la Figura 4.30). Como se mencionó anteriormente esta pendiente es debida a la reducción del soporte que rodea a las nanopartículas, lo que crea vacancias de oxígeno; con la adición de O₂ se ocupan estas vacancias de oxígeno o lo que es lo mismo el soporte se reoxida, y como resultado no hay transferencia electrónica entre la nanopartícula bimetalica y el soporte, esta podría ser la razón por la cual desaparecen los sitios de Au^{δ-}. La banda remanente en 2053 cm⁻¹ también ha sido observada cuando pulsos de O₂ han sido introducidos sobre un catalizador de Au/SiO₂ [136]. La banda debida a las especies Au⁰ – CO también presenta un cambio en su posición a mayores números de onda (de 2103 cm⁻¹ a 2113 cm⁻¹), este pequeño cambio ha sido atribuido a la formación de especies Au^{δ+} – CO, el cual ya ha sido previamente reportado en catalizadores de Au/TiO₂ [156] y Au/Al₂O₃ [139]; se ha propuesto que estos sitios Au^{δ+} de adsorción son cationes de Au⁺ en la superficie de las partículas metálicas de oro. Después de 60 min de contacto con la mezcla de reacción (espectro c, Figura 4.30) la banda de las especies de Au^{δ+} – CO no presenta ningún cambio de posición y la banda en 2071 cm⁻¹ debida a las especies Au^{δ-} – CO aún se encuentra presente; la presencia de estas especies (Au^{δ-} – CO) pudiera indicar que estas especies son importantes en la reacción de oxidación de CO, teniendo como función la activación del oxígeno debido a su capacidad de transferir electrones al O₂ [136]. Cuando la mezcla de reacción se detuvo, se fluyó He para limpiar la superficie, después de esto se realizó una nueva adsorción de CO (espectro d, Figura 4.30), la banda principal aparece con un cambio a su posición original de 2108 cm⁻¹ que corresponde a las especies Au⁰ – CO; la banda debida a las especies Au^{δ-} – CO se presenta a 2053 cm⁻¹ lo cual es a menores números de onda que en el espectro (a) (2066 cm⁻¹), este cambio podría deberse a la disminución en la cobertura de CO en los sitios Au^{δ-} como ya se ha mencionado anteriormente y que también se observa en la Figura 4.28. Esta banda ha sido asociada a las especies Au^{δ-} – CO debida a la interacción de las nanopartículas de oro con las vacancias de oxígeno, pero después de la admisión de oxígeno en la mezcla de reacción estas vacancias han desaparecido; por lo que la presencia de esta banda podría atribuirse a la interacción entre el Au y Ag en la nanopartícula bimetalica.

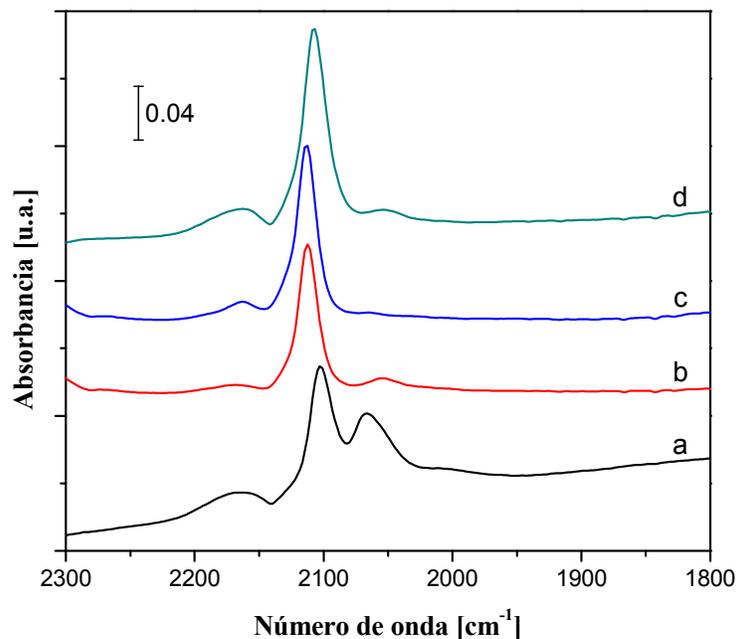


Figura 4.30. Espectros DRIFTS: adsorción de CO del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 a diferentes condiciones: (a) con flujo de CO; flujo de CO + O₂ (flujo de reacción en la oxidación de CO), (b) por 1 minuto, (c) por 60 minutos y (d) otra vez bajo flujo de CO después del contacto por 60 minutos con la mezcla de reacción.

El catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 también fue tratado térmicamente *in-situ* a diferentes temperaturas (350, 450, 550 y 650 °C) con un flujo de H₂/Ar al 5 %. En la Figura 4.31 se muestran los espectros de los catalizadores bimetalicos activados a las temperaturas antes mencionadas y el catalizador monometalico Au/TiO₂ activado a 550 °C, después de unos segundos de la admisión del CO a la celda (línea continua) y después de 80 minutos de flujo de CO (línea punteada). Se observa que la posición de la banda más intensa se encuentra en la misma posición para todos los espectros (alrededor de 2105 cm⁻¹) y que está asociada a las especies Au⁰ - CO. La intensidad de esta banda ($\approx 2105 \text{ cm}^{-1}$) decrece cuando la temperatura de activación aumenta, es decir que menos CO se encuentra adsorbido sobre las nanopartículas; esto puede ser debido a que cuando el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 es tratado a altas temperaturas las partículas se vuelven más bimetalicas, mostrado por los resultados de micro-EDS, Tabla 4.3; así mismo muestran que existe una migración de la plata hacia la superficie de las nanopartículas, como lo muestran

los resultados de UV-Visible (Figuras 4.14 y 4.16) y los resultados de XPS (Tabla 4.2), además de que el tamaño de partícula aumenta, como se observa en la Tabla 4.3; en todos los casos antes mencionados como resultado los sitios de adsorción de CO decrecen. En el espectro del catalizador monometálico Au/TiO₂ (espectro a línea continua, Figura 4.31) no existe otra banda presente, mientras que para el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 tratado a varias temperaturas se observa una segunda banda alrededor de 2055 cm⁻¹ (asociada a especies Au^{δ-} – CO). Cuando el catalizador bimetalico es tratado a bajas temperaturas (350 y 450 °C) la banda mencionada presenta una muy baja intensidad (línea continua en los espectros b y c de la Figura 4.31), este mismo comportamiento se observa en el catalizador activado a la mayor temperatura de activación (650 °C, espectro c línea continua); y solamente es más clara la banda cuando el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 fue activado a 550 °C.

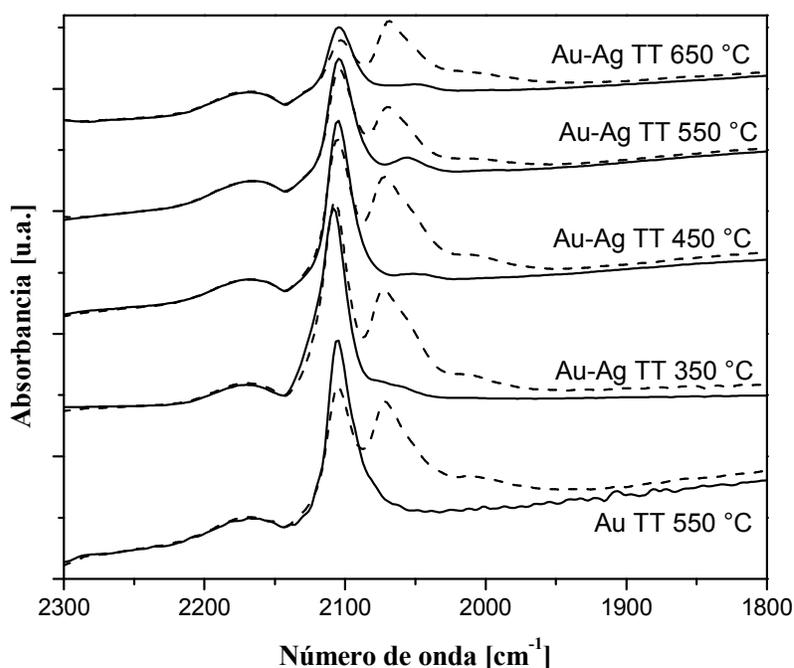


Figura 4.31. Espectros DRIFTS: adsorción de CO del catalizador monometálico Au/TiO₂ activado a 550 °C y del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 activado a diferentes temperaturas en H₂ (350, 450, 550 y 650 °C); después de poco tiempo de la entrada de CO (línea continua) y después de 80 minutos de contacto con CO (línea punteada).

Los espectros para los mismos catalizadores (Au/TiO₂ y Au-Ag 1:0.76 tratados térmicamente *in-situ* a diferentes temperaturas) con un tiempo de contacto con CO de 80 minutos se muestran en la Figura 4.31 con una línea punteada. La banda debida a las especies Au⁰ – CO (2106 cm⁻¹) se encuentra presente para todos los catalizadores, con igual o menor intensidad si es comparada con la línea continua; la menor intensidad la presenta el catalizador bimetálico activado a 650 °C, indicando que existen menos sitios donde el CO pueda adsorberse en el oro debido a que a altas temperaturas de activación los átomos de Ag migran hacia la superficie bloqueando los sitios de adsorción de CO sobre el oro. También debe recordarse que a mayores tamaños de partículas la cantidad de sitios de adsorción para el CO disminuye. Una segunda banda bien definida alrededor de 2070 cm⁻¹ también se presenta para todas los catalizadores, la cual ha sido asignada a las especies de Au^{δ-} – CO.

4.8. Discusión.

4.8.1. Estado de Oxidación del Au y Ag en las Muestras Secas.

De acuerdo a los resultados presentados por XANES (Figura 4.6), TPR (Figura 4.12) y UV-Visible con tratamiento térmico *in-situ* (Figura 4.16) el oro en los catalizadores monometálicos Au/TiO₂ secados a 80 °C se encuentra principalmente presente de la forma oxidada Au⁺³, lo cual concuerda con otros estudios [23, 37]; esto también es cierto para el oro en los catalizadores bimetálicos Au-Ag como lo muestran los resultados de XANES (Figura 4.7), TPR (Figura 4.12), XPS (Tabla 4.2) y UV-Visible con tratamiento térmico *in-situ* (Figura 4.17). En contraste, la plata en el catalizador monometálico Ag/TiO₂ secado a 80 °C se encuentra reducida como lo muestran los resultados de XANES (Figura 4.9), TPR (Figura 4.12) y UV-Visible con tratamiento térmico *in-situ* (Figura 4.15 y 4.18); mientras que en el catalizador bimetálico Au-Ag la plata aún se encuentra oxidada y en la forma de AgCl, como ya se ha mencionado anteriormente y lo muestran los resultados de XANES (Figura 4.10) y UV-Visible (Figura 4.18). La razón de estos diferentes estados de oxidación de la plata puede ser debido a que el AgCl en el Au-Ag/TiO₂ es menos reducible que el AgOH en Ag/TiO₂, lo cual se puede confirmar por UV-Visible con tratamiento

térmico *in-situ*, comparando las temperaturas de formación de la banda de RPS entre el Ag/TiO₂ (Figura 4.17) y Ag/TiO₂+Cl (Figura 4.19). Por otra parte, es posible que la fracción de la plata que no se depositó y que se lixivió durante las etapas de lavado después del depósito de oro por DPU sea parte del precipitado de AgCl que no interactuó con el soporte, lo cual conlleva a que exista una menor cantidad de plata depositada en los catalizadores bimetalicos Au-Ag que en el catalizador monometálico Ag/TiO₂ (Tabla 4.1).

4.8.2. Reducibilidad del Au y Ag.

La temperatura final de reducción del oro en el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 es alrededor de 150 °C de acuerdo a XANES (Figura 4.7), TPR (Figura 4.12) y UV-Visible con tratamiento térmico *in-situ* (Figura 4.17); mientras que en el catalizador monometálico la reducción total del oro se presenta a mayores temperaturas (≈ 165 °C) como lo muestran los resultados de XANES (Figura 4.6), TPR (Figura 4.12) y UV-Visible con tratamiento térmico *in-situ* (Figura 4.16). De acuerdo con la Figura 4.8, la reducción del oro ocurre en dos etapas; la primera una reducción rápida de la mayoría del oro y la segunda una reducción lenta del oro oxidado remanente; este proceso de reducción se realiza a menores temperaturas en el caso de los catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂. La diferencia en la reducibilidad del oro podría resultar de la interacción entre las especies de oro y plata.

En contraste, la reducibilidad de la plata es retrasada en el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 (reducción total a 150 °C de acuerdo a los resultados de XANES, Figura 4.6) comparada con el catalizador monometálico Ag/TiO₂, donde la plata se encuentra reducida después del secado a 80 °C en vacío (XANES (Figura 4.9) y TPR (Figura 4.12)). Como se ha mencionado anteriormente, la razón de esta diferencia de reducibilidad puede ser que las especies de la plata en el soporte sean diferentes en ambas muestras, AgCl en el catalizador bimetalico Au-Ag y AgOH en el monometálico Ag/TiO₂; y entre estas dos especies las temperaturas de reducción varían como se observa en los espectros de UV-Visible con tratamiento térmico *in-situ* (Figura 4.15 y 4.19) donde se observa que la temperatura de reducción para la muestra Ag/TiO₂+Cl es a mayores temperaturas (75 °C) comparada con la del catalizador monometálico Ag/TiO₂. Como la reducción del oro ocurre a más bajas temperaturas que la de la plata, de acuerdo a los resultados de XANES, los termogramas de TPR de los catalizadores bimetalicos Au-Ag pueden ser interpretados como la combinación

de la reducción de los precursores de ambos metales, oro primero, al principio del pico de reducción y después la plata, en la parte final del pico de reducción.

4.8.3. Evolución de las Partículas Metálicas en los Catalizadores Reducidos.

La reducción del oro y la plata se presenta a temperaturas cercanas a 150 °C en hidrógeno y cuando se aplica un tratamiento a mas altas temperaturas, entre 350 y 650 °C, el tamaño promedio de las nanopartículas se incrementa; mientras tanto, las partículas se vuelven más bimetalicas (Tabla 4.3). Después de la activación a 350 °C, los resultados de micro-EDS muestran que solo el 75% de las partículas son bimetalicas. Esto es debido probablemente a que los dos metales fueron depositados de manera secuencial en el soporte (primero la plata y después el oro) y que no interactúan entre ellos hasta que los átomos de ambos oro y plata o los átomos de oro o los átomos de plata comienzan a tener movilidad cuando la temperatura de activación es suficientemente alta. Como la plata y el oro son miscibles en todas proporciones, la movilidad favorece la formación de partículas bimetalicas. El hecho de que el tamaño promedio de las nanopartículas se incremente y que las nanopartículas se vuelvan más bimetalicas a medida que se aumenta la temperatura de activación (Tabla 4.3) está en concordancia con esta interpretación. Esta reportado que las nanopartículas de oro en Au/TiO₂ preparadas por DPU cambian muy poco su tamaño promedio cuando son reducidas en H₂ entre 300 y 500 °C, los cuales van de 1.7 a 2.1 nm [157]; por lo que se puede proponer que el incremento del tamaño observado en el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 es debido a la movilidad de la plata lo que conlleva a partículas más grandes, pero al mismo tiempo más homogéneas en composición, como se observa con micro-EDS (Tabla 4.3).

Los espectros de UV-Visible del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 (Figura 4.14) cambian ligeramente de posición a medida que la temperatura de activación aumenta (tratamiento térmico *ex-situ*); el máximo de la banda de RPS cambia de 555 a 540 nm, y la anchura de la banda se vuelve más estrecha a medida que la temperatura de activación aumenta, lo cual también podría indicar la formación de partículas más homogéneas. Sin embargo esto también podría indicar el enriquecimiento de la superficie de las nanopartículas con plata cuando la temperatura de activación aumenta, lo cual también se observa en los espectros de UV-Visible con tratamiento térmico *in-situ* para el catalizador

bimetálico Au-Ag 1:0.76 (Figura 4.17), donde se observa un desplazamiento similar en el máximo de la banda de RPS a medida que se aumenta la temperatura, de 530 a 514 nm. Por último este enriquecimiento de plata en la superficie de las partículas es reforzado por los resultados de XPS, mostrados en la Tabla 4.2, los cuales indican que a medida que se aumenta la temperatura de activación la relación atómica de Au/Ag disminuye, es decir, la cantidad de átomos de Ag en la superficie de las nanopartículas aumentan. Otro factor importante que sucede al aumentar la temperatura de activación es la eliminación de cloruros (Tabla 4.2), recordemos que los cloruros están unidos a la plata formando AgCl, por lo tanto a medida que se van eliminando los cloruros se podría favorecer la migración de la plata a la superficie de la partícula. Wang y colaboradores [87] estudiaron por UV-Visible a un catalizador de Au-Ag/MCM41 concluyendo que el cambio a menores longitudes de onda de la banda de RPS con mayores temperaturas de reducción implica cambios en la superficie de las partículas, lo que confirman con resultados de XPS que demuestran el enriquecimiento de la superficie con plata. El cambio en la posición del máximo de la banda de RPS de igual manera podría estar relacionado con el cambio en el tamaño de partícula [131], que ocurre cuando la temperatura de activación aumenta (Tabla 4.3).

4.8.4. Propiedades Catalíticas de los Catalizadores Bimetálicos Au-Ag Activados a Varias Temperaturas.

La temperatura de activación tiene una importante consecuencia en la actividad catalítica, debido a que la conversión de CO alimentado aumenta cuando la temperatura de activación aumenta (Figura 4.2), pero llega a un máximo con una temperatura de activación de 550 °C. Este óptimo podría resultar del hecho de que a medida que la temperatura de activación aumenta, por una parte, las partículas se vuelven más bimetálicas y más homogéneas en composición, de acuerdo a los resultados de micro-EDS (Tabla 4.3), lo cual es favorable para la actividad catalítica (efecto sinérgico); pero por otra parte, el tamaño de las partículas aumenta (Tabla 4.3), lo cual es perjudicial para la actividad. La disminución de los sitios de adsorción debido al incremento del tamaño de la partícula se observa en la Figura 4.31 (línea continua), donde se observa que la intensidad de la banda correspondiente a las especies Au⁰ – CO disminuye a medida que se aumenta la temperatura de activación.

Otro factor a tomar en cuenta cuando se aumenta la temperatura de activación es la eliminación de cloruros, por lo que se puede proponer que la eliminación gradual de cloruros con la temperatura tiene un efecto positivo en la actividad catalítica. La mayor actividad presentada cuando el catalizador Au-Ag es activado a 550 °C puede resultar de un compromiso entre el tamaño y la composición de las partículas.

Wang y colaboradores [88] han reportado previamente que los catalizadores Au-Ag/MCM-41 reducidos entre 550 y 600 °C presentan una alta actividad en la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente. Ellos también proveen evidencia de un efecto sinérgico entre el oro y la plata en catalizadores soportados en soportes no reducibles tales como MCM-41, SiO₂ y Al₂O₃ [87-90]. Ellos proponen que la Ag tiene un papel importante en la activación del oxígeno y que el tamaño de partícula no es un factor crítico, como lo es en el caso de los catalizadores de oro monometálico. En un estudio detallado de la adsorción de oxígeno en partículas de una aleación de Au-Ag con un tamaño de 100 nm soportadas en alumina, Kondarides y Verykios [158] encontraron que la adsorción molecular de oxígeno en la Ag se ve favorecida por la presencia de Au. Wang y colaboradores [88] proponen que el oxígeno puede ser adsorbido y activado en los sitios de Ag en la superficie de la partícula bimetalica Au-Ag, mientras que el CO se adsorbe sobre el Au. Cabe hacer notar que ya se había demostrado anteriormente que la adsorción de CO sobre Au⁰ solo ocurre en sitios de baja coordinación [23]. Wang y colaboradores [88] también proponen que el oxígeno molecular puede ser más fácilmente activado por una aleación Au-Ag que sobre una superficie de Ag. Por otra parte sus cálculos DFT muestran que en la oxidación de CO, la transferencia de electrones de la Ag al orbital de anti-enlace de la molécula de O₂ debilita el enlace O–O, lo que favorece la activación del oxígeno. Con un CO adsorbido en un nuevo sitio activo vecino, el oxígeno puede reaccionar fácilmente, lo que explicaría el efecto sinérgico entre el oro y la plata.

4.8.5. Evolución de las Propiedades Catalíticas con la Relación Au/Ag Después de la Activación a 550 °C.

Sin importar cual sea la relación atómica de Au/Ag, el tamaño promedio de las partículas es constante (3.7 - 3.9 nm) y es casi el mismo que el de las partículas en el catalizador monometálico de oro (4.1 nm), pero es más pequeño que el tamaño promedio de las

partículas de plata en el catalizador Ag/TiO₂ (9 nm) (Tabla 4.4). Esto sugiere que el tamaño promedio de las partículas en los catalizadores bimetalicos está regido por la presencia del oro, lo cual también apoya la existencia de las interacciones Au-Ag.

Los espectros de UV-Visible de los catalizadores bimetalicos Au-Ag tratados térmicamente *ex-situ* a 550 °C en H₂ (Figura 4.13) muestran que el máximo de la banda de RPS presenta un cambio hacia menores longitudes de onda y que el ancho de banda incrementa, a medida que la proporción de la plata en los catalizadores bimetalicos aumenta. En el caso del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.9 se puede observar claramente la presencia de un hombro a 480 nm el cual puede ser atribuido a la presencia de partículas monometalicas de plata o partículas bimetalicas con una mayor proporción de plata. Ya que se sabe por los resultados de micro-EDS (Tabla 4.3) que el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 contiene una proporción baja de partículas bimetalicas con relación Au/Ag cercana a la real, obtenida del análisis químico; se puede asumir que en el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.9, esta proporción es aún menor y que la proporción de partículas monometalicas de Ag es mayor. Por lo tanto el cambio en el máximo de la posición de la banda de RPS y el ensanchamiento de la banda podría ser debido al incremento en la cantidad de partículas monometalicas de Ag o a un incremento en la falta de homogeneidad en la composición atómica Au/Ag en las partículas a medida que la proporción de plata aumenta.

Los espectros DRIFT muestran que las especies de Au^{δ-} – CO presentes en el catalizador monometalico Au/TiO₂ evolucionan durante el tiempo de contacto con un flujo de CO y son formadas debido a la interacción entre la nanopartícula de oro y las vacancias de oxígeno creadas durante el tratamiento térmico (Figura 4.22). En el caso del catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76 estas especies (Au^{δ-} – CO, banda a 2055 cm⁻¹) están presentes desde el inicio del contacto con CO (Figura 4.31, línea continua) y son más intensas cuando el catalizador es activado a 550 °C. Esta es la temperatura óptima de activación para la reacción de oxidación de CO y los resultados de micro-EDS muestran que a esta misma temperatura el 90 % de las partículas analizadas contienen ambos metales, lo que indica la formación de partículas bimetalicas mejor aleadas. La interacción entre Au y Ag en estas nanopartículas pueden producir una transferencia electrónica y como resultado la aparición de sitios de adsorción Au^{δ-} – CO. En condiciones de reacción (Figura 4.30) las especies de

$\text{Au}^{\delta-}$ – CO están aún presentes, las cuales podrían ser importantes para la activación del oxígeno.

4.8.6. Evolución de las Propiedades Catalíticas con la Relación Au/Ag para los Catalizadores Activados a 550 °C.

Es interesante hacer notar que en el rango de temperaturas a los cuales el catalizador monometálico Ag/TiO₂ es completamente inactivo (<60 °C), los catalizadores bimetalicos Au-Ag son más activos que el catalizador monometálico Au/TiO₂ (Figura 4.1), excepto por el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.15, que presenta una actividad parecida a la del catalizador monometálico de oro. Esto es una evidencia clara del efecto sinérgico entre el oro y la plata; aunque los catalizadores con mayor cantidad de plata presentan conversiones parecidas, el catalizador Au-Ag 1:0.37 es el más activo. (Figura 4.1). Este resultado concuerda con los resultados obtenidos por Wang y colaboradores en [88], quienes muestran que en una serie de catalizadores Au-Ag/MCM-41, preparados con coloides previamente formados, el catalizador Au-Ag 3:1 (equivalente a 1:0.33) obtiene la mayor actividad en la reacción de oxidación de CO; sin embargo esto difiere con lo publicado por el mismo grupo en otro estudio sobre la oxidación de CO con catalizadores Au-Ag/SiO₂ (también preparados por método coloidal) [159], en el cual muestran que el catalizador Au-Ag 1:1 es el más activo.

Además del efecto sinérgico creado por la adición de plata al oro y la formación de las partículas bimetalicas, los catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂ presentan una mejor estabilidad que los catalizadores de oro monometálico en la reacción de oxidación de CO (Figura 4.3). La misma observación fue hecha por Wang y colaboradores en el caso de catalizadores Au-Ag/MCM-41 [88-90]. Por lo que parece que la estabilidad de los catalizadores bimetalicos Au-Ag es independiente de la naturaleza del soporte. El incremento en la actividad que se presenta en las primeras 2-3 horas de la prueba de estabilidad (Figura 4.3), lo cual no se observa en el catalizador monometálico de oro, puede ser explicado por una restructuración de las partículas y por el enriquecimiento de la superficie por uno de los metales en presencia de mezcla de reacción. Comparando los espectros de adsorción de CO en el catalizador bimetalico Au-Ag 1:0.76, (a) adsorción de CO después de la activación y (d) adsorción de CO después de haber estado en contacto

con la mezcla de reacción por 1 hora (Figura 4.30), se observa que la intensidad del banda debida a las especies $\text{Au}^0 - \text{CO}$ presenta un incremento, lo que significa mayor CO adsorbido y por ende una mayor cantidad de sitios de baja coordinación en el Au^0 ; la banda debida a los sitios $\text{Au}^{\delta-} - \text{CO}$ presenta una importante disminución en su intensidad, pero aún están presentes los sitios. Recordemos que estos sitios en el espectro (a) (Figura 4.30) están relacionados con la interacción de las nanopartículas de oro con las vacancias de oxígeno presentes en el soporte (debidas a la reducción a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y observables en la pendiente de ese mismo espectro); en el espectro (d) la pendiente ha desaparecido, es decir, no existen más las vacancias de oxígeno y la presencia de la banda de las especies $\text{Au}^{\delta-} - \text{CO}$ en este espectro podría deberse, como ya se ha mencionado, a la interacción del oro y la plata; estos sitios e interacciones han sido propuestos como sitios de activación del oxígeno [87-90, 136, 158]. Por lo que la mayor cantidad de sitios para la adsorción de CO y la presencia de sitios para la activación del oxígeno podrían ser los responsables del aumento en la actividad en las primeras horas de la prueba de estabilidad.

En línea con lo anterior, también se ha demostrado que sistemas bimetálicos basados en oro tales como Au-Ag [88], Au-Pd [160] y Au-Pt [161] la composición de la superficie y la estructura de la partícula cambian con la temperatura; la reacción de oxidación de CO es una reacción altamente exotérmica, lo cual produce un incremento en la temperatura en las partículas y por ende una restructuración en ellas. También se debe hacer notar que la actividad catalítica de nuestros catalizadores bimetálicos Au-Ag/ TiO_2 medida a $30\text{ }^\circ\text{C}$ (Tabla 4.5) es muy cercana a la que presentan los catalizadores Au-Ag/MCM-41 y Au-Ag/ SiO_2 para temperaturas de reacción y tamaños de partícula similares [90]. En contraste con el caso de la oxidación de CO sobre catalizadores monometálicos de oro, el uso de soportes reducibles como la titania no conlleva a catalizadores Au-Ag más activos que aquellos depositados sobre soportes no reducibles como la silica. Esto es una buena indicación que en el caso de los catalizadores bimetálicos Au-Ag, la reacción se lleva a cabo en las partículas metálicas, y ello porque el oxígeno es activado en los átomos de los sitios $\text{Au}^{\delta-}$ y/o en los átomos de plata en la superficie de las nanopartículas, la participación del soporte en el mecanismo de reacción es o podría ser casi nulo.

Tabla 4.5. Comparación de actividades catalíticas en la reacción de oxidación de CO de los catalizadores Au-Ag/TiO₂ con los reportados en la literatura.

Catalizador	T (°C)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Tiempo de contacto (g_{cat}mol_{CO}⁻¹)	Actividad catalítica (mol mol_{Au}⁻¹ s⁻¹)	Fuente
Au-Ag 1:0.15	30	--	16	0.070	este trabajo
Au-Ag 1:0.37	30	3.8	16	0.086	este trabajo
Au-Ag 1:0.66	30	3.7	16	0.076	este trabajo
Au-Ag 1:0.76	30	3.9	16	0.079	este trabajo
Au-Ag 1:0.90	30	3.8	16	0.069	este trabajo
Au-Ag/MCM-41 1:0.13	30	4.1	23.4	0.060	[162]
Au-Ag/SiO ₂ 1:0.31	20	3.3	2.2	0.050	[90]
Au-Ag/SiO ₂ 1:0.52	20	3.4	2.2	0.028	[90]

Conclusiones

Sistema Au-Cu.

El depósito-precipitación secuencial con urea del cobre seguido por el oro sobre titanía es un método eficiente para preparar catalizadores bimetálicos Au-Cu, debido a que:

- i. Se logra el depósito del oro preferencialmente sobre un hidróxido de cobre.
- ii. La mayor cantidad de oro y cobre presente en la solución precursora se deposita sobre el soporte.
- iii. Las partículas metálicas formadas son menores a 3 nm: Au⁰ en interacción con CuO_x soportado sobre titanía después de calcinación y partículas bimetálicas Au-Cu después de reducción con H₂ (Esquema 1).

En la reacción de oxidación total de propeno, el tipo de atmósfera utilizada para la activación del catalizador (reductora u oxidante) no tiene una repercusión importante en el desempeño catalítico del catalizador. Mientras que los catalizadores monometálicos son menos activos (Au/TiO₂ < Cu/TiO₂) y no alcanzan el 100 % de conversión, los catalizadores bimetálicos presentan una mejor actividad catalítica desde temperaturas inferiores y con ellos si se obtiene el 100 % de conversión. Se puede proponer que existe un efecto sinérgico entre el Au y Cu en esta reacción, posiblemente debido a la formación de un sistema Au/CuO_x por la atmósfera oxidante presente en la mezcla de reacción.

En la reacción de oxidación de CO, el sistema Au⁰-Cu⁰ en forma de aleación es menos activo que el catalizador monometálico Au/TiO₂, probablemente debido a la presencia o enriquecimiento de átomos de Cu en la superficie de la partícula. En contraste, los catalizadores Au-Cu calcinados tienen una mayor actividad y estabilidad en la reacción de oxidación de CO, siendo más activos que el catalizador monometálico Au/TiO₂ calcinado, probablemente debido a que las partículas de Au⁰ están en interacción directa con el CuO, el cual se comporta como un mejor soporte para la activación del O₂. También se puede

mencionar que existe un efecto sinérgico entre el Au⁰ y CuO, ya que los catalizadores bimetalicos Au-Cu son más activos que el catalizador monometálicos de Au a temperaturas a las que el catalizador monometálico de Cu es completamente inactivo (<75 °C).

Sistema Au-Ag.

Se desarrolló un nuevo método de preparación para catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂ basado en un método de depósito-precipitación secuencial, en el que primero se deposita la Ag y después el Au, el cual da como resultado nanopartículas del orden de 4 nm. Los resultados de reducibilidad de los precursores metálicos en las muestras secas, el tamaño de partícula, y la actividad catalítica dieron evidencias indirectas de la interacción entre Au y Ag en los catalizadores bimetalicos reducidos Au-Ag/TiO₂, lo cual fue confirmado por análisis micro-EDS realizado a partículas individuales.

En la reacción de oxidación total de propeno cuando los catalizadores son activados en H₂ a 550 °C, el catalizador monometálico de Ag presenta actividad desde bajas temperaturas, pero no alcanza el 100 % de conversión, mientras que el catalizador monometálico de Au es menos activo a bajas temperaturas, pero sí alcanza el 100 % de conversión. Los catalizadores bimetalicos Au-Ag presentan una disminución en su temperatura de encendido comparado con el catalizador monometálico de Au, sin embargo ésta es ligeramente mayor a la que presenta el catalizador monometálico de Ag. Para esta reacción no existe un efecto sinérgico entre el Au y Ag.

En la reacción de oxidación de CO, los catalizadores bimetalicos Au-Ag/TiO₂ activados en H₂ a 550 °C presentan una mayor actividad en la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente y una mayor estabilidad que el catalizador monometálico Au/TiO₂ con partículas del mismo tamaño (4 nm); el catalizador monometálico Ag/TiO₂ es completamente inactivo en la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente. Estos resultados confirman que existe un efecto sinérgico entre el oro y la plata; además, la

actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos Au-Ag/TiO₂ es comparable con las obtenidas por catalizadores bimetálicos Au-Ag sobre soportes no-reducibles, lo que indica que el soporte no está involucrado en la reacción de oxidación de CO, como en el caso de los catalizadores monometálicos de oro y que el oxígeno molecular puede ser activado en los átomos de plata.

Por otra parte, a medida que la temperatura de activación en H₂ aumenta, varios fenómenos se producen en los catalizadores bimetálicos Au-Ag:

- Se eliminan los cloruros remanentes en el catalizador, presentes en forma de un compuesto de plata (AgCl) formado durante el método de preparación.
- La relación atómica Au/Ag en la superficie del catalizador disminuye, lo que indica que la cantidad de átomos de plata en la superficie del catalizador aumenta.
- El tamaño de las nanopartículas aumenta.
- La relación atómica Au/Ag en las nanopartículas se vuelve más cercano al valor obtenido por análisis químico másico, lo que indica la formación de partículas mejor aleadas.

Debido a que algunos de estos fenómenos pueden tener efectos positivos sobre la actividad catalítica (eliminación de cloruros, partículas mejor aleadas) y otros efectos negativos (incremento en el tamaño de partícula, exceso de átomos de Ag en la superficie) la temperatura de activación óptima (550 °C) debe provenir de un compromiso entre todos ellos, lo que genera que a dicha temperatura exista una relación adecuada entre el tamaño, el arreglo atómico y la composición de las partículas Au-Ag.

Bibliografía.

- [1] 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.
- [2] 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.*, 2 (1987) 405-408.
- [3] G.C. Bond, Gold: a relatively new catalyst, *Catal. Today*, 72 (2002) 5-9.
- [4] F. Moreau, G.C. Bond, Influence of the surface area of the support on the activity of gold catalysts for CO oxidation, *Catal. Today*, 122 (2007) 215-221.
- [5] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, 1st edition ed., Imperial College Press, London, 2006.
- [6] B. Roldan-Cuenya, Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 3127-3150.
- [7] A. Ueda, M. Haruta, Nitric Oxide Reduction with Hydrogen, Carbon Monoxide and Hydrocarbons over Gold Catalysts, *Gold Bull*, (1999) 3-11.
- [8] L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, A.M. Venezia, D. Andreeva, Gold catalysts supported on CeO₂ and CeO₂-Al₂O₃ for NO_x reduction by CO, *Appl. Catal. B*, 65 (2006) 101-109.
- [9] M.A. Debeila, N.J. Coville, M.S. Scurrall, G.R. Hearne, DRIFTS studies of the interaction of nitric oxide and carbon monoxide on Au-TiO₂, *Catal. Today*, 72 (2002) 79-87.
- [10] A. Ueda, M. Haruta, Reduction of nitrogen monoxide with propene over Au/Al₂O₃ mixed mechanically with Mn₂O₃, *Appl. Catal. B*, 18 (1998) 115-121.
- [11] B.S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura, M. Haruta, Synthesis and characterization of Ti-MCM-41 and vapor-phase epoxidation of propylene using H₂ and O₂ over Au/Ti-MCM-41, *Appl. Catal. A*, 215 (2001) 137-148.
- [12] Z. Hao, D. Cheng, Y. Guo, Y. Liang, Supported gold catalysts used for ozone decomposition and simultaneous elimination of ozone and carbon monoxide at ambient temperature, *Appl. Catal. B*, 33 (2001) 217-222.
- [13] G.K. Bethke, H.H. Kung, Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Au/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A*, 194-195 (2000) 43-53.
- [14] 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.*, 75 (1998) 385.
- [15] A.G. Gluhoi, S.D. Lin, B.E. Nieuwenhuys, The beneficial effect of the addition of base metal oxides to gold catalysts on reactions relevant to air pollution abatement, *Catal. Today*, 90 (2004) 175-181.
- [16] D. Syomin, B.E. Koel, Probing the reactivity of C₆-hydrocarbons on Au surfaces: cyclohexane, cyclohexyl and cyclohexene on Au(111), *Surf. Sci.*, 498 (2002) 61-73.
- [17] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over Au/ α -Fe₂O₃, *J. Catal.*, 158 (1996) 354-355.
- [18] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, Low-temperature water-gas shift reaction on Au/ α -Fe₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. A*, 134 (1996) 275-283.

- [19] J. Gong, C.B. Mullins, Surface Science Investigations of oxidative chemistry on gold, *Acc. Chem. Res.*, 42 (2009) 1063-1073.
- [20] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 41 (1999) 319-388.
- [21] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, Au/Rutile: Effect of support dimensions on the gold crystallite size and the catalytic activity for CO oxidation, *J. Phys Chem. C*, 111 (2007) 15210-15216.
- [22] M. Haruta, When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles, *Chem. Record*, 3 (2003) 75-87.
- [23] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, *J. Catal.*, 222 (2004) 357-367.
- [24] M. Haruta, Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides, *CATTECH*, 6 (2002) 102-115.
- [25] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J.K. Noskov, Making gold less noble, *Catal. Lett.*, 64 (2000) 101-106.
- [26] M. Haruta, M. Daté, Advances in the catalysis of Au nanoparticles., *Appl. Catal. A*, 222 (2001) 427-437.
- [27] P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, Activity and deactivation of Au/TiO₂ catalyst in CO oxidation, *J. Mol. Catal. A*, 213 (2004) 235-240.
- [28] D. Andreeva, Low temperature water gas shift over gold catalysts, *Gold Bull.*, 35 (2002) 82.
- [29] F. Yang, M.S. Chen, D.W. Goodman, Sintering of Au particles supported on TiO₂ (110) during CO oxidation, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 254-260.
- [30] D.E. Starr, S.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund, Gold supported on oxide surfaces: environmental effects as studied by STM, *Top. Catal.*, 36 (2005) 33-41.
- [31] M.C. Raphulu, J. McPherson, E. van-der-Lingen, J.A. Anderson, M.S. Scurrall, Investigation of the active site and the mode of Au/TiO₂ catalyst deactivation using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), *Gold Bull.*, 43 (2010) 334-344.
- [32] Y. Hao, M. Milhaylov, E. Ivanova, K. Hadjivanov, H. Knözinger, B.C. Gates, CO oxidation catalyzed by gold supported on MgO: Spectroscopic identification of carbonate-like species bonded to gold during catalyst deactivation, *J. Catal.*, 261 (2009) 137-149.
- [33] Z. Zheng, J. Teo, X. Chen, H. Liu, Y. Yuan, R.R. Waclawik, Z. Zhong, H. Zhu, Correlation of the Catalytic Activity for Oxidation Taking Plane on Various TiO₂ Surfaces OH Groups and Surface Oxygen Vacancies, *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 1202-1211.
- [34] C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.D. Kung, H.H. Kung, On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/Al₂O₃, *Appl. Catal. A*, 243 (2003) 15-24.
- [35] http://www.premchemltd.com/runtime/uploads/Files/Premier_Chemicals_NanAucat_Gold_Catalyst_Brochure.pdf, in.
- [36] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634-7642.

- [37] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during preparation by deposition-precipitation with NaOH and with urea and by cation adsorption, *Appl. Catal. A*, 291 (2005) 62-72.
- [38] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, Au/Rutile catalysts: Effect of the activation air flux on the catalytic activity of CO oxidation and the gold crystallite size, *J. Phys Chem. C*, 112 (2008) 12463-12467.
- [39] R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, V.A. Basiuk, J.M. Saniger, New Preparation Method of Gold Nanoparticles on SiO₂, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 8559-8565.
- [40] X. Bokhimi, R. Zanella, Crystallite Size and Morphology of the phases in Au/TiO₂ and Au/Ce-TiO₂ catalysts, *J. Phys Chem. C*, 111 (2007) 2525-2532.
- [41] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-Temperature oxidation of CO, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91 (1995) 227-235.
- [42] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, Preparation of catalyst V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72 (1991) 695-704.
- [43] W.H.R. Shaw, J.J. Bordeaux, The decomposition of urea in aqueous media, *JACS*, 77 (1955) 4729.
- [44] R. Zanella, C. Louis, Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples., *Catal. Today*, 107-108 (2005) 768-777.
- [45] L. Guzzi, G. Lu, Z. Zsoldos, Bimetallic catalysts: structure and reactivity, *Catal. Today*, 17 (1993) 459.
- [46] T.C.R. Rocha, A. Oestereich, D.V. Demidov, M. Hävecker, S. Zafeiratos, G. Weinberg, V.I. Bukhtiyarov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, The silver-oxygen system in catalysis: new insights by near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 4554 - 4564.
- [47] M.O. Ozbeck, I. Onal, R.A.v. Santen, Why silver is the unique catalyst for ethylene epoxidation, *J. Catal.*, 284 (2011) 230 - 235.
- [48] P. Gravejat, S. Derrouiche, D. Farrussengn, K. Lombaert, C. Mirodatos, D. Bianchi, Heats of Adsorption of Linear and Bridged CO Species Adsorbed on a 3% Ag/Al₂O₃ Catalyst Using in situ FTIR Spectroscopy under Adsorption Equilibrium, *J. Phys. Chem C*, 111 (2007) 9496 - 9503.
- [49] J. Müslehiddinoglu, M.A. Vannice, CO adsorption on supported and promoted Ag epoxidation catalysts, *J. Catal.*, 213 (2003) 305 - 320.
- [50] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, A comparative study of nanosized IB/ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction., *Appl. Catal. A*, 298 (2006) 127 - 143.
- [51] M. Wen, Y. Li, J. Zhang, W. Guan, Y. Li, C.e. Wen, P. Hodgson, Synthesis and characterization of nanostructured Ag on porous titania, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 4846 - 4843.
- [52] A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella, Bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalyst by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation, *J. Catal.*, 281 (2011) 40-49.
- [53] O. Dularent, X. Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi, Heats of Adsorption of CO on a Cu/Al₂O₃ Catalyst Using FTIR Spectroscopy at High Temperatures and under Adsorption Equilibrium Conditions., *J. Phys Chem. B*, 104 (2000) 6001 - 6011.

- [54] T. Venkov, K. Hadjiivanov, FTIR study of CO interaction with Cu/TiO₂, *Catal. Comm.*, 4 (2003) 209-213.
- [55] G. Wu, N. Guan, L. Li, Low temperature CO oxidation on Cu-Cu₂O/TiO₂ catalyst prepared by photodeposition, *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011) 601-608.
- [56] C.J.G. Van-Der-Grift, P.A. Elberse, A. Mulder, J.W. Geus, Preparation of silica-supported copper catalysts by means of deposition-precipitation, *Appl. Catal.*, 59 (1990) 275-289.
- [57] A.B. Lamb, W.C. Bray, J.C.W. Frazer, The Removal of Carbon Monoxide from Air, *Ind. Eng. Chem.*, 12 (1920) 213 - 221.
- [58] R. Prasad, P. Singh, A Review on CO Oxidation Over Copper Chromite Catalyst, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 54 (2012) 224 - 279.
- [59] F. Boccuzzi, A. Chiorino, G. Martra, M. Gargano, N. Ravasio, B. Carrozzini, Preparation, Characterization and Activity of Cu/TiO₂ Catalysts, *J. Catal.*, 165 (1997) 120-139.
- [60] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakov, Gold, silver and copper catalysts supported on TiO₂ for pure hydrogen production., *J. Catal.*, 75 (2002) 169-175.
- [61] J.A. Rodríguez, J. Evans, J. Graciani, J.-B. Park, P. Liu, J. Hrbek, J.F. Sanz, High Water-Gas Shift Activity in TiO₂ (110) Supported Cu and Au Nanoparticles: Role of the Oxide and Metal Particle Size., *J. Phys Chem C*, 113 (2009) 7364-7370.
- [62] S. Guerrero, I. Guzmán, G. Aguila, P. Araya, Sodium-promoted NO adsorption under lean conditions over Cu/TiO₂ catalysts, *Catal. Comm.*, 11 (2009) 38-42.
- [63] F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Martra, N. Ravasio, Cu/SiO₂ and Cu/SiO₂-TiO₂ Catalysts. TEM, DR UV-Vis-NIR and FTIR Characterisation *J. Catal.*, 184 (1999) 316-326.
- [64] K. Hadjiivanov, T. Tsoncheva, M. Dimitrov, C. Minchev, H. Knözinger, Characterization of Cu/MCM-41 and Cu/MCM-48 mesoporous catalysts by FTIR spectroscopy of adsorbed CO, *Appl. Catal. A*, 241 (2003) 331-340.
- [65] A. Gómez-Cortés, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago, J.M. Saniger, Au-Ir/TiO₂ prepared by deposition precipitation with urea. Improved activity and stability in CO oxidation, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 9710-9720.
- [66] X. Bokhimi, R. Zanella, C. Angeles, Rutile-Supported Ir, Au, and Ir-Au Catalysts for CO oxidation, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 14101-14109.
- [67] V. Ponc, Alloy catalysts: the concepts, *Appl. Catal. A*, 222 (2001) 31 - 45.
- [68] L. Prati, F. Porta, D. Wang, A. Villa, Ru modified Au catalysts for the selective oxidation of aliphatic alcohols, *Catal. Sci. Technol*, 1 (2011) 1624 - 1629.
- [69] G. Yuan, C. Louis, L. Delannoy, M.A. Keane, Silica- and titania-supported Ni-Au: Application in catalytic hydrodechlorination, *J. Catal.*, 247 (2007) 256 - 268.
- [70] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, Identification of Active Sites in Gold-Catalyzed Hydrogenation of Acrolein, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 1905 - 1911.
- [71] L.D.L. Pereira, Síntesis de nanopartículas bimetálicas basadas en oro como catalizadores en oxidación de CO, in, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan C-1 UNAM, 2008.
- [72] H. Ramírez, A. Gómez-Cortés, P. Santiago, J.M. Saniger, G. Díaz, R. Zanella, Carbon monoxide oxidation on Au-Ir/TiO₂. Evidence of high thermal catalyst stability., *Sometido*, (2009).

- [73] T.S. Kim, J.D. Stiehl, C.T. Reeves, R.J. Meyer, C.B. Mullins, Cryogenic CO Oxidation on TiO₂-supported Gold Nanoclusters Precovered with Atomic Oxygen, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 2018-2019.
- [74] Y. Xu, M. Mavrikakis, Adsorption and Dissociation of O₂ on Gold surfaces: Effect of Steps and Strains, *J. Phys Chem. B*, 107 (2003) 9298-9307.
- [75] G. Mills, M.S. Gordon, H. Metiu, Oxygen adsorption on Au clusters and a rough Au(111) surface: The role of surface flatness, electron confinement, excess electrons, and band gap, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 4198.
- [76] A.L. Oliveira, A. Wolf, F. Schüth, Highly selective propene epoxidation with hydrogen/oxygen mixtures over titania-supported silver catalysts, *Catal. Lett.*, 73 (2001) 157-160.
- [77] L.G. Segura, Síntesis de catalizadores bimetálicos de oro y plata para la reacción de oxidación del monóxido de carbono, in, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan, 2007.
- [78] F. Mariño, B. Schönbrod, M. Moreno, M. Jobbagy, G. Baronetti, M. Laborde, CO preferential oxidation over CuO-CeO₂ catalysts synthesized by the urea thermal decomposition method, *Catalysis Today*, (2008) 735-742.
- [79] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts, *Applied Catalysis B*, 27 (2000) 179-191.
- [80] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New York, 1958.
- [81] P.P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement, New York, 1965.
- [82] F.A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys*, Second Supplement, New York, 1969.
- [83] H. Nakatsuji, Z.M. Hu, H. Nakai, Activation of O₂ on Cu, Ag, and Au surfaces for the epoxidation of ethylene: dipped adcluster model study, *Surf. Sci.*, 387 (1997) 328-341.
- [84] D. Tian, G. Yong, Y. Dai, X. Yan, S. Liu, CO oxidation catalized by Ag/SBA-15 catalysts prepared via in situ reduction: the influence of reacting agents, *Catal. Lett.*, 130 (2009) 211-216.
- [85] Y. Iizuka, A. Kawamoto, K. Akita, M. Daté, S. Tsubota, M. Haruta, Effect of impurity and pretreatment conditions on the catalytic activity of Au powder for CO oxidation, *Catal. Lett.*, 97 (2004) 203 - 208.
- [86] Y. Iizuka, T. Miyamae, T. Miura, M. Okumura, M. Daté, M. Haruta, A kinetic study on the low temperature oxidation of CO over Ag-contaminated Au fine powder, *J. Catal.*, 262 (2009) 280-286.
- [87] A. Wang, C. Chang, C. Mou, Evolution of catalytic activity of Au-Ag bimetallic nanoparticles on mesoporous support for CO oxidation, *J. Phys Chem. B*, 109 (2005) 18860-18867.
- [88] A.Q. Wang, J.H. Liu, S.D. Lin, T.S. Lin, C.Y. Mou, A novel efficient Au-Ag alloy catalyst system: preparation, activity, and characterization, *J. Catal.*, 233 (2005) 186-197.
- [89] A. Wang, Y.P. Hsieh, Y.F. Chen, C.Y. Mou, Au-Ag alloy nanoparticle as catalyst for CO oxidation: Effect of Si/Al ratio of mesoporous support, *J. Catal.*, 237 (2006) 197-2006.
- [90] X. Liu, A. Wang, X. Yang, T. Zhang, C.Y. Mou, D.S. Su, J. Li, Synthesis of thermally stable and highly active bimetallic Au-Ag nanoparticles on inert supports, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 410-418.
- [91] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today*, 36 (1997) 153-166.
- [92] A. Hugon, L. Delannoy, J.-M. Krafft, C. Louis, Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene in the presence of an excess of alkenes over supported bimetallic gold-palladium catalysts, *J. Phys Chem. C*, 114 (2010) 10823-10835.

- [93] X. Li, S.S.S. Fang, J. Teo, Y.L. Foo, A. Borgona, M. Lin, Z. Zhong, Activation and deactivation of Au-Cu/SBA-15 catalyst for preferential oxidation of CO in H₂-rich gas, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 360-369.
- [94] C.L. Bracey, P.R. Ellis, G.J. Hutchings, Application of copper-gold alloys in catalysis: current status and future perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 2231-2243.
- [95] B. Zhu, Q. Gou, X. Huang, S. Wang, S. Zhang, S. Wu, W. Huang, Characterization and catalytic performance of TiO₂ nanotubes-supported gold and copper particles, *J. Mol. Catal. A*, 249 (2006) 211-217.
- [96] X. Liu, A. Wang, X. Wang, C.Y. Mou, T. Zhang, Au-Cu Alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation, *Chem. Commun.*, (2008) 3187-3189.
- [97] X. Liu, A. Wang, T. Zhang, D.S. Su, C.Y. Mou, Au-Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation: Effects of Au/Cu ratios, *Catal. Today*, 160 (2011) 103-108.
- [98] J.C. Bauer, D. Mullins, M. Li, Z. Wu, E.A. Payzant, S.H. Overbury, S. Dai, Synthesis of silica supported AuCu nanoparticles catalysts and the effects of pretreatment conditions for the CO oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 2571-2581.
- [99] R.J. Chimentao, F. Medina, J.L.G. Fierro, J. Llorca, J.E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, Propene epoxidation by nitrous oxide over Au-Cu/TiO₂ alloy catalysts, *J. Mol. Catal. A*, 274 (2007) 159-168.
- [100] N.K. Gamboa-Rosales, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, Effect of Au promoter in CuO/CeO₂ catalysts for the oxygen-assisted WGS reaction, *Catal. Today*, 176 (2011) 63-71.
- [101] N.K. Gamboa-Rosales, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, Oxygen-enhanced water gas shift over ceria-supported Au-Cu bimetallic catalysts prepared by wet impregnation and deposition-precipitation, *Int. J. Hydrogen Energ.*, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.049. (2012).
- [102] J. Lima-Fonseca, H.S. Ferreira, N. Bion, L. Pirault-Roy, M.d.C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction, *Catal. Today*, 180 (2012) 34-41.
- [103] L. Llorca, M. Domingez, C. Ledesma, R.J. Chimentao, F. Medina, J. Sueiras, I. Angurell, M. Seco, O. Rossell, Propene epoxidation over TiO₂-supported Au-Cu alloy catalysts prepared from thiol-capped nanoparticles, *J. Catal.*, 258 (2008) 187-198.
- [104] T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, G.J. Hutchings, F. Cavani, Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold-copper nanoparticles, *Green Chem.*, 13 (2011) 2091-2099.
- [105] X. Liu, A. Wang, L. Li, T. Zhang, C.Y. Mou, J.F. Lee, Structural changes of Au-Cu bimetallic catalysts in CO oxidation: In situ XRD, EPR, XANES and FT-IR characterizations, *J. Catal.*, 278 (2011) 288-296.
- [106] P. Sangeetha, B. Zhao, Y.-W. Chen, Au/CuO_x-TiO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in hydrogen stream, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 2096-2102.
- [107] S. Ajaikumar, J. Ahlksist, W. Larsson, A. Shchukarev, A.-R. Leino, K. Kordas, Oxidation of α -pinene over gold containing bimetallic nanoparticles supported on reducible TiO₂ by deposition-precipitation method, *Appl. Catal. A*, 392 (2011) 11-18.
- [108] F.R. Negreiros, L. Sementa, G. Barcaro, S. Vajda, E. Aprá, A. Fortunelli, CO Oxidation by Subnanometer Ag_xAu_{3-x} Supported Clusters via Density Functional Theory Simulations, *ACS Catal.*, 2 (2012) 1860 - 1864.

- [109] E.A. Lombardo, M.A. Ulla, Perovskite Oxides in Catalysis: Present and Future., *Res. Chem. Intermed.*, 24 (1998) 581 - 592.
- [110] U. Oran, D. Uner, Mechanisms of CO Oxidation Reaction and Effect of Chlorine Ions on the CO Oxidation Reaction over Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ Catalysts, *Appl. Catal. B*, 54 (2004) 183.
- [111] S.K. Kulshreshtha, S. Sharma, R. Vijayalakshmi, R. Sasikala, CO Oxidation over Pd/γ-FeMnO₃ Catalyst., *Indian J. Chem. Technol*, 11 (2004) 427 - 433.
- [112] W.A. Bone, G.W. Andrew, Studies upon Catalytic Combustion. Part I. The Union of Carbon Monoxide and Oxygen in Contact with Gold Surface., *Proc. R. Soc. Lond. A*, 109 (1925) 459 - 476.
- [113] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts., *Appl. Catal. B*, 28 (2000) 245 - 251.
- [114] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts., *Appl. Catal. A*, 234 (2002) 65 - 78.
- [115] L. Delannoy, K. Fajerweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, C. Méthivier, C. Louis, Supported gold catalysts for the decomposition of VOC: Total oxidation of propene in low concentration as model reaction., *Appl. Catal. B*, 94 (2010) 117 - 124.
- [116] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts., *Appl. Catal. B*, 40 (2003) 43 - 49.
- [117] M. Ousmane, L.F. Liotta, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G.D. Carlo, M. Aouine, Supported Au catalysts for propene total oxidation: Study of support morphology and gold particle size effects., *Catal. Today*, 176 (2011).
- [118] M. Labaki, J.-F. Lamonier, S. Siffert, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Total Oxidation of Propene and Toluene on Copper/Yttrium Doped Zirconia, *Kinec. Catal.*, 45 (2004) 227-233.
- [119] K. Hellgardt, I.W. Cumming, A. Al-Musa, The effect of electrochemical oxygen on the selectivity of the partial oxidation of propene over silver catalysts., *Solid State Ionics*, 176 (2005) 831-835.
- [120] Z.-P. Liu, P. Hu, A. Alavi, Catalytic Role of Gold in Gold-Based Catalysts: A Density Functional Theory Study on the CO Oxidation on Gold., *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 14770-14779.
- [121] N. Lopez, J.K. Norskov, Catalytic CO Oxidation by a Gold Nanoparticle: A Density Functional Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 11262-11263.
- [122] M. Haruta, Nanoparticles Gold Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation, *J. New Mater. Electrochem*, 7 (2004) 163-172.
- [123] G.C. Bond, D.T. Thompson, Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide, *Gold Bull*, 33 (2000) 41-50.
- [124] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C.v. Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. 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.
- [125] J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, Gold/Titania Interfaces and their Role in Carbon Monoxide Oxidation., *J. Phys Chem. B*, 103 (1999) 1002-1012.

- [126] E. Mireles, Síntesis y Caracterización: Oro sobre Nanotubos de Carbono y Plata sobre Oxido de Titanio, in, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan C-1 UNAM, 2006.
- [127] 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.
- [128] 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.
- [129] S. Velu, K. Susuki, M. Okasaki, M.P. Kapoor, T. Osaki, F. Ohashi, Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl(Zr)-Oxide Catalysts for the selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation, *J. Catal.*, 194 (2000) 373.
- [130] T. Del-Castillo-Castro, E. Larios-Rodríguez, Z. Molina-Arenas, M.M. Castillo-Ortega, J. Tanori, Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electroconductive polymer composites, *Composites, Part A*, 38 (2007) 107-113.
- [131] J.A. Reyes-Esqueda, A. Bautista-Salvador, R. Zanella, Size control of Au nanoparticles on TiO₂ and Al₂O₃ by DP Urea: Optical absorption and electron microscopy as control probes, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (2008) 3843-3850.
- [132] O.G. Morales-Saavedra, R. Zanella, Structural and photophysical evaluation of Au-NPs/SiO₂-based inorganic-inorganic SiO₂-sonogel hybrid-composites, *Mater. Chem. Phys.*, 124 (2010) 816-830.
- [133] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, Prep of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-T oxid of CO, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91 (1995) 227-235.
- [134] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, V. Maturano, C. Ángeles-Chávez, Au/Rutile catalysts: Effect of the activation atmosphere on the gold-support interaction, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 5856-5862.
- [135] M. Mihaylov, H. Knözinger, K. Hadjiivanov, B.C. Gates, Characterization of the Oxidation States of Supported Gold Species by IR Spectroscopy of Adsorbed CO, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 79 (2007) 795.
- [136] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, Well-Defined Negatively Charged Gold Carbonyls on Au/SiO₂, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 21273-21282.
- [137] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, FTIR study of the low-temperature water-gas shift reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ catalysts, *J. Catal.*, 188 (1999) 176-185.
- [138] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, FTIR study of the electronic effects of CO adsorbed on gold nanoparticles supported on titania, *Surf. Sci.*, 454 (2000) 942 - 946.
- [139] 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/Al₂O₃ Catalyst, *J. Phys Chem C*, 113 (2009) 1037 - 1045.
- [140] A. Dandekar, M.A. Vannice, Determination of the Dispersion and Surface Oxidation States of Supported Cu Catalysts, *J. Catal.*, 178 (1998) 621-639.
- [141] Y.-y. Huang, Infrared study of copper (I) carbonyls in Y zeolite, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6636-6640.

- [142] 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.
- [143] T.E. Shubina, C. Harting, M.T.M. Koper, Density functional theory study of the oxidation of CO by OH on Au(110) and Pt(111) surfaces., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 4215 - 4221.
- [144] G.A. Parks, The isoelectric points of solids oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems, *Chem. Rev.*, 65 (1965) 177-197.
- [145] H. Okamoto, T.B. Massalski, in: *Phase Diagrams of Binary Gold Alloys*, ASM International, Metals Park, 1987.
- [146] S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer Science + Business Media LLC, New York, 2007.
- [147] K. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Cluster*, Springer, New York, USA, 1995.
- [148] J.Q. Qi, H.Y. Tian, L.T. Li, H.L.W. Chan, Fabrication of CuO nanoparticle interlinked microsphere cages by solution method, *Nanoscale Res. Lett.*, 2 (2007) 107 - 111.
- [149] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson, Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 7565–7576.
- [150] J.J. Kas, J. Vinson, N. Trcera, D. Cabaret, E.L. Shirley, J.J. Rehr, Many-pole model of inelastic losses applied to calculations of XANES, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 190 (2009) 012009.
- [151] A.R. Vilchis-Nestor, M. Avalos-Borja, S.A. Gómez, J.A. Hernández, A. Olivas, T.A. Zepeda, Alternative bio-reduction synthesis method for preparation of Au(AgAu)/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: oxidation and hydrogenation of CO, *Appl. Catal. B*, 90 (2009) 64-73.
- [152] <http://home.kpn.nl/vanadovv/RedPot.html#ag>, in.
- [153] D.J. Campbell, Y. Xia, Plasmons: Why should we care?, *J. Chem. Educ.*, 84 (2007) 91 - 96.
- [154] F. Vindigni, M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, Catalytically active gold sites: nanoparticles, bordeline sites, clusters, cations, anions? FTIR spectra analysis of ¹²CO and or ¹²CO-¹³CO isotopic mixtures, *Gold Bulletin*, 42 (2009) 106 - 112.
- [155] K. Kershen, H. Celio, I. Lee, J.M. White, Chlorine-Modified Properties of Ag (111) Probed by C₂H₄, C₃H₆, C₃H₅Cl and CO, *Langmuir*, 17 (2001) 323 - 328.
- [156] H. Klimev, K. Fajerweg, K. Chakarova, L. Delannoy, C. Louis, K. Hadjiivanov, Oxidation of gold metal particles supported on TiO₂: an FTIR study by means of low-temperature CO adsorption, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 3299 - 3306.
- [157] A. Hugon, L. Delannoy, C. Louis, Supported gold catalysts for selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of an excess of alkenes, *Gold Bull.*, 41 (2008) 127-138.
- [158] D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Interaction of Oxygen with Supported Ag-Au Alloy Catalysts, *J. Catal.*, 158 (1996) 363 - 377.
- [159] C. Wang, H. Yin, R. Chan, S. Peng, S. Dai, S. Sun, One-Pot synthesis of oleylamine coated AuAg alloy NPs and their catalysis for CO oxidation, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 433-435.
- [160] H.B. Liu, U. Pal, R. Perez, J.A. Ascencio, Structural transformation of Au-Pd bimetallic nanoclusters on thermal heating and cooling: a dynamic analysis, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5191-5195.

- [161] H.B. Liu, U. Pal, J.A. Ascencio, Thermodynamic stability and melting mechanism of bimetallic Au-Pt nanoparticles, *J. Phys Chem. C*, 112 (2008) 19173-19177.
- [162] C.-W. Yen, M.L. Lin, A. Wang, S.A. Chen, J.M. Chen, C.Y. Mou, CO oxidation by Au-Ag bimetallic nanoparticles supported in mesoporous silica, *J. Phys Chem. C*, 113 (2009) 17831-17839.

A N E X O S



Bimetallic Au–Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation

Alberto Sandoval^a, Antonio Aguilar^a, Catherine Louis^b, Agnès Traverse^c, Rodolfo Zanella^{a,*}

^aCentro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, A.P. 70-186, Delegación Coyoacán, CP 04510, México, DF, Mexico

^bLaboratoire de Réactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie–UPMC, UMR CNRS 7197, 4, place Jussieu, Case 178, 75252 Paris Cedex 05, France

^cLaboratoire de Chimie Physique, UMR CNRS 8000, Université Paris Sud, Bât. 349, 91405 Orsay Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 February 2011

Revised 31 March 2011

Accepted 2 April 2011

Available online 17 May 2011

Keywords:

CO oxidation

Bimetallic catalysts

Gold

Silver

Titania

Stability

Deposition–precipitation

Urea

NaOH

ABSTRACT

Au–Ag bimetallic catalysts supported on TiO₂ were prepared by sequential deposition–precipitation method, silver first and then gold. Au–Ag catalysts with different Au/Ag atomic ratios were synthesized. XANES and H₂ TPR results show that gold is more easily reduced in bimetallic catalysts than in Au/TiO₂. The difference in gold reducibility might result from interaction between Au and Ag species. The Au–Ag/TiO₂ catalysts present better temporal stability than monometallic gold catalysts at 20 °C in the reaction of CO oxidation. Compared to monometallic catalysts, the better catalytic results indicate a synergetic effect between gold and silver in the reaction of CO oxidation. The highest catalytic activity was obtained for the catalyst with an Au/Ag ratio of 1:0.37. Temperature of activation under H₂ has also an important consequence on the catalytic activity since conversion increases as temperature increases and reached a maximum for the activation temperature of 550 °C. This optimum results from a compromise between metal particle size, which increases with the activation temperature between 350 and 650 °C, and the bimetallic character of the particles determined by UV–visible and micro-EDS, which improves with the activation temperature. The use of a reducible support such as titania does not lead to much more active catalysts than those supported on nonreducible supports such as silica, probably indicating that the whole reaction takes place mainly on the bimetallic particles.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Since the discovery in the late eighties that gold is catalytically active when it is dispersed as small particles on an oxide support, the preparation of gold-based catalysts has been widely studied [1–5]. They are active in many reactions of both industrial and environmental importance. The most remarkable catalytic properties of supported gold have been obtained for CO oxidation at ambient temperature [3–6]. The catalytic activity strongly depends on the particle size and is highest in the range of 1–3 nm [7–10]. However, it decreases during the catalytic run. Deactivation has been proposed to be due to nanoparticles sintering [11–14] or to the formation of carbonates adsorbed onto the reactive sites of the catalysts [15,16]. Hence, in spite of their good initial catalytic activity, these catalysts still have very few commercial applications [17].

A way to overcome the deactivation process is to prepare bimetallic catalysts. The physical and chemical properties of bimetallic particles are usually different from those of their single metal

counterparts, and they vary significantly as a function of composition and particle size. The enhanced properties of bimetallic metal catalysts are generally attributed to either ensemble or ligand effects, although other factors, related to particle size effects and matrix effects, have been invoked [18].

On the other hand, still in the case of CO oxidation, the Au nanoparticles are known to adsorb CO molecules onto their low-coordination sites. If molecular oxygen is known to interact with Au nanoparticles to some extent, the question of oxygen activation is still a matter of discussion, and oxide supports, such as titania, are known to favor oxygen activation. A way to improve the ability of Au to activate oxygen is to alloy it with a second metal having a stronger affinity for O₂.

Indeed, bimetallic combinations such as Au–Ag exhibit significantly improved activity and stability and synergetic effects, for several reasons. Silver can chemisorb O₂ [19]; silver is also known as a catalyst for CO oxidation, but at higher temperatures than gold [20,21]. Compared with gold, which is the most electronegative metal, Ag has a greater electron-donating ability and could modify the electronic properties of gold. Moreover, the presence of a second metal can induce geometric modifications of the surface of the gold particles.

* Corresponding author. Fax: +52 55 55500654.

E-mail address: rodolfo.zanella@ccadet.unam.mx (R. Zanella).

Some studies have indeed shown the potentiality of Au–Ag catalysts for CO oxidation. For instance, Iizuka et al. [22,23] found that silver impurities in unsupported gold nanoparticles enhance their catalytic activity in CO oxidation. Wang et al. [24–26] reported that Au–Ag alloy catalyst supported on mesoporous aluminosilicate was active and stable for low-temperature CO oxidation.

Gold and silver are miscible in all proportions, due to very close lattice constants [27–29], so the Au/Ag ratio can be varied within a wide range. Only a few methods have been used to prepare supported Au–Ag catalysts. Two of them were developed by Wang et al.: a one-pot method involving preformed Au–Ag colloids in a hydrothermal treatment to synthesize MCM-41 mesoporous supports [25,26], yielding metal particles larger than 15 nm, and a two-pot method involving successive ion adsorption of gold and then silver on MCM-41 [30] and on commercial silica and alumina [31], leading to smaller bimetallic particles (3–4 nm). A third method consists in the co-impregnation of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ with gold and silver precursors followed by bioreduction, which leads to bimetallic particles of 5 nm [32].

The goal of this work was to prepare Au–Ag catalysts on a reducible TiO_2 support by a new method based on deposition–precipitation and to obtain small metal particles. Deposition–precipitation with urea and with NaOH has been used extensively to prepare monometallic gold catalysts supported on oxide supports [3,33,34] and bimetallic catalysts such as Au–Ir [35,36] and Au–Pd [37] catalysts. To the best of our knowledge, this method has never been used to prepare Au–Ag bimetallic catalysts, and Au–Ag catalysts supported on titania have never been tested in CO oxidation. Such Au–Ag samples have been prepared by this method, characterized, and tested in CO oxidation. Preliminary results have shown that better catalysts in terms of catalytic performance were obtained by sequential deposition–precipitation, silver first and then gold rather than gold first and then silver, or by co-deposition–precipitation. So, this method is presented in this paper.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

2.1.1. Preparation of monometallic samples

Titania Degussa P25 was used as support (45 m² g⁻¹, nonporous, 70% anatase and 30% rutile, purity >99.5%). Commercial $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and AgNO_3 , both from Aldrich, were used as gold and silver precursors. Before preparation, TiO_2 was dried in air at 100 °C for at least 24 h. The nominal metal loadings in the monometallic catalysts were 4 wt.% for Au and 2.2 wt.% for Ag, which corresponds to 0.56 at.% for both samples.

The preparation of a Au/ TiO_2 sample with 4 wt.% Au as theoretical loading was performed by deposition–precipitation with urea (DPU) in the absence of light following the previously reported procedure [33,38,39]. Briefly, the gold precursor, HAuCl_4 (4.2×10^{-3} M), and the urea (0.42 M) were dissolved in 50 ml of distilled water; the initial pH of the solution was 2.4. Then, 1 g of titania was added to this solution; thereafter, the suspension temperature was increased to 80 °C and kept constant for 16 h under stirring.

The preparation of Ag/ TiO_2 with 2.2 wt.% Ag as theoretical loading was performed by deposition–precipitation with NaOH (DPNaOH). For some reasons, not yet elucidated, Ag could not be deposited on the support by DPU. Ag/ TiO_2 was prepared as follows: 1 g of TiO_2 was added to 54 ml of an aqueous solution containing AgNO_3 (4.2×10^{-3} M). The solution was heated to 80 °C. The initial pH was ~3; then, the pH was adjusted to 9 by dropwise addition of NaOH (0.5 M), promoting AgOH precipitation on TiO_2 . The suspension was vigorously stirred for 2 h at 80 °C.

After the deposition–precipitation procedure, all samples were centrifuged, washed with water four times, centrifuged again, and dried under vacuum for 2 h at 80 °C. After drying, the samples were stored at room temperature in a desiccator under vacuum, away from light, in order to prevent any alteration [39].

2.1.2. Preparation of bimetallic samples

The gold amount in the solutions corresponded to a nominal loading of 4 wt.% on the support, while that of silver was chosen to synthesize Au–Ag catalysts with different nominal Au/Ag atomic ratios: 1:0.25, 1:0.5, 1:0.75, 1:1, and 1:1.5, i.e., 0.6, 1.2, 1.7, 2.2, and 3.3 wt.% Ag. A sequential deposition method was used to prepare the bimetallic catalysts. Silver was first deposited on TiO_2 according to the DPNaOH method described above; only the silver concentration was changed to get the chosen nominal Ag loading. After drying at 80 °C for 2 h, gold was deposited by the DPU method. Then, these samples were washed, dried, and stored as described above. The samples are identified as Au–Ag followed by the Au/Ag atomic ratio, e.g., Au–Ag 1:0.5.

2.2. Catalytic activity

The CO oxidation reaction was studied in a flow reactor at atmospheric pressure and increasing temperature range from –5 to 500 °C (light-off test). A sample of 0.04 g of dried catalyst was first activated in situ in a flow of 40 ml/min of hydrogen with a heating rate of 2 °C/min up to the final activation temperatures, followed by a temperature plateau of 2 h. After this treatment, the sample was cooled to –5 °C under the same gas. The reactant gas mixture (1 vol.% CO and 1 vol.% O_2 , balance N_2) was introduced with a total flow rate of 100 ml/min, and the heating rate was 2 °C/min. The gases were analyzed with an Agilent Technologies 6890 N online gas chromatograph equipped with a FID detector and an HP Plot Q column.

Stability of the catalysts vs. time on stream was examined at 20 °C during a 24-h run after activation in situ, using 30 mg of catalyst activated in situ in hydrogen at the same heating rate and temperature plateau as described above.

2.3. Characterization techniques

Chemical analysis of Au and Ag in the dried samples was performed by ICP in a Perkin Elmer Optima 4300 DV optical emission spectrometer. The Au and Ag weight loadings were expressed in grams of each metal per gram of sample.

Thermal treatments for UV–visible and electron microscopy characterization were performed under the same conditions as for CO oxidation reaction: in a U reactor with a fritted plate of diameter 1.5 cm under a flow of H_2 (1 ml min⁻¹ mg_{sample}⁻¹) with a heating rate of 2 °C/min up to a final temperature between 200 and 650 °C and a temperature plateau of 2 h.

Diffuse reflectance UV–visible spectra of the catalysts were obtained using an Ocean Optics USB2000 miniature fiber optic spectrometer (ex situ reduction, according to the conditions given).

X-ray absorption near-edge structure (XANES) measurements on Au/ TiO_2 , Ag/ TiO_2 , and Au–Ag/ TiO_2 were performed at the Au L_{III} -edge and at the Ag K -edge at the SAMBA beam line of the SOL-EIL synchrotron radiation facility (France) using a channel-cut Si [111] monochromator. The catalysts were measured in the fluorescence mode, with 0.5-eV steps from 11,700 to 12,020 eV for the Au L_{III} -edge and from 25,400 to 25,600 for the Ag K -edge. The samples were placed in the sample holder of a Harrick Scientific Products high-temperature cell for in situ experiments [40]. Each dried sample was first measured in the initial state (dried) under helium flow (50 ml/min) at room temperature (RT), then helium flow was replaced by pure hydrogen flow (50 ml/min), and the sample was

heated at a rate close to 2 °C/min, i.e., under the same conditions as those of activation before the catalytic reaction up to complete reduction. The XANES scan time was 7 min at the Au edge and 17 min at the Ag edge. The Au–Ag/TiO₂ sample was studied twice, each time with a new dried sample, at both the Au and Ag edges. Reference samples were measured in air at RT in transmission mode using two argon-filled ionization chambers. Energy calibration of the monochromator was done using Au and Ag foil. For Ag⁰ and for Au⁰, silver foil and gold foil with thickness adjusted to get a jump of about 1 at the edge were measured. Pellets of Ag₂O for Ag⁺, of AgO for Ag²⁺, and of Au₂O₃ for Au³⁺ were prepared from the respective powders mixed with cellulose in proportions calculated to get a jump of about 1 at the edge. After background subtraction, the XANES spectra were normalized at $E = 11,981$ for Au and $E = 25,536$ for Ag. To follow the evolution of the gold oxidation state of the samples at the Au L_{III}-edge, the intensity of the white line was extracted by subtraction of a baseline fitted with a sigmoid function passing through 11,900–11,917 and 11,928–11,930 eV, followed by the integration of the white line.

Hydrogen temperature-programmed reduction (H₂ TPR) of the dried catalysts was performed in a RIG-150 unit under a flow of 10% H₂/Ar gas mixture (30 ml min⁻¹) and a heating rate of 10 °C/min from room temperature to 300 °C. H₂O produced during the reduction process was trapped before the TCD detector.

After ex situ reduction (2 °C/min under 40 ml/min of hydrogen up to a chosen temperature, and then a plateau for 2 h), the samples were examined by transmission electron microscopy in a Jeol-2010 FasTem analytical microscope equipped with a Z-contrast annular detector and an EDS detector. The average size of gold particles and the histograms of particle sizes were established from the measurement of 800–1000 particles. The size limit for the detection of gold particles on TiO₂ was about 0.6 nm. The average particle diameter d_s was calculated using the formula $d_s = \sum n_i d_i / \sum n_i$, where n_i is the number of particles of diameter d_i . The standard deviation was calculated with the formula $\sigma = [\sum (d_i - d_s)^2 / \sum n_i]^{1/2}$. The micro-EDS measurements were performed on an Au–Ag catalyst activated at different temperatures under the same conditions as for the CO oxidation reaction. In every case, about 40 individual particles randomly selected in a unique zone of the catalyst were analyzed.

3. Results

3.1. Elemental analysis

Let us recall that the nominal metal loadings of the monometallic catalysts were 4 wt.% for Au and 2.2 wt.% for Ag, which corresponds to 0.56 at.% for both samples. Table 1 compares the nominal and the measured gold and silver loadings in wt.% and the Au/Ag atomic ratios for the Au–Ag samples. As expected for Au/TiO₂, practically all the gold present in solution was deposited on TiO₂. In the case of Ag/TiO₂, about 90% of the silver present in

solution was deposited on TiO₂. In the case of bimetallic samples, the actual gold loadings are also very close to the theoretical value (4 wt.%), whereas for silver, the actual loading is always lower than the nominal loading. Since silver was first deposited on TiO₂, leaching of silver may have occurred during Au deposition. In the following, the Au–Ag samples are designated by their actual loadings.

3.2. Influence of the Au/Ag atomic ratio and the pretreatment temperature on CO oxidation activity and temporal stability

Fig. 1a shows the conversion of CO as a function of the reaction temperature for Au–Ag/TiO₂ catalysts prepared with different Au/Ag atomic ratios after activation under H₂ at 550 °C. The catalytic activity of the monometallic catalysts is also reported for comparison. The Au/TiO₂ sample is already active at –5 °C (CO conversion ≈49%), whereas at temperatures lower than 60 °C, Ag/TiO₂ is completely inactive. The Au–Ag samples with atomic ratios 1:0.15, 1:0.37, 1:0.66, 1:0.76, and 1:0.9 show a higher conversion than Au/TiO₂.

The Au–Ag 1:0.76 catalyst was used to perform a systematic study of the influence of the temperature of activation in H₂. Fig. 1b shows that the sample pretreated at 550 °C is the most active. Activation temperatures lower than 350 °C (300 and 200 °C) were also tested, but the catalyst presented catalytic activity lower than that of the sample treated at 350 °C. The dried sample did not show any activity at room temperature, and the CO conversion remained lower than 10% at 200 °C. Note that the activation of Au–Ag samples under air systematically produced lower catalytic activity.

To determine the stability of the Au–Ag catalysts, time-on-stream experiments were performed at 20 °C for 24 h. Fig. 2 shows the results of Au/TiO₂, Au–Ag 1:0.66, and Au–Ag 1:0.15 catalysts activated in H₂ at 550 °C. While Au/TiO₂ deactivates continuously during the 24 h on stream, the bimetallic Au–Ag 1:0.66 catalyst becomes stable after 2–3 h, during which time it activates. The catalyst with the lower Ag loading (Au–Ag 1:0.15) is less stable than Au–Ag 1:0.66. It is important to note that the CO conversion was at maximum 65%. Under the same conditions, CO conversion over Au–Ag 1:0.76 and Au–Ag 1:0.37 was 100%. Hence, the addition of even a small proportion of Ag leads to much more stable catalysts than monometallic gold.

To attempt to explain the catalytic results, characterizations were performed either on the series of bimetallic samples after activation at 550 °C, or for the Au–Ag 1:0.76 samples at different activation temperatures. Comparisons are made with monometallic samples.

3.3. XANES characterization

Fig. 3a and b present the normalized XANES spectra of Au/TiO₂ and Au–Ag/TiO₂ 1:0.76 as a function of the activation temperature under H₂ compared with Au₂O₃ and Au as reference. As the spectra were recorded during heating, the temperatures reported on the

Table 1
Theoretical and actual Au and Ag loadings in the studied catalysts.

Nominal composition	Metal loading (wt.%)				Actual Au/Ag atomic ratio
	Nominal Au loading	Actual Au loading	Nominal Ag loading	Actual Ag loading	
Au	4	3.8	0	0	–
Ag	0	0	2.2	2.0	–
Au–Ag 1:0.25	4	3.8	0.6	0.3	Au–Ag 1:0.15
Au–Ag 1:0.5	4	3.9	1.2	0.8	Au–Ag 1:0.37
Au–Ag 1:0.75	4	3.8	1.7	1.4	Au–Ag 1:0.66
Au–Ag 1:1	4	3.9	2.2	1.6	Au–Ag 1:0.76
Au–Ag 1:1.5	4	3.9	3.3	1.9	Au–Ag 1:0.90

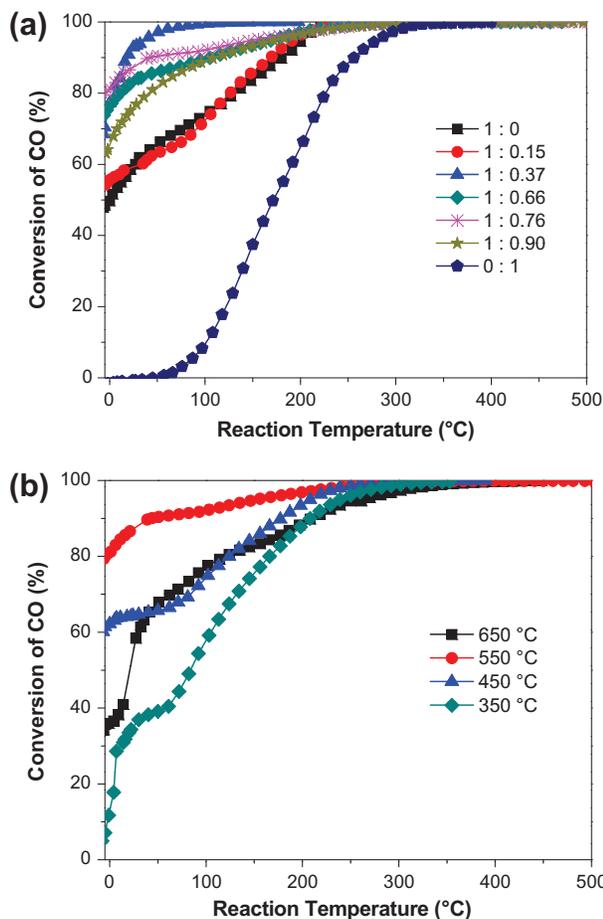


Fig. 1. CO oxidation light-off curves of (a) monometallic Au and Ag and bimetallic Au-Ag catalysts activated at 550 °C under H₂; (b) catalyst Au-Ag 1:0.76 as a function of the temperature of pretreatment in H₂.

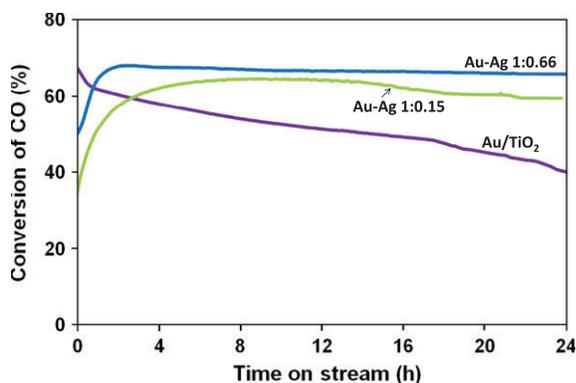


Fig. 2. Evolution of conversion of CO (%) as a function of time on stream at 20 °C for the Au/TiO₂, Au-Ag 1:0.15, and Au-Ag 1:0.66 catalysts reduced in H₂ at 550 °C.

figures are those that correspond to the middle of the spectra. The Au^{III} spectrum of the Au₂O₃ reference differs from the Au⁰ spectrum of the Au reference in the intensity of the white line at $\approx 11,922$ eV. For both catalysts, the Au edge is initially similar to that of Au^{III}, indicating that gold is still mainly present in the oxidized form after drying. Then, it reduces to Au⁰ when temperature increases, mainly between 50–80 and 120 °C. At 160 °C, the XANES spectrum of Au/TiO₂ is very similar to that of metallic gold. In Au-Ag 1:0.76, reduction begins at a lower temperature (≈ 40 °C) and is also over at a lower temperature (≈ 100 °C) (Fig. 3b). The variation

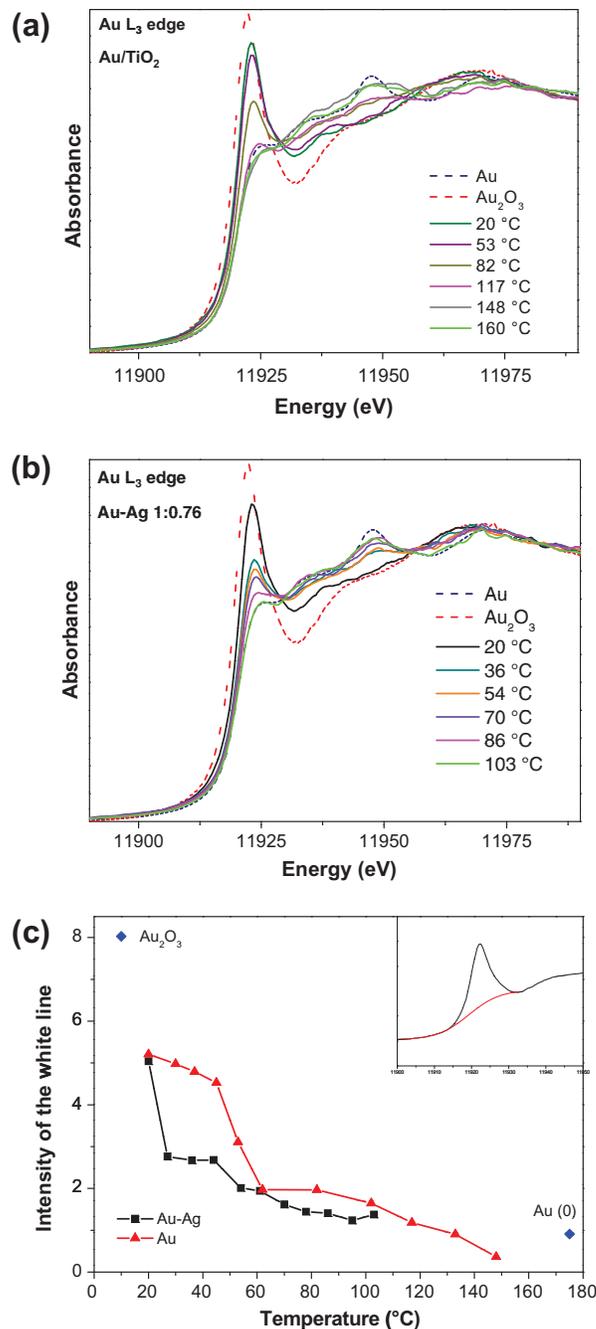


Fig. 3. XANES spectra at the Au L_{III}-edge of (a) Au/TiO₂ catalyst after drying at 80 °C and during activation in hydrogen at increasing temperatures and Au⁰ and Au^{III} (Au₂O₃) references; (b) Au-Ag 1:0.76 catalyst after drying at 80 °C and during activation in hydrogen at increasing temperatures. (c) Intensity of the white lines of Au/TiO₂ and Au-Ag 1:0.76 at the Au L_{III}-edge versus activation temperature.

of the white line intensity with temperature plotted in Fig. 3c confirms that gold in Au-Ag 1:0.76 catalyst is more easily reduced than that in Au/TiO₂. The shape of the two graphs is discussed later.

Fig. 4a and b show the XANES spectra at the Ag K-edges of Ag/TiO₂ and Au-Ag 1:0.76 samples in the initial state after drying and after thermal treatments; they are compared with the Ag⁰ and Ag^I (Ag₂O) references. The main difference is seen in the initial state: Ag in Ag/TiO₂ is already in the metallic state after drying, whereas the edge of Ag in Au-Ag/TiO₂ does not correspond to that of Ag⁰, nor to that of Ag₂O. Increasing temperature under H₂ induces the reduction in Ag in Au-Ag between 60 and 150 °C.

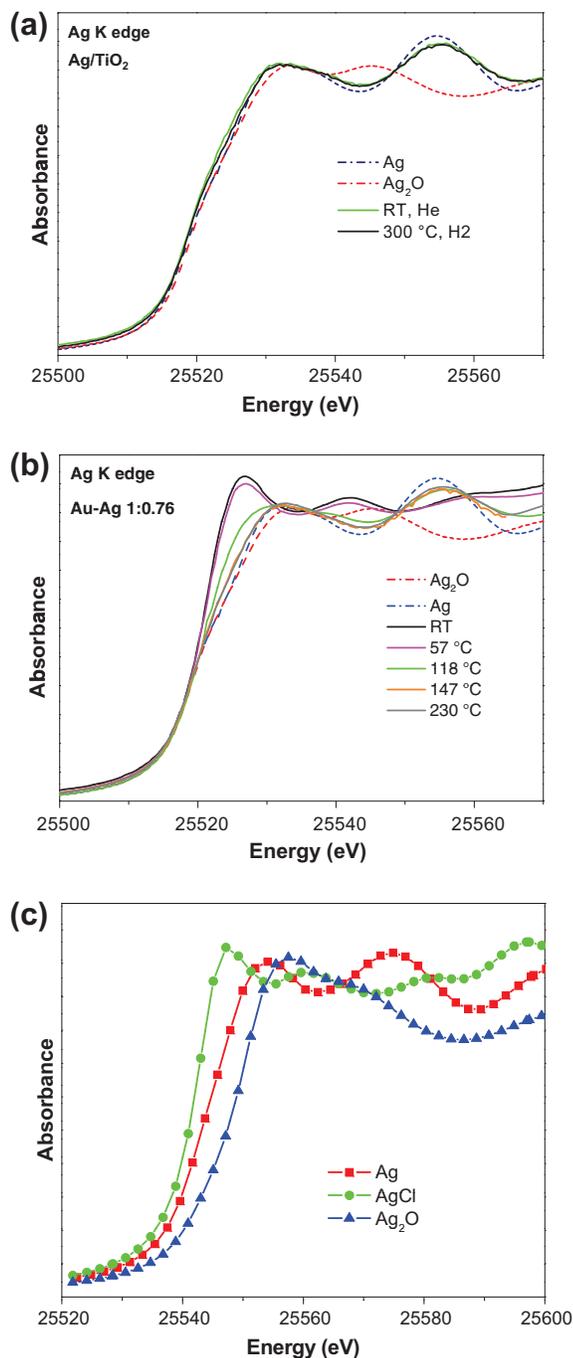
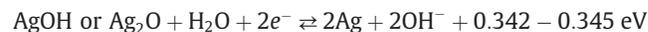


Fig. 4. XANES spectra at the Ag K-edge of (a) Ag/TiO₂ catalyst after drying at 80 °C and after activation in hydrogen at 300 °C and Ag⁰ and Ag^I (Ag₂O) references; (b) Au-Ag 1:0.76 catalyst, after drying at 80 °C and during activation in hydrogen at increasing temperatures. (c) FEFF8 simulations of the XANES spectra at the Ag K-edge of Ag₂O, Ag⁰, and AgCl.

To interpret the XANES spectra at the Ag K-edge of the bimetallic sample before thermal treatment, the XANES spectra of Ag₂O, Ag, and AgCl were calculated using the FEFF 8.0 code [41] (Fig. 4c). For Ag₂O and Ag, although the edge position is shifted, due to the difficulty of calculating the self-energy [42], the XANES shapes are similar to the experimental ones (Fig. 4a and b), which validates the comparison between calculated and experimental spectra. So the fact that the calculated XANES of AgCl has a shape similar to the experimental signal after drying is an indication that the initially deposited Ag species have reacted, at least partially,

with chlorides introduced during DPU of Au (HAuCl₄ precursor). The easy formation of AgCl by reaction of Ag⁺ species and Cl⁻ is frequently evoked in the literature related to the synthesis of supported Au-Ag particles [31,32]. However, the formation of AgCl requires that Ag in the metallic state on titania before gold deposition be reoxidized. Consider the following redox potentials [43]:



The Au³⁺/Au redox potential is higher than that of Ag⁺/Ag; as a consequence, the gold precursor is indeed able to oxidize metallic silver.

3.4. TPR characterization

The reducibility of the catalysts was also studied by TPR. Fig. 5 displays the TPR profiles of Au/TiO₂, Ag/TiO₂, and the bimetallic Au-Ag/TiO₂ samples. In the case of Ag/TiO₂, no reduction peak is observed, which confirms the XANES result (Fig. 4a) that Ag was already reduced in the dried sample. In the case of Au/TiO₂, the reduction profile is characterized by a peak with a maximum at $T = 120$ °C. The reduction in the sample begins at 100 °C and ends at ≈ 165 °C, in agreement with the XANES results, which showed that Au was still in the oxidized form after drying, and was reduced between 50–80 and 160 °C.

For the bimetallic samples, the reduction profile is characterized by a peak with a maximum at temperatures between 122 and 126 °C, i.e., close to that of Au/TiO₂. However, some differences are observed if one considers the temperatures at which reduction starts and ends. In Au-Ag/TiO₂ samples, reduction starts and ends at lower temperatures ($T_{\text{start}} \approx 75$ °C, $T_{\text{end}} \approx 150$ °C, respectively) than in Au/TiO₂ ($T_{\text{start}} = 100$ °C, $T_{\text{end}} = 160$ °C), which is consistent with the XANES results: reduction between 50 and 100 °C for gold and between 60 and 150 °C for silver (Figs. 3 and 4).

3.5. UV-visible characterization

The UV-visible spectra (Fig. 6a) of the monometallic and bimetallic catalysts reduced at 550 °C show a broad absorption band due to the surface plasmon resonance (SPR) of gold and silver. The plasmon band is centered at 560 nm for Au/TiO₂ and 480 nm for Ag/TiO₂, and the absorption band is blue-shifted from 560 to 540 nm as the percentage of silver increases in the bimetallic catalysts; the width of the surface plasmon band increases as well.

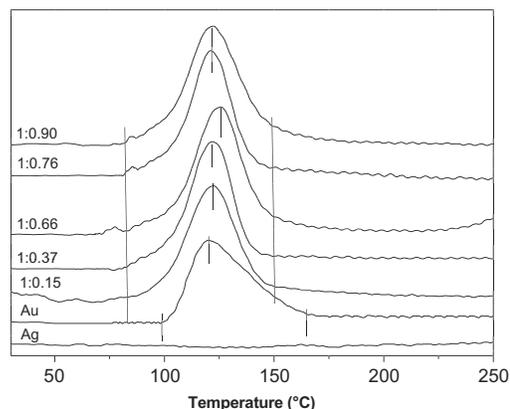


Fig. 5. TPR profiles of monometallic Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ and bimetallic Au-Ag catalysts with various Au/Ag ratios.

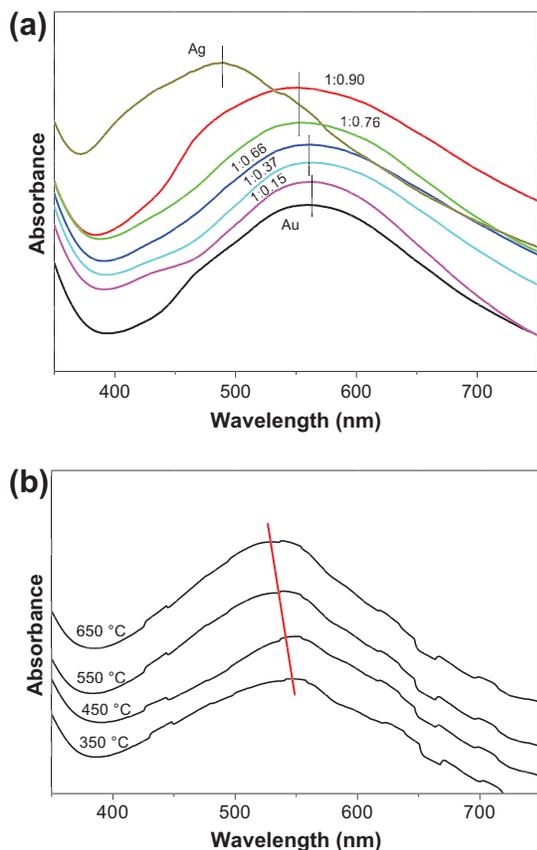


Fig. 6. UV–visible spectra of (a) Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ and bimetallic Au–Ag catalysts with various Au/Ag ratios after activation in H₂ at 550 °C; (b) catalyst Au–Ag 1:0.76 after different temperatures of activation in H₂.

Fig. 6b shows the UV–visible spectra of the Au–Ag 1:0.76 sample activated at various temperatures between 350 and 650 °C. The maximum of the absorption band shifts from 554 to 540 nm as the temperature increases, while the bandwidth becomes slightly narrower.

3.6. Electron microscopy: size and composition of the nanoparticles

Fig. 7 shows typical images of Au–Ag 1:0.76 reduced in hydrogen at 350, 450, 550, and 650 °C. The average metal particle size and the size distribution, reported in Table 2 and Fig. 8, increase with temperature. Table 3 reports the metal particle size in the Au–Ag catalysts with different Ag/Au ratios and after activation at 550 °C. Whatever the Au/Ag ratio, the average particle size is the same, 3.7–3.9 nm. The particles are much smaller than the Ag particles in Ag/TiO₂ (9 nm) and almost the same size as gold particles in Au/TiO₂ (4.1 nm).

To determine the homogeneity of the composition of the particles in bimetallic samples, a systematic study of the Au–Ag 1:0.76 catalyst reduced in H₂ at 350, 550, and 650 °C was performed by micro-EDS coupled to transmission electron microscopy. For each sample, about 40 individual particles randomly selected in a unique zone of the catalyst were analyzed. Table 2 reports the percentage of mixed particles (particles that contain both Au and Ag) and also the percentage of particles that have an Au/Ag atomic ratio close to the actual Au/Ag ratio, i.e., 1:0.76.

When the sample is treated at 350 °C, three kinds of particles are observed: monometallic Au and Ag (in low proportion) and bimetallic Au–Ag (75%). Among the 75% of bimetallic particles,

only 10% have an Au/Ag atomic ratio close to the actual Au/Ag ratio. The particle composition in this sample is therefore not homogeneous. When the sample is treated at 550 °C, 90% of the particles are bimetallic and about 30% of them have an Au/Ag ratio close to the actual Au/Ag ratio determined by chemical analysis. In the sample treated at 650 °C, all of the particles analyzed are bimetallic and about 60% of them have an Au/Ag ratio close to the actual ratio.

4. Discussion

4.1. Oxidation state of gold and silver in the dried samples

According to XANES (Fig. 3a) and TPR (Fig. 5), gold in dried Au/TiO₂ is mainly present in the oxidized state III, in agreement with former work [10,38]; this is also true for gold in Au–Ag/TiO₂ (Fig. 3b). In contrast, Ag in dried Ag/TiO₂ is already reduced after drying (XANES in Fig. 4a and TPR in Fig. 5), whereas in Au–Ag/TiO₂, it is still in the oxidized state I and in the form of AgCl, as already discussed (Fig. 4b). The reason for the different oxidation states of silver may be that AgCl in Au–Ag/TiO₂ is less reducible than AgOH in Ag/TiO₂, or that interaction with the gold precursor, i.e., the gold–urea complexes formed during DPU [38], inhibits silver reduction. On the other hand, it is possible that the silver fraction, which is leached during the washing step after Au DPU, and leads to lower Ag loading in Au–Ag/TiO₂ than in Ag/TiO₂ (Table 1), is some of the precipitated AgCl not interacting with the support.

4.2. Reducibility of gold and silver

Gold reduction occurs at a lower temperature in Au–Ag/TiO₂ 1:0.76 (total reduction at 100 °C according to XANES in Fig. 3b) than in Au/TiO₂ (total reduction at 160–165 °C according to XANES (Fig. 3a) and to TPR (Fig. 5)). Such low-temperature reduction has already been observed in Au/TiO₂ samples [44–46]. According to Fig. 3c, the reduction in gold occurs in two steps, first fast reduction in most of the gold and then slow reduction in the remaining gold; this reduction process is shifted toward lower temperature in the case of Au–Ag/TiO₂. The difference in gold reducibility might result from interaction between Au and Ag species.

In contrast, reducibility of silver is delayed in Au–Ag/TiO₂ 1:0.76 (total reduction at 150 °C according to XANES, Fig. 4b) compared with Ag/TiO₂, in which Ag is already reduced after drying at 80 °C. As mentioned earlier, the reason could be that the silver precursors are different in the two samples, AgCl and AgOH. As the reduction in gold occurs at lower temperature than that of silver, according to XANES, the TPR profile of Au/Ag catalysts can be interpreted as a combination of the reduction in both metal precursors, gold first, at the beginning of the reduction peak, and then silver, in the latter part of the reduction peak.

4.3. Evolution of the metal particles in the reduced samples

Once reduction in gold and silver is over above 150 °C, and when higher hydrogen thermal treatments are applied, between 350 and 650 °C, the average size of the metal particles increases. Meanwhile, the metal particles become more bimetallic (Table 2). After activation at 350 °C, micro-EDS shows that only 75% of the particles are bimetallic. This is probably because the two metals were sequentially deposited on the support (first silver, then gold) and do not interact with each other until both gold and silver or gold or silver atoms become mobile when the activation temperature is high enough. Since gold and silver are miscible in all proportions, mobility favors the formation of bimetallic particles. The fact that metal particle size increases and the

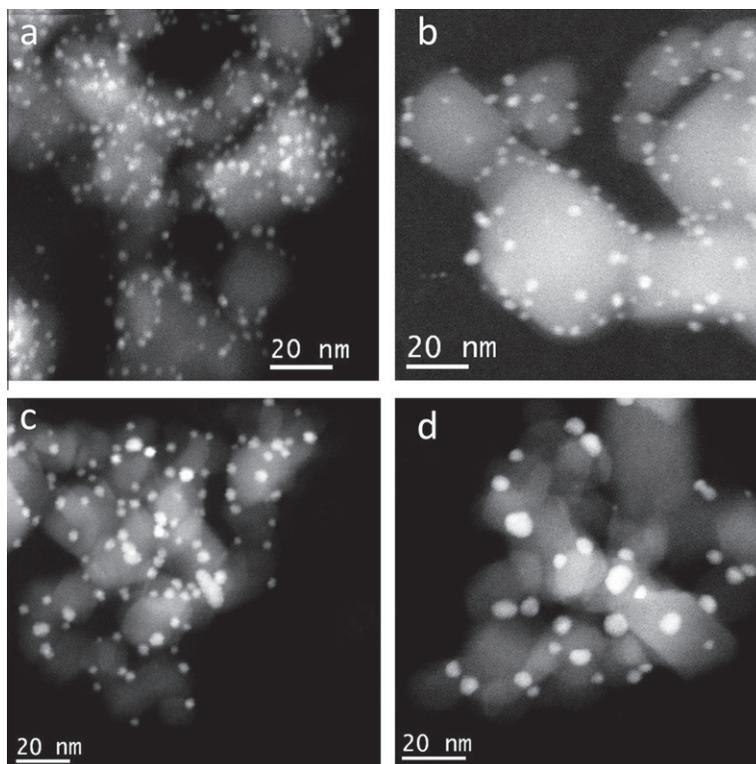


Fig. 7. HAADF images of Au–Ag 1:0.76 catalyst after different temperatures of activation in H₂: (a) 350 °C, (b) 450 °C, (c) 550 °C, (d) 650 °C.

Table 2

Evolution of the average particle size and particle composition (determined by micro-EDS) in catalyst Au–Ag 1:0.76 as a function of the activation temperature.

Activation temperature (°C)	Average particle size (nm)	Standard deviation (nm)	% of particles containing both Au and Ag	% of particles with Au/Ag ratio of 0.76 ± 0.08
350	2.6	0.63	75	10
450	3.3	0.72	–	–
550	3.9	0.99	90	30
650	5.4	1.80	100	60

particles become more bimetallic as the activation temperature increases from 350 to 650 °C (Table 2) is in line with this interpretation. In a former study [47], some of us showed that the size of gold particles in Au/TiO₂ prepared by DPU barely changed during reduction under H₂ between 300 and 500 °C, from 1.7 to 2.1 nm. We can therefore tentatively propose that the increase in size observed in the Au–Ag samples results from silver mobility and leads to larger particles, but also to particles more homogeneous in composition, as observed by micro-EDS (Table 2).

The UV–visible spectra of Au–Ag/TiO₂ 1:0.76 (Fig. 6b) slightly change with the activation temperature; the maximum of the absorption band shifts from 555 to 540 nm, and the bandwidth becomes slightly narrower as activation temperature increases. This could be also an indication of the formation of more homogeneous particles. However, this could be also due to enrichment of the particles' surface with silver when the activation temperature is increased. Indeed, Wang et al. [24] in a study with Au–Ag/MCM41 catalysts proposed, based on complementary XPS experiments, that the blue shift of the SPR band with the higher reduction temperature implied changes in particle surface composition and surface enrichment with Ag. The change in the position of the maximum SPR could also be related to change of metal particle size

[48], which also occur when the temperature of activation is increased (Table 2).

4.4. Catalytic properties of Au–Ag catalysts pretreated at various temperatures

Activation temperature has an important consequence for catalytic performance, because conversion increases when activation temperature increases (Fig. 1b), but it reaches a maximum at an activation temperature of 550 °C. This optimum may result from the fact that as the activation temperature increases, on the one hand, the particle becomes more bimetallic and more homogeneous in composition, according to micro-EDS (Table 2), which is advantageous for activity (synergetic effect), but on the other hand, the particles increase in size (Table 2), which is detrimental for activity. The highest activity at 550 °C may therefore result from a compromise between particle size and particle composition.

Wang et al. [26] previously reported that reduction in Au–Ag/MCM-41 at 550–600 °C also led to the highest activity in CO oxidation at room temperature. They also provided evidence for a synergetic effect between gold and silver in Au–Ag catalysts on various nonreducible supports such as MCM-41, SiO₂, and Al₂O₃ [24–26,30,31]. They proposed that Ag plays a key role in the activation of oxygen and that particle size is not a critical factor, as in the case of monometallic gold catalysts. In a detailed study on the adsorption of oxygen on Au–Ag alloy particles of about 100 nm supported on alumina, Kondarides and Verykios [49] found that molecular oxygen adsorption on Ag is favored by the presence of Au. Wang et al. [26] proposed that oxygen could be adsorbed and activated on the Ag sites of the alloy particle surface, while CO adsorbs on Au. Note that it has been shown previously that CO adsorption on gold occurs only on low-coordinated sites [10,50]. Wang et al. [26] also proposed that molecular oxygen would be more easily

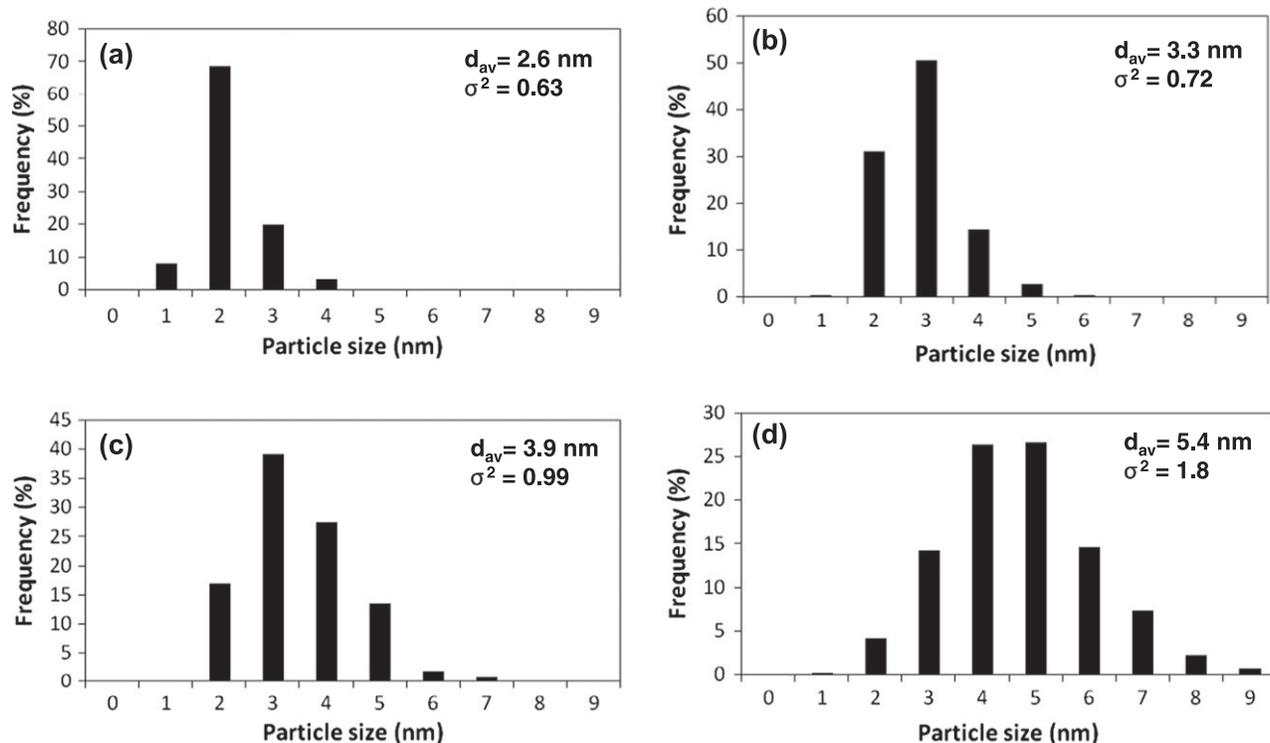


Fig. 8. Histograms of metal particle size in Au–Ag 1:0.76 catalysts after different temperatures of activation in H₂: (a) 350 °C, (b) 450 °C, (c) 550 °C, (d) 650 °C. The average particle size (d_{av}) and the standard deviation (σ^2) are reported.

Table 3

Average particle size in catalysts with various Au/Ag atomic ratios, activated in hydrogen at 550 °C.

Catalyst	Average particle size (nm)	Standard deviation (nm)
Au/TiO ₂	4.1	0.82
Au–Ag 1:0.37	3.8	0.86
Au–Ag 1:0.66	3.7	0.82
Au–Ag 1:0.76	3.9	0.99
Au–Ag 1:0.90	3.8	0.87
Ag/TiO ₂	9.0	3.40

activated by the Au–Ag ensemble on the surface to form O₂⁻ species than on Ag. Moreover, their DFT calculation showed that in CO oxidation, an electron transfer from Ag to the antibonding orbital of the O₂ molecule weakens the O–O bonding, thus improving the oxygen activation. With a neighboring adsorbed CO, the oxygen transfer reaction then would occur easily, explaining the synergetic effect between gold and silver.

4.5. Evolution of the catalytic properties with the Au/Ag ratio after activation at 550 °C

Whatever the Au/Ag ratio, the average size of the metal particles in the Au–Ag/TiO₂ catalyst is constant (3.7–3.9 nm) and is almost the same as that of the monometallic gold particles (4.1 nm), but is much smaller than that of the silver particles in Ag/TiO₂ (9 nm) (Table 3). This suggests that the average particle size in bimetallic catalysts is driven by the presence of gold, which also attests to the existence of Au–Ag interactions.

The UV–visible spectra of the Au–Ag/TiO₂ samples activated at 550 °C (Fig. 6a) show that the SPR band is blue-shifted and the bandwidth increases, as the proportion of silver in the bimetallic

catalysts increases. In the case of the Au–Ag 1:0.9 sample, a shoulder at 480 nm is clearly visible and can be attributed to the presence of monometallic or poorly bimetallic silver particles. Since we know from micro-EDS (Table 2) that Au–Ag 1:0.76 contains a rather low proportion of bimetallic particles, with an Au/Ag ratio close to the one given by chemical analysis, it can be assumed that in Au–Ag 1:0.9, this proportion is still lower and the proportion of monometallic Ag particles still higher. So the blue shift and the bandwidth increase could result from an increasing proportion of monometallic silver particles, i.e., from an increase in the inhomogeneity of the Au/Ag composition in the particles as the proportion of silver increases.

4.6. Evolution of the catalytic properties with the Au/Ag ratio for catalysts activated at 550 °C

It is interesting to note that in the range of temperatures at which Ag/TiO₂ is completely inactive (<60 °C), the Au–Ag samples are more active than gold (Fig. 1a), except Au–Ag 1:0.15, which is not very different from monometallic gold. This is clear evidence of a synergetic effect between gold and silver. Although the samples containing more silver show rather close conversion, it seems that the most active catalyst is Au–Ag 1:0.37 catalyst (Fig. 1a). This result is in agreement with the results by Wang et al. [26], who showed that for a series of Au–Ag catalysts on MCM-41 prepared with preformed colloids, Au–Ag 3:1 catalyst (equivalent to 1:0.33) gave the highest activity in CO oxidation reaction. However, these results are different from those obtained by Wang et al. [51] in another study of CO oxidation over a series of Au–Ag/SiO₂ catalysts, also prepared by a colloidal method, which showed that the Au–Ag 1:1 catalyst was the most active catalyst.

In addition to the synergetic effect due to the addition of silver to gold and the formation of bimetallic particles, the Au–Ag/TiO₂

Table 4

Comparison of the reaction rates for the CO oxidation of Au–Ag/TiO₂ catalysts with those reported in the literature.

Catalyst	T (°C)	Average particle size (nm)	Contact time (g _{cat} h mol _{CO} ⁻¹)	Reaction rate (mol mol _{Au} ⁻¹ s ⁻¹)	Source
Au–Ag 1:0.15	30	–	16	0.070	This work
Au–Ag 1:0.37	30	3.8	16	0.086	This work
Au–Ag 1:0.66	30	3.7	16	0.076	This work
Au–Ag 1:0.76	30	3.9	16	0.079	This work
Au–Ag 1:0.90	30	3.8	16	0.069	This work
Au–Ag/MCM-41 1:0.13	30	4.1	23.4	0.060	[31]
Au–Ag/SiO ₂ 1:0.31	20	3.3	2.2	0.050	[30]
Au–Ag/SiO ₂ 1:0.52	20	3.4	2.2	0.028	[30]

catalysts exhibit much better stability than the monometallic gold catalysts in CO oxidation (Fig. 2). The same observation was made by Wang et al. in the case of Au–Ag/MCM41 [25,26,30]. It therefore seems that the stability of the bimetallic Au–Ag catalysts is independent of the nature of the support. The initial increase in activity within the first 2–3 h of reaction, which is not observed with monometallic gold, could be explained by restructuring of the particles and surface enrichment by one of the metals in the presence of the reactant mixture. For example, it has been shown in gold-based bimetallic systems such as Au–Ag [24], Au–Pd [52], and Au–Pt [53] that the surface composition and the particle structure change greatly with temperature. CO oxidation is a highly exothermic reaction, which could induce an increase in temperature in the particles and particle restructuring. It must also be noted that the catalytic activity of our Au–Ag/TiO₂ catalysts measured at 30 °C (Table 4) is very close than those of Au–Ag/MCM41 and Au–Ag/SiO₂ catalysts for similar reaction temperatures and particle sizes [30]. In contrast to the case of CO oxidation over monometallic gold catalysts, use of a reducible support such as titania does not lead to Au–Ag catalysts much more active than those supported on nonreducible supports such as silicas. This is a good indication that in the case of the Au–Ag catalysts, the reaction takes place on the metal particles, and that because oxygen can be activated on silver surface atoms, the involvement of the support in the reaction mechanism is either null or negligible. This would require confirmation with a comparative study involving Au–Ag catalysts prepared with the same method of preparation, containing the same particle size, and tested under strictly the same conditions.

5. Conclusions

We have developed a new method of preparation of Au–Ag/TiO₂ catalysts based on sequential deposition–precipitation of silver and then gold, which leads to rather small metal particles (~4 nm). Au–Ag/TiO₂ catalysts activated in H₂ at high temperature (550 °C) exhibit significantly higher activity in CO oxidation at RT and better temporal stability than monometallic gold catalysts containing particles of the same size (4 nm); monometallic silver catalyst is inactive at RT. These results confirm that there is a synergetic effect between gold and silver. In addition, the catalytic activities determined with the Au–Ag/TiO₂ catalysts compared well with those obtained for Au–Ag on nonreducible supports, indicating that the support is not involved in the reaction as in the case of monometallic gold catalysts and that molecular oxygen can be activated on silver atoms. On the other hand, the results obtained on the reducibility of the metal precursors in the dried samples, the metal particle size, and catalytic activity all give indirect evidence for interaction between Au and Ag in the reduced Au–Ag/TiO₂ samples, which was confirmed by micro-EDS analysis

performed on individual particles. Moreover, as the temperature of activation under H₂ increases, the Au/Ag atomic ratio measured in the particles becomes closer to the value given by catalytic chemical analysis, indicating the formation of better-alloyed particles as the reduction temperature increases.

Acknowledgments

The authors acknowledge the scientific committee of synchrotron SOLEIL for giving them access to the SAMBA beamline, and the SOLEIL staff for efficient assistance, especially to Stephanie Belin. The authors also acknowledge CONACYT and CNRS for funding the collaboration between Mexico and France within the framework of an international bilateral program. We also thank the projects CONACYT 55154, Mexico and PAPIIT 108310, UNAM, Mexico for financial support.

References

- [1] G.C. Bond, *Catal. Today* 72 (2002) 5.
- [2] F. Moreau, G.C. Bond, *Catal. Today* 122 (2007) 215.
- [3] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, first ed., vol. 6, Imperial College Press, London, 2006.
- [4] B. Roldan-Cuenya, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3127.
- [5] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 2 (1987) 405.
- [6] J. Gong, C.B. Mullins, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1063.
- [7] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- [8] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15210.
- [9] M. Haruta, *Chem. Record* 3 (2003) 75.
- [10] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357.
- [11] P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Mol. Catal. A* 213 (2004) 235.
- [12] D. Andreeva, *Gold Bull.* 35 (2002) 82.
- [13] F. Yang, M.S. Chen, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 254.
- [14] D.E. Starr, S.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund, *Top. Catal.* 36 (2005) 33.
- [15] M.C. Raphulu, J. McPherson, E. van-der-Lingen, J.A. Anderson, M.S. Scurrill, *Gold Bull.* 43 (2010) 334.
- [16] Y. Hao, M. Milhaylov, E. Ivanova, K. Hadjivanov, H. Knözinger, B.C. Gates, *J. Catal.* 261 (2009) 137.
- [17] http://www.premchemltd.com/runtime/uploads/Files/Premier_Chemicals_NanAucat_Gold_Catalyst_Brochure.pdf.
- [18] L. Guzzi, G. Lu, Z. Zsoldos, *Catal. Today* 17 (1993) 459.
- [19] H. Nakatsuji, Z.M. Hu, H. Nakai, *Surf. Sci.* 387 (1997) 328.
- [20] A.L. de Oliveira, A. Wolf, F. Schüth, *Catal. Lett.* 73 (2001) 157.
- [21] D. Tian, G. Yong, Y. Dai, X. Yan, S. Liu, *Catal. Lett.* 130 (2009) 211.
- [22] Y. Iizuka, T. Miyamae, T. Miura, M. Okumura, M. Daté, M. Haruta, *J. Catal.* 262 (2009) 280.
- [23] Y. Iizuka, A. Kawamoto, K. Akita, M. Daté, S. Tsubota, M. Haruta, *Catal. Lett.* 97 (2004) 203.
- [24] A. Wang, C. Chang, C. Mou, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18860.
- [25] A. Wang, Y.P. Hsieh, Y.F. Chen, C.Y. Mou, *J. Catal.* 237 (2006) 197.
- [26] A.Q. Wang, J.H. Liu, S.D. Lin, T.S. Lin, C.Y. Mou, *J. Catal.* 233 (2005) 186.
- [27] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New York, 1958.
- [28] P.P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement, New York, 1965.
- [29] F.A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys*, Second Supplement, New York, 1969.
- [30] X. Liu, A. Wang, X. Yang, T. Zhang, C.Y. Mou, D.S. Su, J. Li, *Chem. Mater.* 21 (2009) 410.
- [31] C.-W. Yen, M.L. Lin, A. Wang, S.A. Chen, J.M. Chen, C.Y. Mou, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 17831.
- [32] A.R. Vilchis-Nestor, M. Avalos-Borja, S.A. Gómez, J.A. Hernández, A. Olivas, T.A. Zepeda, *Appl. Catal. B* 90 (2009) 64.
- [33] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634.
- [34] M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153.
- [35] X. Bokhimi, R. Zanella, C. Angeles, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14101.
- [36] A. Gómez-Cortés, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 9710.
- [37] A. Hugon, L. Delannoy, J.-M. Krafft, C. Louis, 2010.
- [38] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 62.
- [39] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* 107–08 (2005) 768.
- [40] X. Sécorde, E. Berrier, M. Clément, *Harrick Scientific Application Note* 701204.
- [41] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7565–7576.
- [42] J.J. Kas, J. Vinson, N. Trcera, D. Cabaret, E.L. Shirley, J.J. Rehr, *J. Phys. Conf. Ser.* 190 (2009) 012009.
- [43] <http://home.kpn.nl/vanadovv/RedPot.html#ag>.
- [44] D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev, M.V. Abrashev, *Appl. Catal. A* 209 (2001) 291.
- [45] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J.L. Blin, L. Gigot, B.L. Su, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 25.

- [46] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J.M. Saniger, *J. Mol. Catal. A* 278 (2007) 200.
- [47] A. Hugon, L. Delannoy, C. Louis, *Gold Bull.* 41 (2008) 127.
- [48] J.A. Reyes-Esqueda, A. Bautista-Salvador, R. Zanella, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 3843.
- [49] D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *J. Catal.* 158 (1996) 363.
- [50] T.V.W. Janssens, A. Carlsson, A. Puig-Molina, B.S. Clausen, *J. Catal.* 240 (2006) 108.
- [51] C. Wang, H. Yin, R. Chan, S. Peng, S. Dai, S. Sun, *Chem. Mater.* 21 (2009) 433.
- [52] H.B. Liu, U. Pal, R. Perez, J.A. Ascencio, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5191.
- [53] H.B. Liu, U. Pal, J.A. Ascencio, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19173.

Improved Activity and Stability in CO Oxidation of Bimetallic Au-Cu/TiO₂ Catalysts Prepared by Deposition-Precipitation with Urea

Alberto Sandoval¹, Catherine Louis², Rodolfo Zanella^{1,*}

¹ *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, México D. F. Mexico*

² *Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR CNRS 7197, Université Pierre et Marie Curie-UPMC, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

*Corresponding author: rodolfo.zanella@ccadet.unam.mx;

Tel. +52(55)56228635;

Fax + 52(55)55500654

Abstract

Au-Cu bimetallic catalysts supported on TiO₂ were prepared for the first time by sequential deposition-precipitation with urea method, copper first then gold. Au-Cu catalysts with four different Au:Cu atomic ratios were synthesized (1:0.4 to 1:1.2). The highest catalytic activity was obtained for the catalyst with an Au:Cu ratio of 1:0.9. This catalyst presented a TOF almost 3 times higher than the one of Au/TiO₂. The activation of Au-Cu catalysts in air at 300 °C produced more active catalysts than the activation under hydrogen at the same temperature. Characterization by TPR and DRIFTS coupled with CO adsorption show that in the samples activated in air, gold is in metallic form while copper is in the form of an oxide, and that are in interaction, probably forming a Au/CuO/TiO₂ system. The calcined Au-Cu/TiO₂ catalysts present a better temporal stability than monometallic gold catalysts in the reaction of CO oxidation at 20 °C. Compared to monometallic catalysts, the better catalytic results of calcined Au-Cu/TiO₂ indicate a promoting effect between gold and copper oxide in the reaction of CO oxidation. When the Au-Cu catalyst is activated in hydrogen, it is less active and bimetallic Au-Cu alloy nanoparticles are formed at temperatures near to 300 °C.

Introduction

Frequently the physical and chemical properties of bimetallic particles are found to be very different from their single metal counter parts. In particular various physical properties and electronic structure are found to significantly vary as a function of composition and particle size. Catalytic activity and selectivity of bimetallic systems can be found to be superior to either of the corresponding monometallic catalysts [1-3]. The enhanced properties of bimetallic catalysts are generally attributed to either ensemble or ligand effects although other factors related to particle size effects, support effects, and catalyst stability have been invoked [4].

Now it is well established that gold nanoparticles supported on oxide supports are active in many reactions of both industrial and environmental importance [5]. The most remarkable catalytic properties of supported gold have been obtained for the reaction of CO oxidation at ambient temperature [5-8]. Although supported gold nanoparticles have proven to be extremely active, most Au catalysts still suffer from rapid deactivation, which is a drawback for practical applications. The deactivation mechanism is often attributed to the agglomeration/sintering of Au particles [9-12], the formation of carbonates adsorbed on the active sites [13,14], the consumption of catalyst surface OH groups during CO oxidation, or the change of oxidation state of gold [15,16].

On the other hand, both experimental works and theoretical calculations have shown that the adsorption and activation of O₂ are important steps in CO oxidation reaction [17-20]. While gold nanoparticles are known to adsorb CO molecules on their low coordination sites, they do not strongly adsorb and activate oxygen molecules [21,22]. Thus, the oxide support is supposed to play an important role in the activation of oxygen, especially those

with good redox property. A way to improve the Au capability to activate oxygen could be to combine gold within bimetallic particles with a second metal able to dissociate O₂. Activated O₂ could easily react with adsorbed CO on a neighboring gold atom, and produce CO₂.

It has been proposed that in Au-Cu systems, Cu can facilitate the activation of molecular oxygen [23], and that bimetallic Au-Cu alloy catalysts are significantly more active than monometallic Cu and Au catalysts in CO oxidation reaction, due to a synergistic interaction between Cu and Au [2,24-27]. It has also been shown that Au-Cu catalysts are also more stable under reaction conditions in oxidation of CO and more resistant against sintering induced by high-temperature calcination [25,27,28].

Recently, Liu et al. [29] showed that while gold remained as Au⁰ under any treatment conditions, copper was very sensitive to the treatment temperature and atmosphere in Au-Cu/SBA15 catalysts prepared by a two steps adsorption method. They proposed that the initially formed Au₃Cu₁ intermetallic phase in reduced catalysts transformed into gold core particles decorated with tiny CuO_x patches during CO oxidation, and that CO adsorbed on Au⁰ reacted with activated oxygen provided by the neighboring CuO_x, thus enhancing greatly the activity for CO oxidation. A similar phenomenon was observed by Bauer et al. [27] when alloyed Au-Cu supported on SiO₂ was calcined at 400 or 500 °C; they observed the oxidation of Cu⁰ and proposed the transformation of alloy Au-Cu particles into a Au-CuO_x composite. They also found that while the alloy Au-Cu/SiO₂ catalysts were inactive for CO oxidation, the catalytic activity dramatically increased after calcination. According to several papers [23,27,29] the most active phase in CO oxidation is not a Au-Cu alloy but a Au-CuO combination.

A few methods have been used to prepare supported Au-Cu catalysts. Impregnation method generated particles larger than 10-15 nm on TiO₂ [30] and CeO₂ [31-33], deposition precipitation at fixed pH by addition of ammonia or co-precipitation have also been used to prepare Au-Cu catalysts supported on TiO₂ [24,34-36], Al₂O₃ [28] and SBA-15 [23], providing average particle size between 2 and 5 nm. A combination of Cu impregnation and Au deposition-precipitation has also been used to obtain Au-Cu/TiO₂ catalysts [24,34], the average particle size reported in reference [24] was 2-3 nm, while in reference [34] it was not reported. Preformed Au-Cu colloidal nanoparticles have also been adsorbed [37] or impregnated [38] on TiO₂, the average particle size varied between 2 and 8 nm, the disadvantage of this method is that when preformed nanoparticles are used to impregnate a support, they are always larger than the colloidal nanoparticles (of about 2 nm) after thermal treatment performed to remove the stabilizing agents. Other methods involving successive adsorption of gold (HAuCl₄) or (Au(en)₂Cl₃) then copper (Cu(NO₃)₂ or Cu(C₂H₃O₂)₂) have been used to prepare Au-Cu supported on SiO₂ [26,27] or SBA 15 [25,29] producing average particle sizes of 3-4 nm. In some cases, gold is chemically reduced before adsorption of Cu species [26,29,39]

The goal of this work was to explore the possibility to prepare Au-Cu catalysts supported on a reducible TiO₂ support, by a method different from those already cited, i.e., by deposition-precipitation with urea that has been proved to be a very efficient method to prepare Au/TiO₂ catalysts [40,41], then to study their activity and stability in CO oxidation as a function of the condition of activation (gas and temperature) and try to elucidate the nature of the interaction between gold and copper atoms and the surface composition of the catalysts to explain their catalytic behavior.

2. Experimental

2.1 Catalyst Preparation

2.1.1 Preparation of Monometallic Samples

Titania Degussa P25 was used as support ($45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, nonporous, 70% anatase and 30% rutile, purity >99.5%). Commercial $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ both from Aldrich, were used as gold and copper precursors. Before preparation, TiO_2 was dried in air at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for at least 24 h to desorb species adsorbed on the surface. The nominal metal loadings in the monometallic catalysts were 4 wt. % for Au and 1.4 wt. % for Cu, which corresponds to 0.56 at. % for both samples.

The preparation of the 4 wt. % Au/ TiO_2 was performed by deposition-precipitation with urea (DPU) in the absence of light, following the previously reported procedure [40-42]. Briefly, the gold precursor, HAuCl_4 ($4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$), and urea (0.42 M) were dissolved in 50 mL of distilled water; the initial pH of the solution was 2.4. Then, 1 g of titania was added to this solution; thereafter, the suspension temperature was increased to $80 \text{ }^\circ\text{C}$ and kept constant for 16 h under stirring. Urea decomposition leads to a gradual rise in pH to 7.2.

The preparation of the 1.4 wt. % Cu/ TiO_2 sample was performed according to the same method with 1 g of TiO_2 and 54 mL of an aqueous solution containing $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$) and urea (0.42 M). The initial pH was ~ 3.2 . The suspension was vigorously stirred for 4 h at $80 \text{ }^\circ\text{C}$. The final pH was 7.4.

After the deposition-precipitation procedure, all samples were centrifuged, washed with water and centrifuged four times, and dried under vacuum for 2 h at 80 °C. After drying, the samples were stored at room temperature in a desiccator under vacuum, away from light in order to prevent any alteration [42].

2.1.2 Preparation of Bimetallic Samples

For these samples, the gold nominal loading was 4 wt. %, while that of copper was chosen to synthesize Au-Cu catalysts with different Au:Cu atomic ratios: 1:0.5, 1:0.75, 1:1 and 1:1.5. A sequential deposition method was used to prepare these catalysts. Copper was first deposited on TiO₂ according to the DPU method described above. After drying at 80 °C for 2 hours, gold was also deposited by DPU as described above. Then, these samples were washed, dried and stored as described above. The samples are identified as Au-Cu followed by the nominal Au/Cu atomic ratio, e.g., Au-Cu 1:0.5.

2.2. Catalytic Activity

The CO oxidation reaction was studied in a flow reactor at atmospheric pressure and increasing temperature from -5 to 500 °C (light off test). 40 mg of dried catalyst was first activated *in situ* in a flow of 40 mL/min of hydrogen or air with a heating rate of 2 °C/min up to the final chosen temperature, between 150 and 500 °C, followed by a temperature plateau of 2 h. After this treatment, the sample was cooled to -5 °C under the same gas. The reactant gas mixture (1% vol. CO and 1% vol. O₂ balanced with N₂) was introduced with a

total flow rate of 100 mL/min, and a heating rate of 2 °C/min. The gases were analyzed with an Agilent Technologies 6890N online gas chromatograph equipped with a FID detector, a methanizer and a HP Plot Q column. To measure the reaction rates and the activation energies, experimental conditions were determined so as to perform these measurements in kinetic regime. For that, different dilutions of Au-Cu samples in titania (the same one as the support) were done (e.g. 60% dilution: 60% sample + 40% titania) using catalysts sieved between 100 and 250 µm then calcined *in-situ* at 300 °C. The [reaction rate at 50 °C]/[concentration of active material] ratio was found almost constant (Koros-Nowak test), for dilutions between 40 and 60 % of active material; for a higher concentration of sample of 65 % the [reaction rate]/[concentration] ratio increased considerably. As a consequence, the reaction rates and Arrhenius plots were determined with catalysts with a dilution of 60%. The turnover frequencies (TOF), number of molecules of CO converted per surface atom of gold particles and per second, were determined from the reaction rates obtained in kinetic regime and the dispersion of gold (surface atoms/total atoms in the particle). The dispersion of gold was calculated with the assumption that gold particles were cuboctahedral with a hexagonal face in contact with the titania surface.

Stability of the catalysts vs. time on stream was examined at 20 °C during a 24 h-run, using 40 mg of catalyst activated *in situ* in air at the same heating rate and temperature plateau as described above.

2.3. Characterization Techniques

Chemical analysis of Au and Cu in the dried samples was performed by ICP in a Perkin Elmer Optima 4300 DV optical emission spectrometer. The Au and Cu weight loadings were expressed in grams of each metal per gram of sample.

Diffuse reflectance UV–visible spectra of the catalysts were obtained using a CARY 5000 (UV-VIS-NIR) spectrophotometer equipped with a Praying Mantis and a high temperature reaction chamber (Harrick). The spectra were recorded during the activation thermal treatment. In each experiment, approximately 25 mg of the dried sample was packed in the sample holder and pretreated *in situ* under hydrogen or air flow (30 mL min⁻¹ and 2°C min⁻¹) up to the chosen temperature, followed by a 30 min-plateau. A spectrum of Teflon (from Aldrich) was used as reference.

Hydrogen temperature programmed reduction (H₂-TPR) of the dried catalysts were performed in a RIG-150 unit under a flow of 10 % H₂/Ar gas mixture (30 mLmin⁻¹) and with a heating rate of 10 °C/min from room temperature to 400 °C. H₂O produced during the reduction process was trapped before the TCD detector.

After *ex situ* thermal treatment under the same conditions as for CO oxidation reaction, the samples were examined by transmission electron microscopy in a Jeol-2010 FasTem analytical microscope equipped with a Z-contrast annular detector and an EDS detector. The average size of gold particles and the histograms of particle sizes were established from the measurement of 800 to 1000 particles. The size limit for the detection of the metal particles on TiO₂ was about 0.6 nm. The average particle diameter d_s was calculated using the following formula: $d_s = \sum n_i d_i / \sum n_i$, where n_i is the number of particles of diameter d_i . The standard deviation was calculated with the formula: $\sigma = [\sum (d_i - d_s)^2 / \sum n_i]^{1/2}$. Micro-EDS measurements were performed over about 40 individual particles, randomly selected in

different zones of the catalyst. The Cu and Au atomic values obtained are qualitative because no calibration of the EDS-detector was performed with an Au-Cu alloy standard.

CO adsorption was followed by FTIR spectroscopy to characterize the metallic surface. The experiments were carried out in a Nicolet 670FT-IR spectrophotometer equipped with a Praying Mantis for DRIFT spectroscopy and a low/high temperature reaction chamber by Harrick. In each experiment, approximately 25 mg of dried sample was packed in the sample holder and pretreated *in situ* under hydrogen or air flow (30 mL min⁻¹, heating rate 2 °C/min) up to the chosen temperature followed by a plateau for 1 h. After the thermal treatment, the sample was cooled to room temperature under the same gas flow and then purged with N₂, before the introduction of 5% CO in N₂ (30 mL min⁻¹). A spectrum recorded under N₂ was used as reference, then several spectra were recorded under the CO flow until the band intensity was stable; then temperature was increased under CO, and the spectra were recorded at increasing temperatures.

3. Results

3.1 Elemental Analysis

Let us remind that the nominal metal loadings of the monometallic catalysts were chosen equal to 4 wt. % Au for Au/TiO₂ and 1.4 wt. % Cu for Cu/TiO₂, which corresponds to 0.56 at. % in both samples. Table 1 compares the nominal and the measured gold and copper loadings in wt. % and the Au:Cu atomic ratios for the Au-Cu samples. As expected from former studies on gold catalysts [40,41,43], the actual gold loadings are very close to the theoretical value (4 wt. %) whether the catalyst is mono or bimetallic. In the case of copper, it is between 81 and 83 % of the nominal loading whether the catalyst is mono or bimetallic, confirming that Cu can be deposited by this method [44] and that Cu is not

leached during Au deposition. In the following, the Au-Cu samples are designated by their actual loadings.

3.2 CO oxidation

Figure 1a shows the conversion of CO as a function of the reaction temperature for the four Au-Cu/TiO₂ catalysts activated under air at 300 °C. The results obtained for the monometallic catalysts are also reported for comparison. Au/TiO₂ sample is already active at 0 °C (CO conversion ≈ 62 %) whereas Cu/TiO₂ is completely inactive below 75 °C. It is interesting to note that in the range of temperatures at which Cu/TiO₂ is completely inactive (<75 °C), the Au-Cu samples are more active than gold except for Au:Cu 1:0.4, which is not very different from monometallic gold. These results provide a clear evidence of a synergetic effect between gold and copper. The samples containing more copper (1:0.7, 1:0.9, and 1:1.2) show rather close conversion. In the following, the Au:Cu 1:0.9 catalyst was used to study the influence of the temperature of activation in air, from 250 to 500 °C. Figure 1b shows that pretreatment at 300 °C in air leads to the most active catalyst.

Figure 2a shows the CO conversion as a function of the reaction temperature for the Au-Cu/TiO₂ catalysts after activation under hydrogen at 200 °C. Activation under hydrogen leads to less active catalysts than activation in air (Figure 1a), and to catalysts less active than monometallic Au/TiO₂. At reaction temperature higher than 100 °C the Au-Cu/TiO₂ catalysts become slightly more active than monometallic Au/TiO₂. The Cu/TiO₂ sample was completely inactive in the whole temperature reaction range (0-200 °C). Figure 2b shows that 200 °C is the optimal activation temperature under hydrogen for Au-Cu 1:0.9.

As the Au-Cu catalysts activated in air are more active than the ones activated in hydrogen, some of them were submitted to CO + O₂ stream during 24 hours at 20 °C, in

order to determine their stability. Figure 3 compares the results obtained for Au/TiO₂, Au:Cu 1:0.9 and Au:Cu 1:1.2 catalysts activated in air at 300 °C: while Au/TiO₂ deactivates continuously during the 24 h on stream and loses 62 % of the initial activity, the bimetallic Au:Cu 1:0.9 and Au:Cu 1:1.2 catalysts are much more stable since they lose less than 15 % of the initial activity. Hence the addition of Cu to Au catalysts leads to more stable catalysts than monometallic gold.

As shown in Table 2, the Au:Cu 1:0.9 catalyst is more active than Au/TiO₂ at 30 °C. The reaction rate (0.015 mol mol⁻¹Au s⁻¹) is almost 4 times higher than that of Au/TiO₂ tested in the same reaction conditions, and the TOF is also almost 3 times higher. Table 2 also shows that the reaction rate of our Au-Cu catalysts is very close than those previously reported of Au-Cu/TiO₂ and Au-Cu/SiO₂ for similar reaction temperatures and particle size [26,36]. To note that after calcination Cu is in the form of CuO_x and as proposed in sections 4.3 and 4.4. Au can be deposited on CuO_x, because of that the average particle size measured by TEM must correspond to the one of Au.

Figure 4 reports the Arrhenius plots of Au/TiO₂ and Au-Cu 1:0.9 catalysts obtained between 20 and 80 °C, i.e., at conversions lower than 15 %. As shown in Figure 4, the apparent activation energy of Au-Cu 1:0.9 catalyst is 19 KJ/mol while the one of Au/TiO₂ is 35 KJ/mol. The latter is similar to the values reported in the literature for Au/TiO₂ catalysts prepared by deposition-precipitation method [45]. The apparent activation energy of Au-Cu 1:0.9 catalyst is about the half of the activation energy of Au/TiO₂ catalyst. The difference is discussed later in Section 4.4.

To attempt to explain the catalytic results, characterizations were performed on the series of bimetallic samples and for the Au:Cu 1:0.9 sample after different activation temperatures. Comparisons are made with monometallic samples.

3.3 Reducibility of gold and copper in the dried samples

3.3.1 TPR characterization

The reducibility of the dried samples was studied by TPR. Figure 5A displays the TPR profiles of Au/TiO₂, Cu/TiO₂ and the bimetallic Au-Cu/TiO₂ samples. In the case of Au/TiO₂, the reduction profile appears as a single peak between 100 and 160 °C with a maximum at 120 °C. For Cu/TiO₂ the maximum of the peak is observed at 160 °C (140 - 185 °C). These results show that Au and Cu were still in the oxidized form after drying, and that they reduced at 120 and 160 °C, respectively. For the bimetallic samples, the reduction profile is also characterized by a single peak with a maximum that shifts from 133 to 154 °C when the Cu content increases in the sample, i.e. between the temperature of reduction of gold and the one of Cu. Moreover, the temperatures at which reduction starts and terminates are also shifted to higher temperatures when the Cu content is increased in the sample. These low temperature peaks have been assigned to the reduction of Au³⁺ [46,47] and Cu(II) oxide [30,48] species. A second broad reduction peak at temperatures higher than 300 °C is observed in Cu/TiO₂. This peak is shifted to lower temperature for Au:Cu catalysts. Such a broad reduction peak has been ascribed to the reduction of CuO particles having little or no interaction with the support [49].

In order to determine the oxidation state of Cu in the Au:Cu catalysts after calcination at 300 °C and after CO oxidation (for 1 h), TPR of Au:Cu 1:0.9 was performed (profiles b and c of Figure 5B, respectively). Let us remind that gold is completely reduced in Au/TiO₂ catalysts calcined at 300 °C, and remains reduced after CO oxidation [50]. The reduction peak observed at about 65 °C in both TPR profiles must therefore be due to

reduction of Cu species reoxidized during these steps. One can note however that the intensity of these peaks is much smaller than that of dried Au:Cu 1:0.9 in Figure 5A, and is at much lower T. For comparison, the TPR profile of dried Au/TiO₂ (thermogram a) and monometallic Cu/TiO₂ calcined samples (thermogram d) are shown.

In summary, after calcination, gold is totally reduced and copper is oxidized, while after reduction at 200 °C, which is the optimal activation temperature for CO oxidation (Figure 2b), gold is fully reduced, and copper is only partially reduced. The complete reduction of Cu is reached at temperatures near 300 °C.

3.3.2 UV-Visible characterization

The UV-Visible spectra of the Au/TiO₂, Cu/TiO₂ and Au-Cu 1:0.9 samples were recorded during *in situ* reduction under hydrogen between RT and 300 °C (Figure 6A). All the samples develop a broad band between 400 and 800 nm that increases in intensity as the reduction temperature increases. The band centered at ~530 nm for Au/TiO₂ (Figure 6Aa) and at ~580 nm for Cu/TiO₂ (Figure 6Ab) is due to the surface plasmon resonance (SPR) of metallic gold and copper, respectively [51-53]. The absorption band of Au-Cu 1:0.9 presents a maximum at ~570 nm (Figure 6Ac) with a shoulder at 620 nm that is not observed in the monometallic samples. It is interesting to note that while at 180 °C, the SPR band of Cu in Cu/TiO₂ and Au in Au/TiO₂ is already completely developed, its formation is delayed in Au-Cu 1:0.9; it starts to be visible above 180 °C and evolves up to 240 °C. These differences in the temperature of appearance of SPR between the monometallic and the bimetallic samples may indicate that the absorption band is not the mere summation of the SPR of Cu and Au, but might result from interaction of Au with Cu

species. The TPR (Figure 5) and UV-visible results (Figure 6) also confirm that gold and copper species are in an oxidized state in the dried samples (Au, Cu and Au-Cu).

The UV-visible spectra of Au/TiO₂, Cu/TiO₂ and Au-Cu 1:0.9 samples were also recorded during *in situ* calcination under air between RT and 300 °C (Figure 6B). The Au/TiO₂ and Au-Cu samples develop a SPR band (Figure 6Ba and c) while the Cu/TiO₂ sample does not (Figure 6Bb), which indicates that Cu remains as copper oxide in the monometallic sample. The plasmon band in the calcined Au/TiO₂ sample (Figure 6Ba) is centered at about 550 nm, i.e., is slightly shifted compared to the reduced sample (maximum at 530 nm, Figure 6Aa). Moreover the temperature at which the gold plasmon band appears in calcined Au/TiO₂ (220 °C) and the temperature at which the maximum intensity is reached (300 °C) (Figure 6Ba) is delayed compared to the reduced sample (140 and 180 °C, respectively, Figure 6Aa). This confirms former results that reduction of Au is slower in air than in hydrogen [54,55]. The differences in the plasmon band position and intensity as a function of the atmosphere of activation can be explained by the different size or shape of the gold particles [52]. It is well known that gold nanoparticles are smaller after reduction than after calcination at the same temperature [42,55]; this is shown in the next section.

3.4 Size and composition of the nanoparticles after activation

Figure 7 shows typical HAADF images of Au-Cu 1:0.9 activated in air at 200, 300, 400 and 500 °C. The average metal particle size increases with temperature from 2.4 nm to 5.6 nm (Table 3). The same trend is observed when the Au-Cu sample is activated in H₂, but the particles seem slightly smaller (Table 3). Table 4 reports the metal particle size in the Au-Cu catalysts with different Cu/Au ratios after activation at 300 °C in air or at 200 °C

in hydrogen. The average particle sizes of the calcined samples are slightly smaller, between 2.4 and 2.9 nm, than the ones in Au/TiO₂ (3.2 nm). The samples activated in hydrogen lead to slightly smaller particles (between 2.0 and 2.5 nm, Table 4). Let us note that it was not possible to observe Cu particles in calcined or reduced Cu/TiO₂, because of the lack of contrast between Cu and Ti.

In order to determine the composition of the particles in the bimetallic samples, about 40 individual particles were randomly analyzed by micro EDS in calcined and reduced Au-Cu 1:0.90 samples. Because of the limited sensitivity of the technique, EDS could not be performed on particles smaller than 2 nm. It is important to remind that these analyses are not quantitative (see Section 2.3), and to note that both Au and Cu are detected in all particle (Table 3 and Figure 8). The micro-EDS analysis of the Au-Cu 1:0.9 catalyst as a function of the activation temperature shows that when the activation temperature increases (under H₂ or air), the Cu/Au ratio decreases (Table 3) and the dispersion of the Cu/Au values decreases (Figure 8a and b) i. e. the composition of the particles becomes more homogeneous. Some of these results will be discussed later.

3.6 Surface composition of the catalysts by CO-DRIFTS

To investigate the surface composition of the particles in Au-Cu/TiO₂, CO adsorption was studied on the Au-Cu 1:0.9 sample by DRIFTS after *in situ* activation in hydrogen at 200 °C or air at 300 °C, and compared with the monometallic Au and Cu samples.

3.6.1 Reduced Samples

The introduction of CO at room temperature onto Au/TiO₂ reduced at 200 °C leads to the immediate appearance of one carbonyl band at 2101 cm⁻¹ (Figure 9a) that can be attributed to CO adsorbed on low coordinated surface Au⁰ atoms [56,57]. However, under the CO flow at RT, this band remains almost constant while a new band around 2074 cm⁻¹ and a shoulder around 2000 cm⁻¹ appear and increase. The band at 2074 cm⁻¹ has been assigned to negatively charged gold carbonyls [57,58,59], resulting from the creation of new sites of adsorption due to the reconstruction of the gold nanoparticles under CO [60]. Heating the sample in CO atmosphere at temperatures up to 200 °C induces a gradual decrease in intensity of all bands without complete disappearance, accompanied by a shift of the band at 2074 cm⁻¹ to lower frequencies (2032 cm⁻¹) (Figure 9b). This red shift can be attributed to the decrease of the CO dipole-dipole interaction because of the decreasing CO coverage of the gold particles as temperature increases [60].

The adsorption of CO on reduced Cu/TiO₂ (Figure 9c) leads to the appearance of an intense band at 2062 cm⁻¹ attributed to Cu⁰-CO [61], a shoulder at 2000 cm⁻¹ and a broad band centered at about 1900 cm⁻¹. Bands between 2000 and 1900 cm⁻¹ have been attributed to bridged CO species on Cu⁰ [62,63]. The broad band at 1900 cm⁻¹ has been also observed [64,65] on Cu(I)Y zeolite in spectra recorded at 25 °C, and attributed to CO bridged on two Cu⁺ species. According to these authors, they are among the few known bridging carbonyls formed on surface cation sites [65].

During heating up to 200 °C in CO atmosphere, the band at 2062 cm⁻¹ slightly decreases and shifts to 2046 cm⁻¹, this shift is associated with the decrease in the coverage of CO (Figure 9d), the shoulder at 2000 cm⁻¹ decreases and disappears while the band at 1900 cm⁻¹ increases. The decrease of the band at high wavenumbers with the increase in the band

around 1900 cm^{-1} has been previously observed [63] and it was proposed that this behavior is due to a reconstruction of the copper surface, that change the adsorption sites of CO due to the increase of the temperature. It is important to note that the Cu/TiO₂ spectra are much less intense than the Au/TiO₂ spectra in spite of the same atomic loadings. On the other hand, compared to Au/TiO₂, CO is more strongly bonded on Cu⁰ than on Au⁰, in agreement with the energy of adsorption obtained for Au/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃; 62 kJ/mol in CO adsorbed on Au⁰ [60] and 82 kJ/mol in CO adsorbed on Cu⁰ [63].

After admission of CO on the reduced Au-Cu 1:0.9 sample, two bands are observed, the first one centered at 2093 cm^{-1} attributed to Au⁰-CO and the second one centered at 2068 cm^{-1} attributed to Cu⁰-CO as well as shoulders at around 2010 and 1900 cm^{-1} (Figure 9e). They barely change with time under CO. However, one can note that the band at 2093 cm^{-1} is slightly shifted compared to the one of the reduced monometallic Au/TiO₂ catalyst (Figure 9a), and that the band at 2068 cm^{-1} is also slightly shifted compared to that of the reduced Cu/TiO₂ (Figure 9c).

When the Au-Cu catalyst is heated under CO up to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 9f), the band of Au⁰-CO at 2093 cm^{-1} gradually decreases and disappears as for Au/TiO₂ (Figure 9b), while the band at 2068 cm^{-1} shifts to 2048 cm^{-1} and increases, which is not observed in reduced Cu/TiO₂ (Figure 9d); the broad band at 1900 cm^{-1} increases as in reduced Cu/TiO₂. The spectra obtained at temperatures higher than $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ are very similar to those of the Cu/TiO₂ catalyst. This last fact may indicate that when the temperature increases, copper atoms migrate to the surface of the particles.

3.6.2 Calcined samples

The same DRIFTS study was performed after *in situ* calcination in air at 300 °C (Figure 10). For the Au/TiO₂ catalysts, the introduction of CO (Figure 10a) leads first to the appearance of a band at 2107 cm⁻¹ attributed to CO adsorbed on Au⁰ [56,57]. This band transforms in the band of Au^{δ-}-CO (2075 cm⁻¹) as in the case of reduced samples (Figure 9a), but much slowly. A shoulder is also observed, but at slightly higher frequency around 2015 cm⁻¹ instead of around 2000 cm⁻¹ (Figure 9a) but its assignment is uncertain; this band has been once observed [60] and on the basis of DFT calculation [66], it has been assigned to bridged CO species on metal gold atoms although gold is not known to bridge CO.

When the sample is heated in CO atmosphere, the band at 2075 cm⁻¹ decreases before disappearance at 300 °C (Figure 10b). The smaller band around 2100 cm⁻¹ also decreases in intensity, but seems to disappear at lower temperature. As for the reduced sample, the decrease of the band at 2075 cm⁻¹ is accompanied by a shift to lower frequencies (Figure 9b).

The adsorption of CO on calcined Cu/TiO₂ (Figure 10c) leads to the appearance of an intense band at 2106 cm⁻¹ attributed to Cu⁺-CO [61,67], and of a weak one at 2060 cm⁻¹ corresponding to Cu⁰-CO [61]. As in the reduced samples, the intensity of the bands of Cu/TiO₂ calcined samples is weaker compared to the intensity of the bands of Au/TiO₂ calcined sample. The both bands increase under CO without band shift. It has been reported that CO poorly adsorb on Cu²⁺ [65] and that Cu²⁺ can be reduced to Cu⁺ by CO at RT [67]. Heating Cu/TiO₂ in CO atmosphere at temperatures up to 150 °C results in an increase in intensity of the band of Cu⁺-CO and of Cu⁰-CO (Figure 10d), probably resulting from further reduction of oxidized copper. Between 150 and 300 °C, the intensity of the both bands decreases because of the shift in the equilibrium of CO adsorption-desorption.

However, at 300 °C, the Cu⁺-CO band is still observed but shifted to 2130 cm⁻¹ while that of Cu⁰-CO has disappeared.

In the case of the calcined Au-Cu 1:0.9 sample, after admission of CO in the cell (Figure 10e), a band at 2113 cm⁻¹ appears. According to the reference spectra (Figure 10a and c), it may result from the sum of the contributions of the Au⁰-CO (2107 cm⁻¹) and Cu⁺-CO bands (2106-2116 cm⁻¹). Under CO contact at RT, the band at 2072 cm⁻¹ attributed above to Au^{δ-}-CO (2075 cm⁻¹) appears and increases in intensity as in the case of Au/TiO₂, calcined (Figure 10a) or reduced (Figure 9a) while the intensity of the band at 2113 cm⁻¹ remains almost constant. This is a confirmation of the TPR results (Figure 5B) that gold is in reduced form and that Cu is in oxidized form in the calcined bimetallic catalysts. Heating the Au-Cu 1:0.9 sample in CO atmosphere at temperatures up to 300 °C results in a decrease of the intensity of the bands at 2113 cm⁻¹ and 2072 cm⁻¹ (Figure 10f). These decreases are accompanied by a shift of the band at 2113 to 2128 cm⁻¹ and by the appearance of a new band at 2040 cm⁻¹, which could correspond to a Cu⁰-CO, by analogy with the spectra of calcined Cu/TiO₂ (Figure 10d). Unlike Cu/TiO₂, for the Au-Cu 1:0.9 sample at 300 °C, the band at 2128 cm⁻¹ has disappeared.

4. Discussion

4.1 Dried samples

The appearance of reduction peaks in the TPR profiles (Figure 5) and the absence of SPR absorption bands in the first UV-visible spectra before thermal treatment, i.e., after drying (Figures 6A and B) indicate that both gold and copper are in oxidized state after preparation and drying, whether they are in monometallic or bimetallic samples.

According to former studies, copper is deposited onto the support as a copper hydroxide during deposition-precipitation with urea [44] and gold as a gold-urea compound [40]. For the Au-Cu samples, one can anticipate that gold, which is deposited after copper deposition, deposits preferentially on copper hydroxide rather than on titania. Indeed, the point of zero charge of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and CuO is about 9.5 while the one of TiO_2 is about 6.5 [68]. The Au species, negatively charged at the beginning of DPU (AuCl_4^- or AuOHCl_3^-) [40], can preferentially interact with $\text{Cu}(\text{OH})_2$ forming a Au/CuO system supported on TiO_2 (Scheme 1a) .

4.2 Reduced samples

As mentioned above, after thermal treatment under hydrogen at 200 °C, gold is in the metallic state, while copper is only partially reduced in the monometallic samples. This is attested by the presence of plasmon resonance absorption (Figures 6Aa,b) and of IR bands at 2101 cm^{-1} for Au/ TiO_2 and at 2062 cm^{-1} (Cu^0) and a shoulder at 2106 cm^{-1} (Cu^I) for Cu/ TiO_2 (Figure 9a,c) after reduction at 200 °C. TPR and UV-visible spectroscopy also show that gold reduces at lower temperature ($< 120\text{ °C}$) than copper (reduction peaks at 160 and 350 °C) (Figures 5A and 6Ac). In the case of the bimetallic system, a first TPR peak appears between 100 and 180 °C and a second broad and low intensity peak is observed at about 315 °C (Figure 5A). So after reduction at 200 °C, which is the optimal activation temperature for CO oxidation (Figure 3b); Au is metallic and Cu is partially reduced. In agreement with this, the UV-visible spectra (Figure 6Ac) show that the plasmon band still increases in intensity above 200 °C.

According to TPR and DRIFTS, it is possible that alloy Au-Cu particles form upon reduction: (i) the TPR profiles of the bimetallic samples (Figure 5A) are not the superimposition of those of Au/TiO₂ and Cu/TiO₂; (ii) the DRIFT spectra of the reduced bimetallic sample show bands of Au⁰-CO and Cu⁰-CO at 2093 and 2068 cm⁻¹, respectively (Figure 9e), shifted compared to those of the monometallic samples, 2101 and 2062 (Figure 9 a and c). Gold and copper, which have the same face center cubic (fcc) crystal structure and similar lattice spacing, are known to form alloy very easily [69,70].

If one compares the TPR profiles of each monometallic sample (Figure 5A) to their SPR absorption (Figure 6Aa and b), one can see that the temperatures of beginning and end of reduction in hydrogen are roughly the same. This is not true for the bimetallic Au-Cu 1:0.9 sample; the temperatures of appearance and evolution of the plasmon band (Figure 6Ac) are shifted to higher temperatures compared to the TPR profile (Figure 5A). The reason for that may be that if gold is in contact with copper and form alloy particles, the apparition and evolution of SPR band may be also modified. So the activation under hydrogen at temperatures near to 300 °C provokes the formation of Au⁰-Cu⁰ alloyed particles, as shown in scheme 1b.

4.3 Calcined samples

During calcination, only gold reduces, and Cu remains in oxidized state. Indeed, the DRIFT spectrum of the calcined Au-Cu 1:0.9 sample recorded just after adsorption of CO (Figure 10e) only shows the band at 2113 cm⁻¹ corresponding to Au⁰-CO and maybe to Cu⁺-CO. Moreover, the UV-visible spectrum of Cu/TiO₂ remains flat and does not change

during calcination (Figure 6Bb), whereas SPR absorption appears in the case of both Au/TiO₂ and Au-Cu/TiO₂ (Figure 6Ba,c). The fact that the maximum of the reduction peak of calcined bimetallic Au-Cu/TiO₂ appears at lower temperature (Figure 5Bb) than for Cu/TiO₂ (Figure 5Bd) may attest for different reducibility of Cu, probably because of interaction with metallic gold. Several results are consistent with the hypothesis of an interaction between the gold particles and CuO (scheme 1c): (i) the differences in the features of the plasmon band (broadness, intensity and energy) and the higher temperature at which it appears for calcined Au-Cu (Figure 6Bc) compared to Au/TiO₂ during reduction and calcination (Figures 6Aa and 6Ba) could result from the formation of metallic gold particles in interaction with CuO_x. Indeed, the intensity and energy of the SPR band depend on the dielectric constant of the medium around the particles [71,72]. In the present case, the particle size of Au in Au/TiO₂ and in Au-Cu/TiO₂ is not very different (Table 4), but the dielectric constants of TiO₂ and CuO are different, and this influences the SPR band energy. (ii) The point of zero charge of Cu(OH)₂ and CuO is higher than that of TiO₂ (see section 4.1), during the preparation, gold would be preferentially deposited on Cu species. (iii) The fact that in the DRIFT spectra of calcined Au-Cu 1:0.9, the band at 2072 cm⁻¹ of Au^δ-CO does not increase in intensity under CO at RT (Figure 10e) as in the case of Au/TiO₂ (Figure 10a) confirm the interaction between Au⁰ and CuO. (iv) In all the particles analyzed by EDS, both Au and Cu are detected. One can note that as the calcination temperature increases (Table 3), the Cu/Au ratio decreases; this may be due to the fact that concomitantly, the particle size increases. As the electron beam is 2 nm, when the particle size increases, it is logical that a higher proportion of gold is detected.

In summary when the bimetallic samples are activated in air, gold reduces and Cu remains in oxidized state forming Au⁰-CuO_x/TiO₂ as shown in scheme 1c. It is important to mention that copper was not detected by XRD on this sample, suggesting that the CuO_x is amorphous or the particles are too small to be detected by XRD.

4.4 Catalytic properties of calcined and reduced Au-Cu samples

The differences in the chemical nature of the Au-Cu supported phase according to the nature of the pretreatment gas explain the different catalytic results, i.e., that calcined Au-Cu samples produce more active and stable catalysts in CO oxidation catalysts than the reduced ones (Figures 1b and 2b).

As mentioned above, the activation of Au-Cu samples under hydrogen produces less active catalysts than activation in air (Figures 1a and 2b) and less active catalysts than Au/TiO₂ (Figure 2a). Previous FTIR studies have shown that CO did not sufficiently adsorb onto Au-Cu alloy nanoparticles compared to Au nanoparticles [27]. This could be one of the reason for the lower activity observed for the Au-Cu activated in hydrogen catalysts [27]. According to TPR at 200 °C Cu is not fully reduced, so this could explain that the catalyst activated in hydrogen at 200 °C is more active than the ones activated at higher temperatures. Figure 6Ac also shows that the plasmon band still increases in intensity above 200 °C. The better activity of the reduced Au-Cu catalysts compared to monometallic Au/TiO₂ at reaction temperatures higher than 100 °C, can be due to the oxidation of copper due to the excess of oxygen present in the reaction flow. Indeed, the formation of a CuO_x/Au phase could be the responsible for the enhanced activity shown by

the reduced Au-Cu catalysts at reaction temperatures higher than 100 °C (Figure 2a). This change from Au-Cu alloy to CuO_x/Au in similar reaction conditions has been previously observed in alloyed Au-Cu/SBA15 systems [29] and over reduced Au-Cu/SiO₂ in a light off test [27]. The reduced catalyst was completely inactive at room temperature, it started to become active above 150 °C. It was shown by XRD and XAFS that at this temperature copper segregated onto the surface of the AuCu alloy and oxidize to form a Au-CuO composite structure, which was responsible of the activity [27].

As mentioned above, after reduction, the supported phase consists in Au-Cu alloy nanoparticles supported on titania (Au⁰-Cu⁰/TiO₂) (Scheme 1b). The presence of Cu atoms on the particle surface attested by the IR bands of CO adsorbed on Cu, has a negative effect on the catalytic properties of Au/TiO₂. The higher activity after activation in air and even at low temperature, in the temperature range where Cu/TiO₂ is completely inactive (<75 °C), indicates a synergetic effect between metallic gold and copper oxide. This is confirmed by the fact that the E_a value for the bimetallic catalyst is twice as low as that of Au/TiO₂ (Figure 4) and the reaction rate of bimetallic Au-Cu catalysts is greater than the one of Au/TiO₂ at 30 °C. The differences in E_a are somewhat difficult to interpret because the activation energy depends on intrinsic kinetic barriers, heats of adsorption, and relative surface coverages. However, the difference of activation energy between the two samples is very large. Similar decreases in apparent activation energies compared to monometallic gold catalysts have been reported for bimetallic Au-Ni and Au-Pt catalysts tested in CO oxidation [73,74]. These differences indicate a substantial modification of the Au reactivity and validate the hypothesis that the gold particles interact with CuO particles, and that this interaction has a very important promoting effect on the CO oxidation reaction.

According to other studies of the literature, CuO could be located on titania and at the interface between the gold particles and the titania support or as patches on the gold particles. Based on EPR, XRD and XANES results, by Liu et al. [29] proposed that particles under the CO oxidation reaction flow in reduced Au-Cu supported on SBA-15, prepared by a two steps adsorption method, were composed of gold particles decorated by a layer or patches of CuO, which maximized the perimeter between gold and CuO_x. CO adsorbed on gold would react with oxygen activated on neighboring CuO_x. In this way the catalytic activity was greatly enhanced in comparison with monometallic gold. This is consistent with the fact that the plasmon band of Au-Cu/TiO₂ (Figure 6Bc) evolves slightly differently from that of the Au/TiO₂ sample (Figure 6Ba).

It has been also proposed [27,23] that the CuO particles could reduce the gold particle size, stabilize the Au particles, and facilitate the activation of molecular oxygen. The interaction between CuO and gold (scheme 1c) enhances the catalytic activity as shown in Figure 1. Moreover, the synergetic effect could result from the fact that Au/CuO is more active than Au/TiO₂. Indeed, it has been proposed [27,23] that the CuO particles could facilitate the activation of molecular oxygen compared to TiO₂ and stabilize the gold particles. This is indeed what is observed during time on stream (Figure 3).

As the Au:Cu ratio decreases, the CuO amount increases, so interaction of gold with CuO is favored, leading to an increasing activity. It may be noted that the particles of CuO are certainly very small since they could not be detected by XRD.

Figure 1b shows that the temperature of activation under air has an important consequence on the catalytic activity since conversion increases as temperature increases

and seem to be the highest after calcination activation at 300 °C in air. It is well-known that the catalytic activity of Au/TiO₂ catalysts in CO oxidation is very dependent on the gold particle size [75,76]. In calcined Au-Cu/TiO₂ catalysts, the average gold particle size increases with the activation temperature from 2.4 nm to 5.6 nm (Table 3). The decrease in activity after activation above 300 °C may be due to the increase in the gold particle size. However, between activation at 200 and 300 °C, the metal particle size does not drastically change, so the reason for the higher activity after calcination at 300 °C, which by the way, has been also confirmed in other systems, Au-Cu supported on pure anatase or on pure rutile studied by our group (not yet published), may result from different chemical state of copper. As mentioned above (Section 4.1), copper deposits onto the support as copper hydroxide during deposition-precipitation, and it is known that copper hydroxide decomposes into CuO between 80 and 150 °C in air [77]. As mentioned above, it is therefore possible that after calcination at 200 °C, copper is not completely transformed into copper oxide, yet.

Unlike calcined Au-Cu/TiO₂ catalysts, calcined Au-Cu/SBA-15 samples previously reported in [29] do not present catalytic activity at temperatures under 150 °C. This can be due to the different structure of the catalyst. For Au-Cu/SBA-15 samples, it is proposed that the metallic gold is in the core of the particle with a shell of CuO_x that blocks the active sites for CO oxidation, while in our Au-Cu/TiO₂ catalysts, the Au sites are accessible for the reaction and in interaction with CuO that can activate molecular oxygen (Scheme 1c).

One can note that whether the Au-Cu samples are treated in air or hydrogen, the average metal particle sizes are not drastically different from those of Au/TiO₂ (Table 4). This differs from literature data, which shows that in Au-Cu catalysts, the particle size was

smaller than in monometallic Au catalysts [23,29,30]. However, the samples were prepared by methods different from the present one or were supported on other supports; moreover the reduction temperatures were higher than ours. For example, in Au-Cu/TiO₂ catalysts prepared by impregnation with 4 wt. % Au and Au:Cu = 1:3, after reduction in hydrogen at 400 °C, the metal particle size was much bigger (13 nm) than in our samples, and indeed smaller than in Au/TiO₂ (27 nm) [30]. In the case of Au-Cu/SBA15 catalysts reduced in hydrogen at 550 °C, the bimetallic nanoparticles had significantly reduced particle sizes (3.0–3.6 nm) compared with monometallic gold catalysts (5.7 nm) [26], but it is well-known that gold poorly interacts with silica. In both cases, the size difference was explained by a sintering-resistant contribution of metallic Cu in the Au-Cu alloy nanoparticles.

The results of this study indicate that in Au-Cu catalysts, in addition to the metal particles size, the interaction between both metals, the homogeneity of the particles, the oxidation state of copper, the Au/Cu atomic ratio on the surface and as consequence, the adsorption properties of the surface has an important influence in the catalytic activity of these catalysts in CO oxidation.

Conclusions

Successive deposition-precipitation with urea of copper then gold onto titania is an efficient method to prepare Au-Cu catalysts, because (i) it allows the deposition of gold preferentially onto copper hydroxide, (ii) almost all gold and copper present in the solution on the support can be deposited, and (iii) the metallic particles are smaller than 3 nm: Au⁰

in interaction with CuO supported of titania after calcination and Au-Cu bimetallic particles after reduction in hydrogen (Scheme 1). The latter system is less active than monometallic Au/TiO₂, probably due to an inhibition due to the presence or even an enrichment of Cu atoms at the particle surface. In contrast, the calcined Au-Cu samples produce highly active and stable CO oxidation catalysts; they are 3 times more active than calcined Au/TiO₂ (according to the TOF measurements), probably because the gold particles directly interact with CuO and that CuO behaves as a better support for activating O₂ than TiO₂. One can tell that there is a promoting effect between Au⁰ and CuO since the Au-Cu samples are more active than gold at temperatures at which Cu/TiO₂ is completely inactive (<75 °C).

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support given by the projects CONACYT 130407 Mexico, and PAPIIT 108310, UNAM, Mexico. We also thank CONACYT and the ECOS-Nord program for funding the collaboration between Mexico and France (project #M10-P01). Alberto Sandoval is gratefully acknowledged to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) for his PhD Scholarship. We also acknowledge Laurent Delannoy for technical support for some experiments performed in this study.

References

- [1] J. Gong, Chem. Rev. *112* (2012) 2987-3054.
- [2] C.L. Bracey, P.R. Ellis, G.J. Hutchings, Chem. Soc. Rev. *38* (2009) 2231-2243.
- [3] R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston, Chem. Rev. *108* (2008) 845-910.
- [4] L. Guzzi, G. Lu, Z. Zsoldos, Catal. Today *17* (1993) 459-468.
- [5] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson *Catalysis by Gold*, 1st ed. ed.; Imperial College Press: London, 2006; Vol. 6.
- [6] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Chem. Lett. *2* (1987) 405-408.
- [7] J. Gong, C.B. Mullins, Acc. Chem. Res. *42* (2009) 1063-1073.
- [8] B. Roldan-Cuenya, Thin Solid Films *518* (2010) 3127-3150.
- [9] P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, J. Mol. Catal. A *213* (2004) 235-240.
- [10] D. Andreeva, Gold Bull. *35* (2002) 82-88.
- [11] F. Yang, M.S. Chen, D.W. Goodman, J. Phys. Chem. C *113* (2009) 254-260.
- [12] D.E. Starr, S.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund, Top. Catal. *36* (2005) 33-41.
- [13] M.C. Raphulu, J. McPherson, E. van-der-Lingen, J.A. Anderson, M.S. Scurrrell, Gold Bull. *43* (2010) 334-344.
- [14] Y. Hao, M. Milhaylov, E. Ivanova, K. Hadjivanov, H. Knözinger, B.C. Gates, J. Catal. *261* (2009) 137-149.
- [15] Z. Zheng, J. Teo, X. Chen, H. Liu, Y. Yuan, R.R. Waclawik, Z. Zhong, H. Zhu, Chem. Eur. J. *16* (2010) 1202-1211.
- [16] C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.D. Kung, H.H. Kung, Appl. Catal. A *243* (2003) 15-24.
- [17] H. Li, Y. Pei, X.C. Zeng, J. Chem. Phys. *133* (2010) 134707.
- [18] T.A. Baker, X. Liu, M. Friend, Phys. Chem. Chem. Phys. *13* (2011) 34-46.
- [19] J.D. Stiehl, T.S. Kim, S.M. McClure, C.B. Mullins, J. Am. Chem. Soc. *126* (2004) 1606-1607.
- [20] T.S. Kim, J.D. Stiehl, C.T. Reeves, R.J. Meyer, C.B. Mullins, J. Am. Chem. Soc. *125* (2003) 2018-2019.
- [21] H. Liu, A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa, J. Catal. *185* (1999) 252-264.
- [22] Z.-P. Liu, P. Hu, A. Alavi, J. Am. Chem. Soc. *124* (2002) 14770-14779.
- [23] X. Li, S.S.S. Fang, J. Teo, Y.L. Foo, A. Borgona, M. Lin, Z. Zhong, ACS Catalysis *2* (2012) 360-369.
- [24] B. Zhu, Q. Gou, X. Huang, S. Wang, S. Zhang, S. Wu, W. Huang, J. Mol. Catal. A *249* (2006) 211-217.
- [25] X. Liu, A. Wang, X. Wang, C.Y. Mou, T. Zhang, Chem. Commun. (2008) 3187-3189.
- [26] X. Liu, A. Wang, T. Zhang, D.S. Su, C.Y. Mou, Catal. Today *160* (2011) 103-108.
- [27] J.C. Bauer, D. Mullins, M. Li, Z. Wu, E.A. Payzant, S.H. Overburry, S. Dai, Phys. Chem. Chem. Phys. *13* (2011) 2571-2581.
- [28] T.S. Mozer, D.A. Dziuba, C.T.P. Vieira, F.B. Passos, J. Power Sources *187* (2009) 209-215.
- [29] X. Liu, A. Wang, L. Li, T. Zhang, C.Y. Mou, J.F. Lee, J. Catal. *278* (2011) 288-296.
- [30] R.J. Chimentao, F. Medina, J.L.G. Fierro, J. Llorca, J.E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, J. Mol. Catal. A *274* (2007) 159-168.
- [31] N.K. Gamboa-Rosales, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, Catal. Today *176* (2011) 63-71.

- [32] N.K. Gamboa-Rosales, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Int. J. Hydrogen Energ.* *doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.049.* (2012).
- [33] J. Lima-Fonseca, H.S. Ferreira, N. Bion, L. Pirault-Roy, M.d.C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, *Catal. Today* *180* (2012) 34-41.
- [34] P. Sangeetha, B. Zhao, Y.-W. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* *49* (2010) 2096-2102.
- [35] S. Ajaikumar, J. Ahlksist, W. Larsson, A. Shchukarev, A.-R. Leino, K. Kordas, *Appl. Catal. A* *392* (2011) 11-18.
- [36] L. Li, C. Wang, X. Ma, Z. Yang, X. Lu, *Chin. J. Catal.* *33* (2012) 1778-1782.
- [37] T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, G.J. Hutchings, F. Cavani, *Green Chem.* *13* (2011) 2091-2099.
- [38] L. Llorca, M. Domingez, C. Ledesma, R.J. Chimentao, F. Medina, J. Sueiras, I. Angurell, M. Seco, O. Rossell, *J. Catal.* *258* (2008) 187-198.
- [39] X. Liu, A. Wang, X. Wang, C.Y. Mou, T. Zhang, *Chem. Commun.* (2008) 3187-3189.
- [40] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* *291* (2005) 62-72.
- [41] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* *106* (2002) 7634-7642.
- [42] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* *107-108* (2005) 768-777.
- [43] A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella, *J. Catal.* *281* (2011) 40-49.
- [44] C.J.G. Van-Der-Grift, P.A. Elberse, A. Mulder, J.W. Geus, *Appl. Catal.* *59* 275-289.
- [45] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* *41* (1999) 319-388.
- [46] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J.L. Blin, L. Gigot, B.L. Su, *Appl. Catal. A* *243* (2003) 25-39.
- [47] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J.M. Saniger, *J. Mol. Catal. A* *278* (2007) 200-208.
- [48] S. Velu, K. Susuki, M. Okasaki, M.P. Kapoor, T. Osaki, F. Ohashi, *J. Catal.* *194* (2000) 373-384.
- [49] F. Boccuzzi, A. Chiorino, G. Martra, M. Gargano, N. Ravasio, B. Carrozzini, *J. Catal.* *165* (1997) 120-139.
- [50] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* *222* (2004) 357-367.
- [51] T. Del-Castillo-Castro, E. Larios-Rodríguez, Z. Molina-Arenas, M.M. Castillo-Ortega, J. Tanori, *Composites, Part A* *38* (2006) 107-113.
- [52] J.A. Reyes-Esqueda, A. Bautista-Salvador, R. Zanella, *J. Nanosci. Nanotechnol.* *8* (2008) 3843-3850.
- [53] O.G. Morales-Saavedra, R. Zanella, *Mater. Chem. Phys.* *124* (2010) 816-830.
- [54] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* *91* (1995) 227-235.
- [55] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, V. Maturano, C. Ángeles-Chávez, *J. Phys. Chem. C* *115* (2011) 5856-5862.
- [56] M. Mihaylov, H. Knözinger, K. Hadjiivanov, B.C. Gates, *Ind. Eng. Technol.* *79* (2007) 795-806.
- [57] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C* *115* (2011) 21273-21282.
- [58] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.* *188* (1999) 176-185.
- [59] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Mazoli, *Surf. Sci.* *454-456* (2000) 942-946.
- [60] E. Roze, P. Gravejat, E. Quinet, J.L. Rousset, D. Bianchi, *J. Phys Chem. C* *113* (2009) 1037-1045.
- [61] G. Wu, N. Guan, L. Li, *Catal. Sci. Technol.* *1* (2011) 601-608.

- [62] A. Dandekar, M.A. Vannice, J. Catal. *178* (1998) 621-639.
- [63] O. Dulaurent, X. Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi, J. Phys Chem. B *104* (2000) 6001 - 6011.
- [64] Y.-y. Huang, J. Am. Chem. Soc. *95* (1973) 6636-6640.
- [65] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, Adv. Catal. *47* (2002) 307-511.
- [66] T.E. Shubina, C. Hartnig, M.T.M. Koper, Phys. Chem. Chem. Phys. *6* (2004) 4215.
- [67] T. Venkov, K. Hadjiivanov, Catal. Comm. *4* (2003) 209-213.
- [68] G.A. Parks, Chem. Rev. *65* (1965) 177-197.
- [69] H. Okamoto, T.B. Massalski *in: Phase Diagrams of Binary Gold Alloys*; ASM International, Metals Park, 1987.
- [70] M. Hansen *Constitution of Binary Alloys*; Mc Graw-Hill: New York, 1958.
- [71] S.A. Maier *Plasmonics: Fundamentals and Applications*; Springer Science + Business Media LLC: New York, 2007.
- [72] K. Kreibig, M. Vollmer *Optical Properties of Metal Cluster*; Springer: New York, USA, 1995.
- [73] B.J. Auten, H. Lang, B.D. Chandler, Appl. Catal. B *81* (2008) 225-235.
- [74] B.D. Chandler, C.G. Long, J.D. Gilbertson, C.J. Pursell, G. Vijayaraghavan, K.J. Stevenson, J. Phys. Chem. C *114* (2010) 11498-11508.
- [75] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, J. Phys. Chem. C *112* (2008) 12463-12467.
- [76] M. Haruta, Catech *6* (2002) 102-115.
- [77] J.Q. Qi, H.Y. Tian, L.T. Li, H.L.W. Chan, Nanoscale Res. Lett. *2* (2007) 107 - 111.

Tables

Table 1. Theoretical and actual Au and Cu loadings in the studied catalysts

Nominal composition	Metal loading, wt. %				Actual Au/Cu atomic ratio
	Nominal Au loading	Actual Au loading	Nominal Cu loading	Actual Cu loading	
Au	4	3.8	0	0	--
Cu	0	0	1.38	1.20	--
Au-Cu 1:0.5	4	3.8	0.68	0.55	Au-Cu 1:0.4
Au-Cu 1:0.75	4	3.8	1.04	0.84	Au-Cu 1:0.7
Au-Cu 1:1	4	3.8	1.38	1.15	Au-Cu 1:0.9
Au-Cu 1:1.5	4	4	2.1	1.73	Au-Cu 1:1.2

Table 2. Comparison of the reaction rates for the CO oxidation of Au–Cu/TiO₂ catalysts with those reported in the literature.

Catalyst	T (°C)	Av. Particle size (nm)	Contact Time (g _{cat} h mol ⁻¹ _{CO})	Reaction rate (mol mol ⁻¹ Au s ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)	Source
Au/TiO ₂	30	3.2	9.6	0.004	0.01	This work
Au-Cu 1:0.9	30	2.7	9.6	0.015	0.029	This work
Au ₂₀ Cu ₁ /SiO ₂	30	3.6	4.3	0.011	0.036	[26]
Au-Cu/TiO ₂	25	3-4	---	0.015	---	[36]

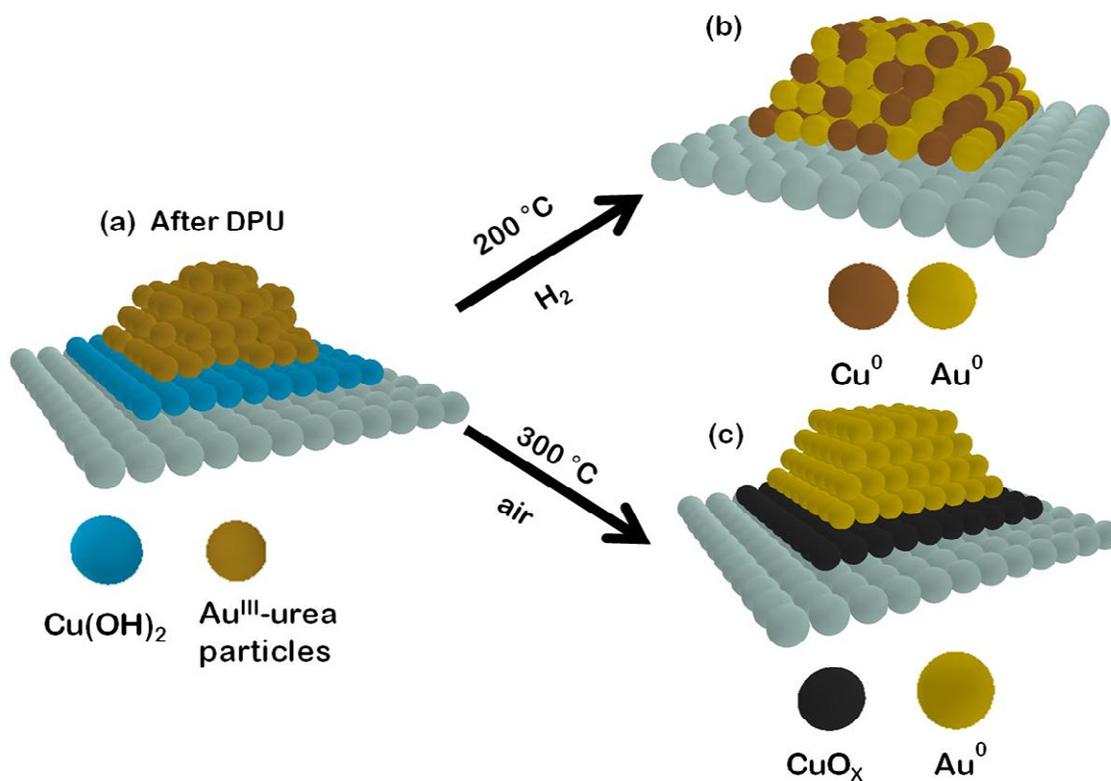
Table 3. Evolution of the average particle size and particle composition (determined by micro-EDS) in catalyst Au-Cu 1:0.9 as a function of the activation temperature in air and in hydrogen.

Activation gas	Temperature of activation	Average Particle Size (nm)	Standard deviation (nm)	Cu/Au atomic ratio
air	200 °C	2.4	0.46	6.0
	300 °C	2.7	0.58	5.3
	400 °C	3.2	0.75	1.5
	500 °C	5.6	1.3	1.2
hydrogen	150 °C	1.9	0.50	15.0
	200 °C	2.2	0.66	10.0
	300 °C	2.5	0.71	3.9

Table 4. Average particle size in Au-Cu catalysts with various Au/Cu atomic ratios, activated in air at 300 °C or in hydrogen at 200 °C

Catalyst	Activated in air		Activated in hydrogen	
	Average particle size (nm)	Standard deviation (nm)	Average particle size (nm)	Standard deviation (nm)
Au/TiO ₂	3.2	0.84	2.5	0.74
Au-Cu 1:0.4	2.9	0.78	--	--
Au-Cu 1:0.7	2.4	0.66	2.5	0.79
Au-Cu 1:0.9	2.7	0.58	2.2	0.51
Au-Cu 1:1.2	2.2	0.54	2.0	0.41

SCHEME



Scheme 1. Evolution of the structure of the bimetallic catalyst after drying (a) activated in air (b) and activated in hydrogen (c)

FIGURES

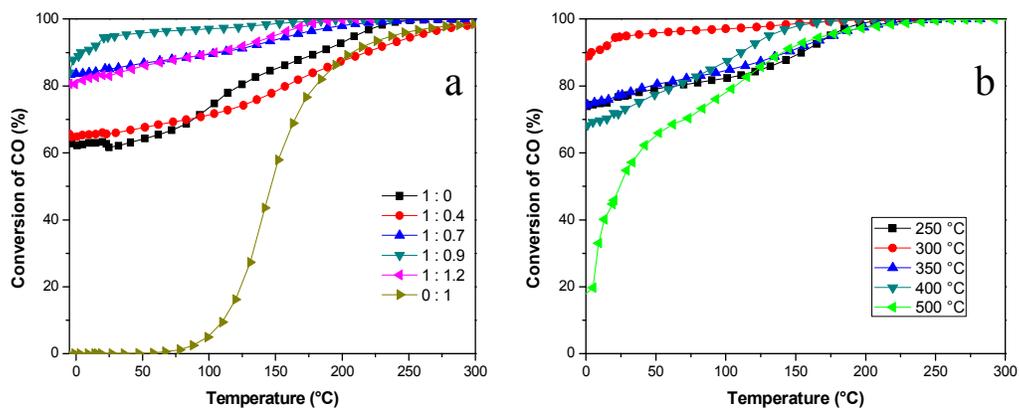


Figure 1. CO oxidation light-off curves of (a) monometallic Au and Cu and bimetallic Au-Cu catalysts activated at 300 °C in air; (b) catalysts Au-Cu 1:0.9 as a function of the temperature of activation in air.

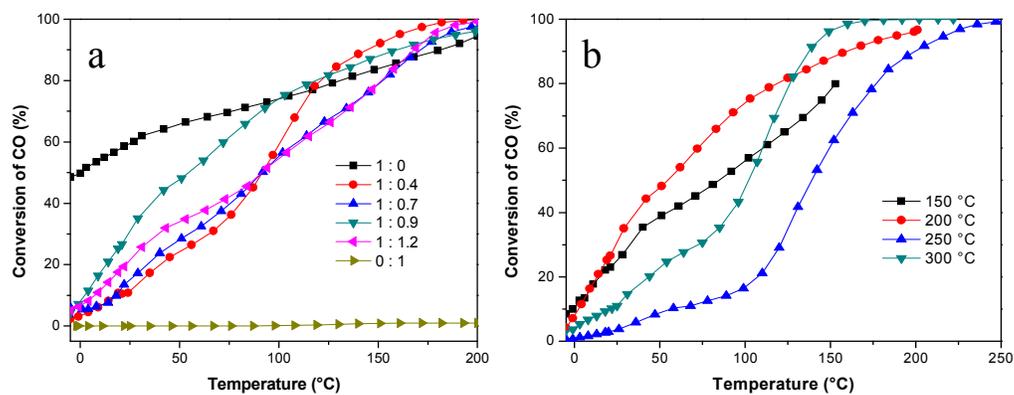


Figure 2. CO oxidation light-off curves of (a) monometallic Au and Cu and bimetallic Au-Cu catalysts activated at 200 °C in hydrogen; (b) catalysts Au-Cu 1:0.9 as a function of the temperature of activation in hydrogen.

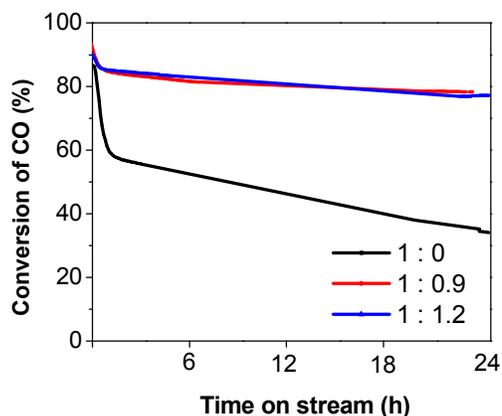


Figure 3. Evolution of conversion of CO (%) as a function of time on stream at 20 °C for the Au/TiO₂, Au-Cu 1:0.9 and Au-Cu 1:1.2 catalysts activated in air at 300 °C.

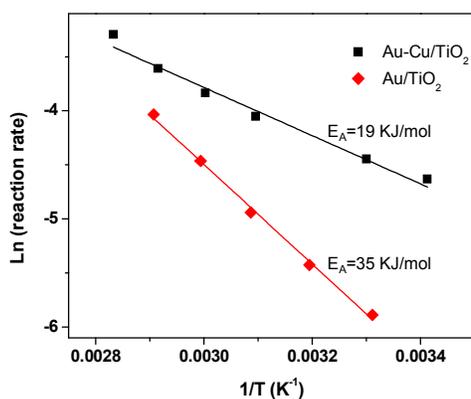


Figure 4. Arrhenius plots of the temperature dependence of Au/TiO₂ and Au:Cu 1:0.9 catalysts.

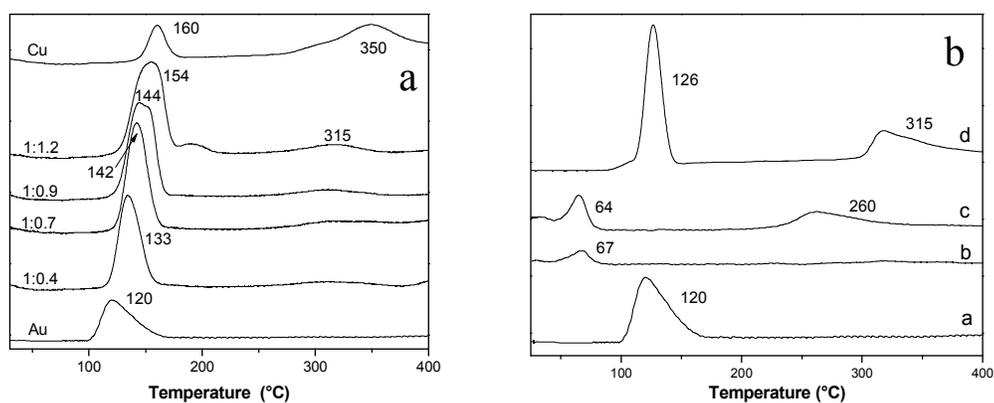


Figure 5A. TPR profiles of dried monometallic Au/TiO₂ and Cu/TiO₂ and bimetallic Au-Cu catalysts with various Au/Cu ratios.

Figure 5B. TPR profiles of a) dried Au/TiO₂ b) Au-Cu 1:0.9 after calcination at 300 °C c) calcined Au-Cu 1:0.9 after CO oxidation reaction d) Cu/TiO₂ after calcination at 300 °C.

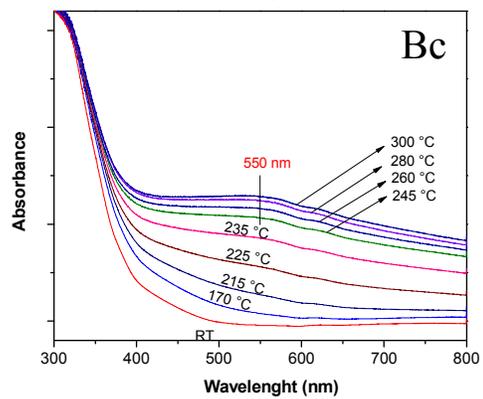
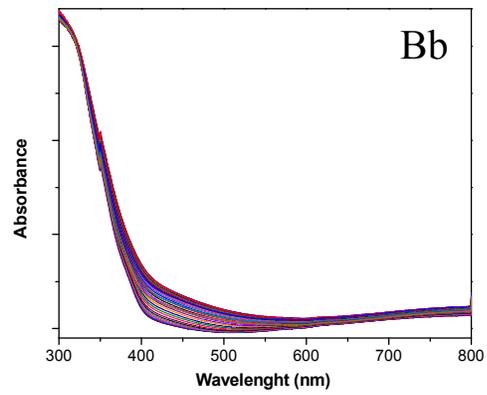
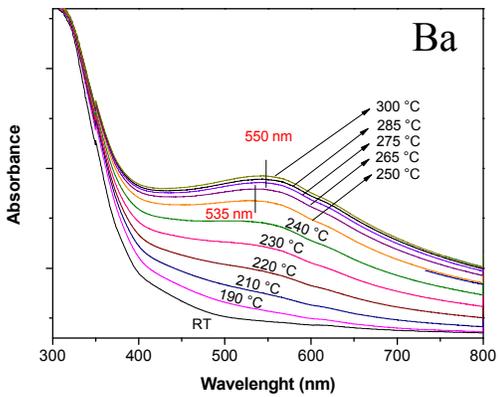
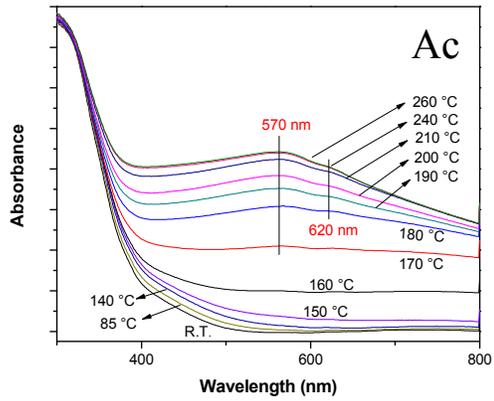
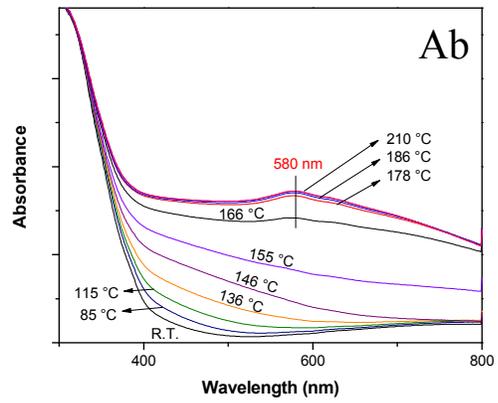
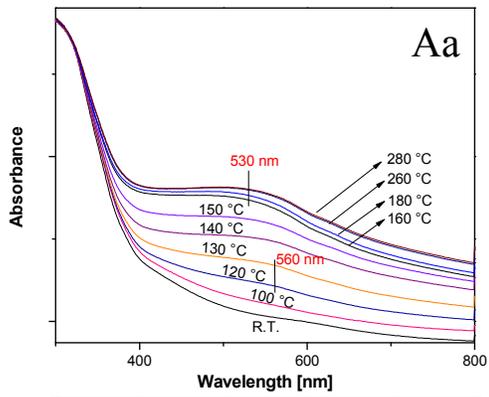


Figure 6. UV-Visible spectra of the monometallic a) Au/TiO₂, b) Cu/TiO₂ and c) Au-Cu 1:0.9 samples reduced in situ under hydrogen at increasing temperatures (Spectra A); calcined in situ under air at increasing temperatures (Spectra B);

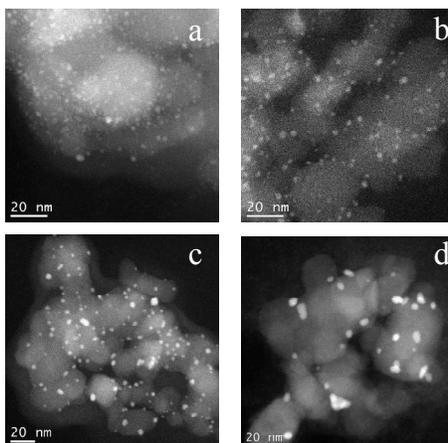


Figure 7. HAADF images of Au-Cu 1:0.9 catalyst after different temperatures of activation in air (a) 200 °C (b) 300 °C, (c) 400 °C (d) 500 °C.

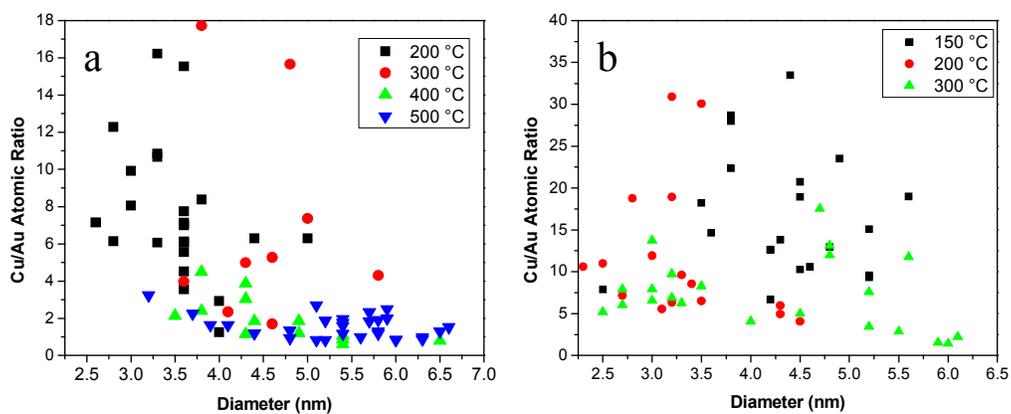


Figure 8. Cu/Au atomic ratios of individual particles obtained by micro-EDS for Au-Cu 1:0.9 catalysts as a function of the temperature of activation a) in air b) in H₂

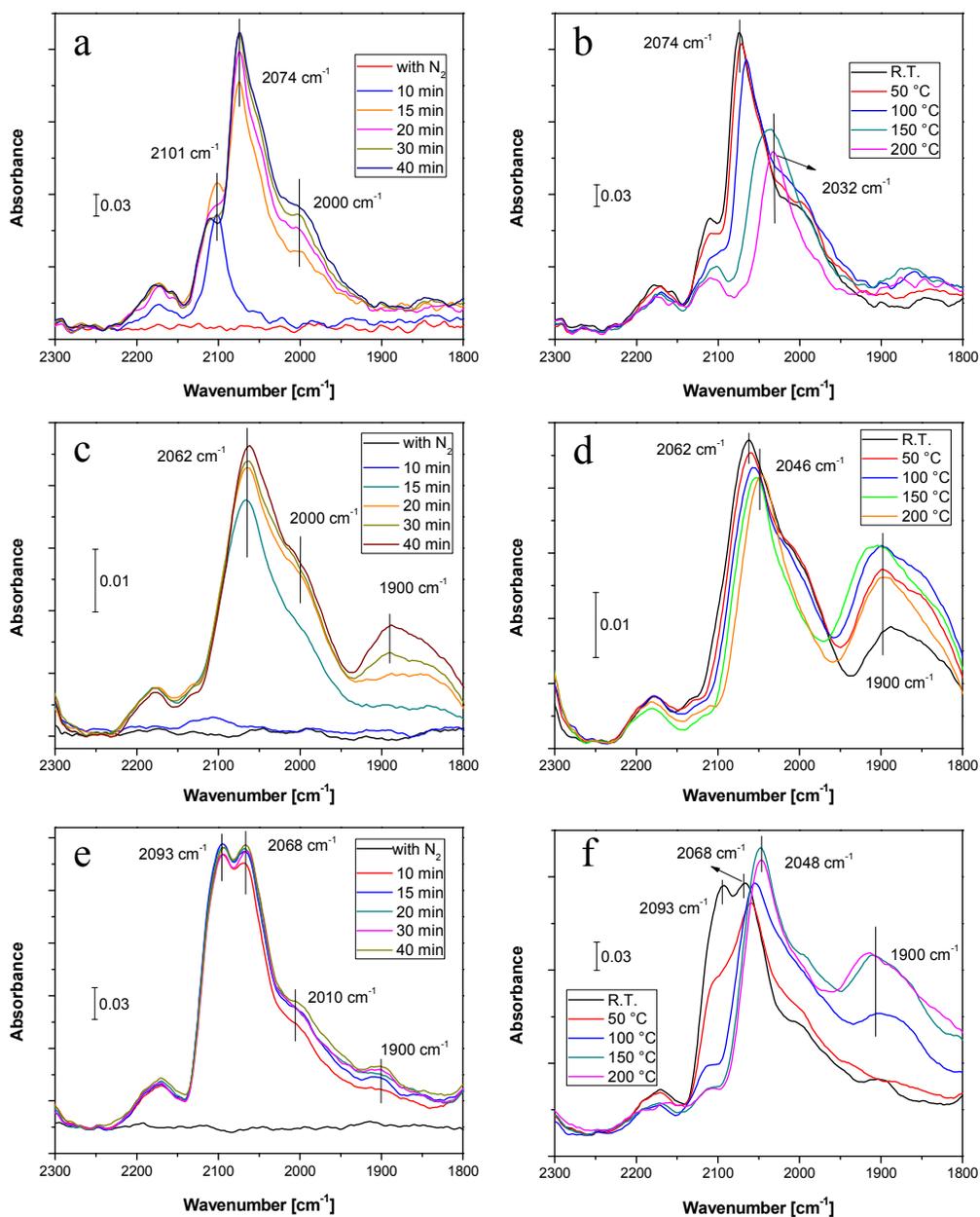


Figure 9. DRIFT spectra of CO adsorbed on (a) and (b) Au/TiO₂; (c) and (d) Cu/TiO₂; (e) and (f) Au:Cu 1:0.9 catalysts, all of them activated in hydrogen at 200 °C.

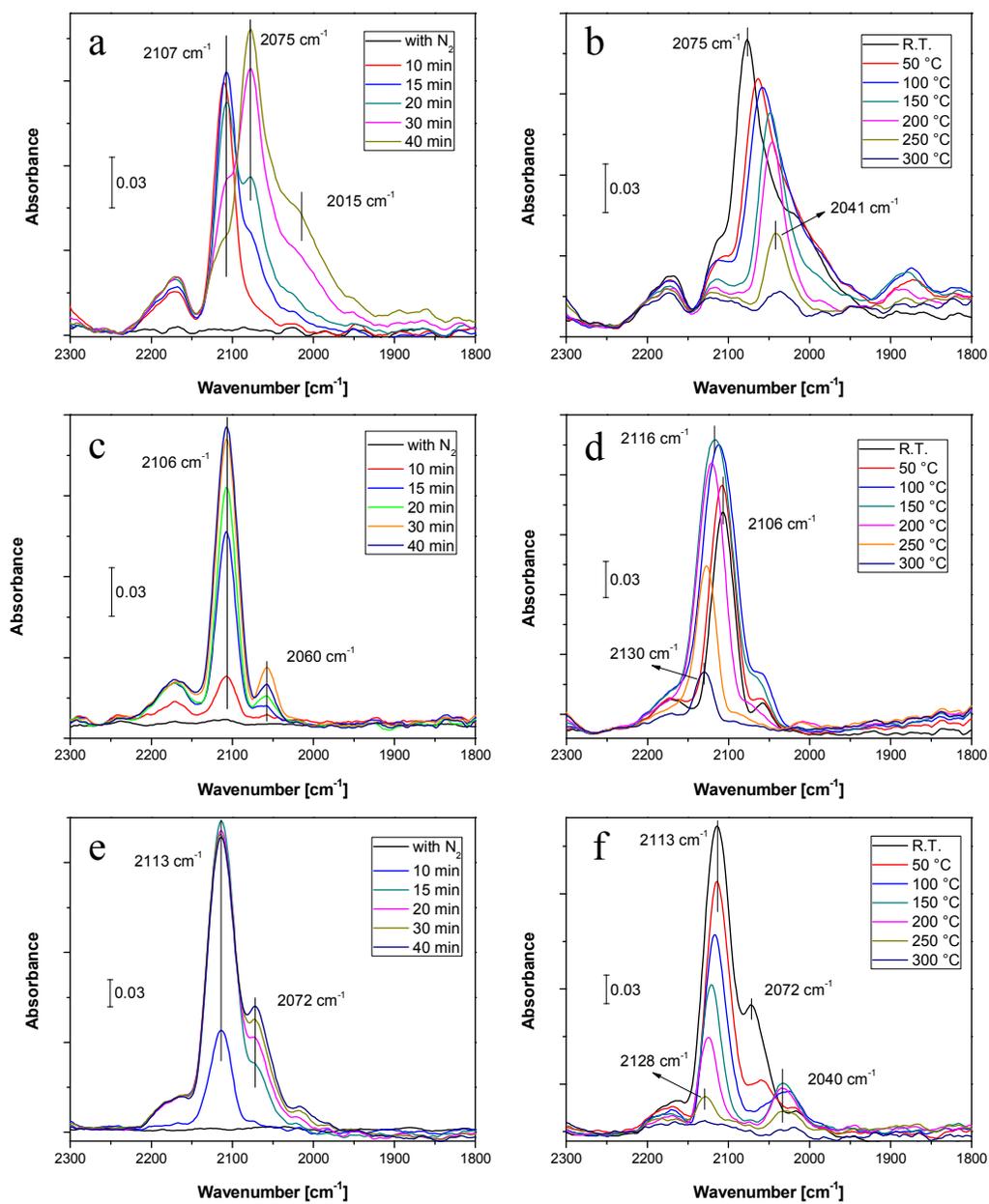


Figure 10. DRIFT spectra of CO adsorbed on (a) and (b) Au/TiO₂; (c) and (d) Cu/TiO₂; (e) and (f) Au:Cu 1:0.9 catalysts, all of them activated in air at 300 °C.