



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“Estudio fisicoquímico de nanopartículas Au-Ir y Au-Ni soportadas para su uso en reacciones de oxidación e hidrogenación”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :

M. en C. ANTONIO AGUILAR TAPIA

TUTOR PRINCIPAL:

DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

COTUTORA:

DRA. CATHERINE LOUIS

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

COMITÉ TUTOR:

DR. XIM BOKHIMI

INSTITUTO DE FÍSICA

DR. JESÚS ARENAS ALATORRE

INSTITUTO DE FÍSICA

MÉXICO, D.F. MAYO 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**Jurado asignado:**

Presidente: Dr. José Manuel Saniger Blesa  
Primer Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia.  
Segundo Vocal: Dr. José Ricardo Gómez Romero.  
Tercer Vocal: Dra. Alicia Negrón Mendoza.  
Secretario: Dra. Elizabeth Chavira Martínez.

**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.

## **Dedicatorias**

A mis padres Cande y Carlos, por todo el cariño, comprensión y por todo el apoyo incondicional durante toda mi vida y en esta etapa de mi formación y a quienes jamás encontraré la forma de agradecer todo su esfuerzo y sacrificios, es por eso que quiero que sientan este triunfo como suyo pues gracias a sus enseñanzas he llegado a ser la persona que soy. Gracias por todo lo que me han dado.

A Javi por ser mi compañero incondicional, mi mejor amigo, mi cómplice, pero sobre todo por ser mí hermano, gracias por estar conmigo en todo momento y por compartir conmigo tantos momentos divertidos. Gracias Nano.

Por ser mi familia, mi respaldo, mi apoyo, mis ganas de salir adelante, los amo.

## **Agradecimientos.**

A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por darme la gran oportunidad y confianza de trabajar con usted, por su apoyo incondicional y tiempo dedicado a lo largo del proyecto. Gracias profesor por todas las facilidades para el desarrollo de este proyecto. Es un honor trabajar con usted ya que además de ser un gran investigador es una excelente persona.

A mi comité tutorial Dr. Xim Bokhimi y Dr. Jesús Arenas Alatorre, por su experiencia y apoyo aportados en éste proyecto.

Dr. Catherine Louis et Dr. Laurent Delannoy merci beaucoup pour tout votre temps, votre patiente et votre soutiens, vous m'avez beaucoup appris, merci.

À tout le monde à Paris: Camille, Emma, Christophe, Flox, Camella, Claire, Chiryne, Manel, Cedric, Kim, Catarina, Godé, Jane... merci pour votre amitié et pour tous ces bons moments qu'on a passé ensemble, vous êtes une partie très important dans ma vie.

Al Dr. Sebastián Collins, por su apoyo y experiencia y la confianza brindados en una parte del trabajo, gracias.

A la gente de Santa Fe, Argentina, Alejo, Agustina, Esteban, Agustín, Sandra, Julia, por su amistad y ayuda dentro y fuera del laboratorio.

A Celina, gracias minita por todos los buenos momentos tanto en Argentina como en México, por tu paciencia y sobre todo por todo lo que me has enseñado, ¡quiero te!

A todos en el laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET, Alberto, Lina, Kari, Jess, Luis, Fermín, Oscar, Elim.

A Viri y Selene, gracias por su paciencia su apoyo por las discusiones pero sobre todo ¡gracias por su amistad!

Al CONACYT por el apoyo recibido para realizar mis estudios de maestría.

A los proyectos:

- CONACYT 130407.
- PAPIIT 103513.
- Proyecto ECOS-ANUIES-SEP-CONACYT M10-P01.

Al jurado, por el tiempo para poder revisar este trabajo y por sus aportaciones.

A los técnicos:

- Roberto Hernández del laboratorio Central de Microscopía Electrónica del IF-UNAM.
- Iván Puente de la Facultad de Química por los análisis EDS de la Facultad de Química.

## Resumen.

Pese a que los catalizadores basados en nanopartículas de oro (< 5 nm) soportadas son altamente activos en reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica (como la oxidación de CO), estos experimentan una desactivación importante durante el proceso de reacción catalítica. Uno de los principales factores para dicha desactivación, es la aglomeración de las partículas de oro, con lo que disminuyen los sitios de baja coordinación, es decir, los átomos que se encuentran en esquinas, bordes y defectos en la superficie, los cuales se cree que son los activos de las partículas. Una forma para evitar la aglomeración de las partículas es la formación de partículas bimetalicas con el objetivo de tener una mayor interacción entre las nanopartículas y el soporte evitando así su aglomeración. En este trabajo se utilizó níquel e iridio como segundo metal.

El método de preparación de los catalizadores fue el de depósito-precipitación utilizando urea (DPU) como agente basificante, el cual es un método adecuado para la preparación de partículas de oro soportadas en TiO<sub>2</sub>. En el caso de los catalizadores bimetalicos se utilizó un depósito secuencial, es decir, primero un metal y luego el segundo así como el método por co-deposito. Se prepararon catalizadores bimetalicos Ir-Au y Au-Ni soportados en TiO<sub>2</sub>, para ello se utilizó un depósito secuencial por DPU, se depositó primero el iridio o el níquel seguido por el depósito del oro.

Los catalizadores bimetalicos Ir-Au fueron probados en las reacciones de oxidación de CO, oxidación de propeno y en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno. La activación de los catalizadores en H<sub>2</sub> a 400 o 500 °C (dependiendo de la reacción) produce catalizadores muy activos siendo los catalizadores bimetalicos más activos que los monometalicos.

Los resultados más importantes en el sistema Ir-Au se obtuvieron para la reacción de oxidación de propeno, en la que se observa un efecto sinérgico del catalizador bimetalico pues su actividad catalítica es mayor a sus contrapartes monometalicos. Las caracterizaciones realizadas por TEM muestran que se

obtuvieron tamaños de partículas pequeños (2-3 nm) tanto en los catalizadores monometálicos Ir-Au/TiO<sub>2</sub> como en el monometálico Au/TiO<sub>2</sub>. La caracterización realizada por DRIFTS utilizando CO como molécula sonda, muestra que en las partículas bimetálicas se encuentran en interacción especies del tipo Ir<sup>0</sup>-Au<sup>0</sup>, a las cuales se les atribuye el efecto sinérgico de los catalizadores. Las caracterizaciones realizadas por XPS y TPR muestran que el oro evita en gran medida la reoxidación del iridio en condiciones de reacción y al contacto con el ambiente.

En el caso de los catalizadores Au-Ni, la caracterización realizada por TEM, muestra la formación de partículas de menores a 3 nm, las caracterizaciones DRIFTS muestran la formación especies de Au<sup>0</sup> y Ni<sup>0</sup>, y los resultados de TPR muestran que el oro evita la reoxidación del níquel al contacto con el aire del ambiente.

Los resultados catalíticos más interesantes para el sistema Au-Ni se obtuvieron en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno, mostrando que la combinación de los dos metales genera catalizadores muy activos (disminuyendo la temperatura de 100% de conversión) y selectivos hacia 1-buteno (que es el producto deseado para esta reacción), pues los catalizadores bimetálicos alcanzan la temperatura de 100% de conversión ( $T_{100\%}$ ) a temperaturas menores (45 y 60 °C) en comparación con el catalizador monometálico Au/TiO<sub>2</sub>, el cual es selectivo hacia 1-buteno, por lo que se logró combinar la alta capacidad hidrogenante del Ni con la alta selectividad del Au hacia el producto deseado (1-buteno).

## Contenido

1. Introducción.....	1
1.1 Catalizadores basados en Au .....	1
1.2 Método de preparación de catalizadores de Au .....	5
1.3 Catalizadores bimetálicos.....	8
1.3.1 Catalizadores Au-Ir.....	14
1.3.2 Catalizadores Au-Ni .....	17
1.4 Reacciones de oxidación.....	19
1.4.1. Monóxido de Carbono (CO).....	19
1.4.2. Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's).....	21
1.5 Reacciones de hidrogenación.....	23
1.5.1 Hidrogenación de 1,3-butadieno .....	23
2. Objetivos.....	27
2.1 Objetivo general .....	27
2.2 Objetivos específicos .....	27
2.3 Hipótesis.....	28
3. Metodología .....	29
3.1 Preparación de los catalizadores monometálicos .....	29
3.2 Preparación de catalizadores bimetálicos .....	31
3.2.1 Catalizadores Au-Ir.....	32
3.2.2 Catalizadores Au-Ni .....	32
3.3 Tratamiento térmico.....	33
3.4 Pruebas catalíticas .....	34
3.4.1 Oxidación de CO .....	34
3.4.2 Oxidación de propeno.....	35
3.5 Técnicas de caracterización.....	37

3.5.1	Análisis elemental.....	37
3.5.2	Microscopía electrónica de transmisión.....	37
3.5.3	Reducción con Temperatura Programada (TPR).....	38
3.5.4	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	39
3.5.5	Espectroscopia UV-Visible.....	40
3.5.6	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS).....	41
4.	Resultados sistema Ir-Au/TiO <sub>2</sub> .....	44
4.1	Análisis elemental.....	44
4.2	Tamaño promedio de las partículas.....	45
4.3	Reducción a temperatura programada (TPR).....	49
4.4	Espectroscopia UV-Visible.....	52
4.5	Composición de la superficie del catalizador por adsorción de CO y seguido por Espectroscopia de Infrarrojo por Reflectancia Difusa (DRIFTS).....	54
4.6	Pruebas catalíticas.....	63
4.6.1	Oxidación de CO.....	63
4.6.2	Hidrogenación de 1,3-butadieno.....	66
4.6.3	Reacción de oxidación de propeno.....	68
4.6.3.1	Estado de oxidación de los catalizadores de Ir por XPS durante la reacción de oxidación de propeno.....	73
4.6.3.2	Oxidación de propeno seguida por Espectroscopia de Infrarrojo por Reflectancia Difusa (DRIFTS operando).....	78
4.4	Discusión de los resultados del sistema Ir-Au.....	87
5.	Resultados del sistema Au-Ni/TiO <sub>2</sub> .....	93
5.1	Análisis elemental.....	93
5.2	Pruebas catalíticas.....	95
5.2.1	Oxidación de CO.....	95

5.2.2 Reacción de oxidación de propeno .....	97
5.2.3 Hidrogenación de 1,3-butadieno .....	98
5.3 Caracterización de los catalizadores .....	104
5.3.1 Tamaño promedio de las partículas .....	104
5.3.2 Reducción por temperatura programada (TPR) .....	108
5.3.3 Espectroscopia UV-Visible.....	110
5.3.4 Composición de la superficie del catalizador por adsorción de CO y seguido por Espectroscopia de Infrarrojo por Reflectancia Difusa (DRIFTS) .....	111
5.4 Discusión de los resultados del sistema Au-Ni .....	118
6. Conclusiones .....	123
7. Bibliografía .....	127
Anexos .....	137

## 1. Introducción

### 1.1 Catalizadores basados en Au

El oro es un metal noble, maleable y presenta varias tonalidades de color amarillo dependiendo de su pureza, no se corroe ni empaña. Corresponde a uno de los metales menos activos químicamente, presenta dos estados de oxidación  $1^+$  y  $3^+$ , no se oxida y tampoco actúan sobre él los ácidos clorhídricos, sulfúricos y nítricos.

Cerca de tres cuartas partes de la producción mundial del oro se emplean en joyería. En aplicaciones industriales, especialmente en el área de la electrónica, se consumen 10-15%. El remanente está dividido entre los empleos médicos y dentales, acuñación y reservas para los gobiernos.

Por sus características químicas, el oro másico había sido considerado como un metal poco reactivo hasta hace algunos años, por lo que sus aplicaciones en catálisis habían sido muy escasas [1–7]. Luego del descubrimiento a finales de los 80's que el oro depositado sobre un óxido metálico, preferentemente sobre un óxido de la primera serie de transición (por ejemplo  $\text{TiO}_2$  o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), en forma de partículas muy pequeñas ( $< 5 \text{ nm}$ ) podía ser un catalizador muy activo en la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas (temperatura ambiente o inferiores, 200 K) [3–9]. Así es que en los últimos años ha habido un enorme interés en la literatura especializada por estudiar este tipo de materiales, lo que se refleja en un aumento exponencial en el número de publicaciones internacionales relacionadas con el oro nanométrico soportado. Dichas publicaciones han reportado, que el oro en forma nanométrica, además de ser activo en la reacción

de oxidación de CO, y de poder llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente, resultó activo en la descomposición de compuestos orgánicos volátiles (COV's) [10–12]. Por ejemplo, en el caso de la reacción de oxidación de propeno, se han utilizado nanopartículas de oro soportado en óxidos metálicos como son el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y el  $\text{CeO}_2$  [13,14] y se ha encontrado que pequeñas partículas de Au aumentan la movilidad del oxígeno en la red. Así mismo, se ha reportado que los catalizadores de Au/ $\text{CeO}_2$  pueden alcanzar la oxidación completa de propeno con 100% de selectividad hacia  $\text{CO}_2$  a temperaturas menores de 200 °C [15]. Otro ejemplo de reacciones de descomposición de compuestos orgánicos volátiles es la reacción de oxidación de metanol. Haruta y colaboradores [16] estudiaron la oxidación de metanol a bajas temperaturas y la oxidación parcial de los intermediarios en catalizadores de oro soportados sobre óxidos reducibles tales como  $\text{TiO}_2$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y se mostró que el catalizador Au/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  era más activo, además de que el comportamiento de los catalizadores de oro fue superior en presencia de humedad en la mezcla de reacción.

Estudios recientes han mostrado que el oro soportado puede catalizar varias reacciones de hidrogenación, como las de alquenos lineales [17–19], alquinos [19, 20] ciclohexano [21, 22] y acetona [23] y como fuera reportado por Bond y Thompson ya en 1999 [24] el oro soportado pareciera un catalizador muy prometedor en este tipo de reacciones.

De hecho, los catalizadores de oro soportado fueron activos en reacciones de hidrogenación parcial y selectiva. Jia y col. [25] mostraron que el Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalizó la hidrogenación de acetileno a etileno con 100% de selectividad en un intervalo

de temperaturas entre 40-250°C y con una actividad máxima para un tamaño promedio de partícula de 3 nm. Okumura y col. [26] investigaron la reacción de hidrogenación de 1,3-butadieno sobre Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/SiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>. En dicho trabajo, todos los catalizadores fueron 100% selectivos a butenos con un 65-76% de selectividad a 1-buteno. Ellos reportan que la reacción es prácticamente insensible al tamaño de las partículas de Au (2.5 y 5 nm) y a la naturaleza del soporte óxido.

Se ha establecido que el desempeño catalítico de las nanopartículas de oro, en la reacción de oxidación de CO, es sensible al tamaño de partícula, el soporte y el método de preparación [27]. En principio, la dependencia tanto del tamaño de partícula y del soporte está relacionada a la adsorción de los reactantes, especialmente a la activación del oxígeno y debido a que el oro no adsorbe bien el oxígeno, la elección del soporte puede proveer oxígeno reactivo [9].

Las nanopartículas de oro presentan una mejor actividad catalítica cuando su tamaño se encuentra en el intervalo de 1-3 nm [9, 24, 28, 29]. En este tamaño la fracción de átomos expuestos en la superficie de las nanopartículas excede el 50% [3], lo cual provoca un cambio en la estructura electrónica de las nanopartículas de oro; además de la aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación en la superficie del oro. Estos sitios de baja coordinación, como esquinas, bordes e imperfecciones en la superficie, han sido propuestos como los responsables de la actividad catalítica del oro en nanoescala [24,30]. 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 favorecen más cuando el soporte es un óxido metálico con propiedades semiconductoras.

Las interacciones pueden ser desde el soporte a la partícula cambiando las propiedades electrónicas del metal, por lo que el soporte podría influir en el estado de oxidación de los átomos de oro de la periferia por lo que la estructura y la estabilidad de las nanopartículas de oro están en función de la naturaleza química y física del soporte [31].

Se sabe que el soporte en los catalizadores sirve para dispersar la fase activa y así evitar en la medida de lo posible su sinterización; en el caso de los catalizadores basados en Au se ha propuesto que el soporte participa en la reacción [32]. Los materiales más utilizados como soportes son los óxidos metálicos, ya que algunos de ellos presentan la propiedad de ser reducibles, lo cual proporciona 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 también actúan como fuente o receptores de electrones.

A pesar de que las nanopartículas de oro soportadas presentan una alta actividad catalítica, esta disminuye en función del tiempo de reacción. En este sentido, se ha propuesto que esta desactivación se puede deber a la sinterización de las nanopartículas [33–36] a la formación de carbonatos que se adsorben sobre los sitios activos de las nanopartículas, actuando así como venenos catalíticos [37,38] y recientemente se ha propuesto que podría ser debido al cambio de estado de

oxidación del oro [39,40]. Por lo que, a pesar de su gran actividad inicial, los catalizadores con nanopartículas de oro aún tienen pocas aplicaciones comerciales.

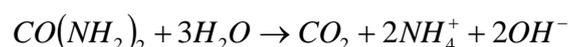
## **1.2 Método de preparación de catalizadores de Au**

El método de preparación de los catalizadores de oro es un factor muy importante para obtener un tamaño de partícula adecuado para que el oro sea catalíticamente activo, este tamaño es normalmente menor a 3 nm [2], además el método debe seleccionarse de acuerdo al tipo de soporte que se va a utilizar. Para el caso donde el soporte sea un óxido metálico ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc.) existen varios métodos de preparación como: coprecipitación, impregnación y depósito-precipitación, siendo este último el que presenta los mejores resultados tanto en lo que se refiere a actividad, como al tamaño y estructura de las partículas; sobresaliendo los métodos en los que se utilizan como agentes precipitantes el NaOH, desarrollado por Haruta y colaboradores [8] o la urea, desarrollado por Zanella y colaboradores [28, 41–45].

Una preparación típica de este método de depósito precipitación con NaOH (DPN), es de la siguiente manera [31], después de agregar el soporte a una solución acuosa del precursor metálico, el pH de la suspensión es elevado a un valor entre 7 y 9, por adición de NaOH, y posteriormente calentado entre 70 y 80 °C con agitación por aproximadamente 1 h; después de lo anterior se realizan lavados con agua generalmente a 50 °C para remover la mayor parte del sodio remanente, el producto es secado a vacío a 100 °C.

Estrictamente hablando, el método depósito-precipitación (DP) implica un proceso por el que el hidróxido o el óxido hidratado del metal precursor se depositan sobre la superficie del soporte, lo que resulta en un aumento gradual del pH de la solución en la cual el soporte es suspendido.

Una variante del método es el depósito-precipitación con urea (DPU). De manera general, el DPU consiste en poner en contacto una solución acuosa del precursor de oro ( $\text{HAuCl}_4$ ) 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. A diferencia del método desarrollado por Haruta en el que se dan zonas de alta concentración de iones  $\text{OH}^-$  provocando un incremento no homogéneo del pH, 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 disolución acuosa a temperaturas mayores de 60 °C, lo cual da como resultado la liberación gradual y homogénea de iones  $\text{OH}^-$  [46] como se muestra en la siguiente ecuación [31]:



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 se separa y seca en vacío a 80 °C por 2 horas.

En un primer intento de preparar catalizadores de oro soportados de esta manera [47, 48], el  $\text{HAuCl}_4$  fue agregado a una suspensión del soporte en solución con urea calentado a 80 °C, después se calcinó a 400 °C, se obtuvieron partículas de oro grandes sobre titania, sílica y alúmina.

En un estudio más extenso [41, 42] se encontró que se pueden obtener partículas de oro más pequeñas sobre titanía, alúmina y ceria, manteniendo la solución un tiempo de reacción mayor (como mínimo 4 h) a 80 °C. Sin embargo, se encontró que todo el oro en disolución (8% p/p) fue depositado sobre los soportes dentro de la primera hora, mientras que el pH de la suspensión se mantuvo ácido (pH ~3). Después de eso las muestras “maduran”, mientras que el pH continúa incrementándose, hasta alcanzar un pH de 7 después de 4 h. Posterior a un cuidadoso lavado con agua, se secó a vacío a 90 °C y se calcinó con aire a 300 °C. Se encontró que las partículas de oro depositadas disminuyeron su tamaño conforme se incrementó el tiempo de depósito.

Los precursores usados en la preparación de catalizadores de oro soportado son sales o complejos metálicos en los que el oro generalmente se encuentra en estado de oxidación 3<sup>+</sup>; algunos de ellos se encuentran en estado de oxidación 1<sup>+</sup>, el cual es más inestable. El precursor de Au<sup>III</sup> más utilizado es el ácido cloro áurico (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) el cual se encuentra comercialmente como un sólido naranja; en solución acuosa es un ácido fuerte capaz de disolver alúmina y magnesia. El cloruro de oro (AuCl<sub>3</sub>) también ha sido usado ocasionalmente como precursor de oro [31].

Como se ya se mencionó, para la mayoría de los métodos de preparación, el oro se encuentra en estado de oxidación 3<sup>+</sup> después del secado, pero es fácilmente reducido al estado de oxidación cero por tratamiento térmico, el cual puede ser realizado por cualquier gas. Las formas oxidadas del oro son muy inestables en aire, ya que la formación del óxido áurico (Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es endotérmica,  $\Delta H_f = +19.2$

kJ/mol [49]. Los tratamientos térmicos generalmente son realizados con aire pero resulta importante que el metal se forme bajo condiciones controladas. Las variables tales como la naturaleza del gas, la velocidad de flujo, la velocidad de calentamiento y la temperatura final influyen en el tamaño de partícula obtenido [31]. El método de preparación, el tratamiento térmico y la naturaleza del soporte óxido pueden afectar la morfología de las partículas. Los precursores de los catalizadores de oro no son fácilmente manejables pues son muy sensibles a las condiciones ambientales (luz y aire) por lo que es importante almacenarlos a vacío y alejados de la luz para evitar su descomposición [31].

### **1.3 Catalizadores bimetalicos**

A pesar del buen desempeño de los catalizadores de oro, éstos presentan algunos defectos intrínsecos que algunas veces pueden limitar sus aplicaciones: (i) las nanopartículas de Au son propensas a sinterizar tras un tratamiento térmico, lo cual limita sus aplicaciones en reacciones a altas temperaturas [50]; (ii) la alta actividad se obtiene generalmente cuando las nanopartículas de Au son menores a 5 nm [51,52], lo cual requiere de un buen control del tamaño de las partículas; (iii) los catalizadores de Au son altamente sensibles a la humedad, lo que resulta en una pobre reproducibilidad del desempeño catalítico [53, 54]; y (iv) el oro es intrínsecamente inerte a las moléculas de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, lo que conlleva una baja actividad si no hay una promoción por parte del soporte óxido o de un segundo metal [55]. Una de las estrategias aplicadas más prometedoras para superar estas deficiencias es agregar un segundo metal a los catalizadores de Au.

En nuestro laboratorio se han preparado previamente catalizadores bimetalicos como Au-Ag [56,57] y Au-Cu [58] que se han utilizado principalmente en la reaccion de oxidacion de CO; en estos sistemas los catalizadores bimetalicos presentan propiedades cataliticas superiores a sus contrapartes monometalicos, dependiendo de la relacion atomica de los metales en las particulas bimetalicas.

En la literatura se pueden encontrar muchos trabajos enfocados a estudiar las propiedades cataliticas y estructurales de catalizadores bimetalicos que contienen Au. Entre los catalizadores bimetalicos Au-M, los catalizadores Au-Pd han sido muy usados, por ejemplo, en la sintesis de acetato de vinilo [59], los cuales presentan propiedades cataliticas superiores en reacciones de oxidacion, reacciones de hidrogenacion e hidrodechloracion. Los catalizadores bimetalicos Au-Ag son muy activos en reacciones como oxidacion de CO [27, 56,60-70], epoxidacion de alquenos [66], oxidacion aerobica de glucosa [67-70], tambien se ha utilizado en la reduccion de 4-nitrofenol, en celdas de combustible [69]. Las aleaciones Au-Ag pueden ser formadas muy facilmente debido que las constantes de red de ambos metales son muy parecidas ( $d_{Au} = 4.072 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ag} = 4.0853 \text{ \AA}$ ) [71].

Ademas, el Au se ha utilizado como aditivo en otros metales de transicion para formar catalizadores bimetalicos con o sin la formacion de aleaciones. Tales sistemas son: Au-Co para reacciones de deshidrogenacion hidrolitica de borano de amonio [72] o en la oxidacion de  $\alpha$ -pineno [73]; los catalizadores Au-Ni han sido utilizados para la oxidacion parcial de metano [74], hidrodechloracion de 2,4-diclorofenol [74,75], el sistema Au-Cu en reacciones como la oxidacion de CO [76,77,58], oxidacion parcial de metanol para producir  $H_2$  [78], en la reaccion del

desplazamiento de vapor de agua (WGS) [79], la oxidación de propeno [80, 81] entre otras; el sistema Au-Ru ha sido utilizado en la oxidación de  $\alpha$ -pineno [81] en la oxidación parcial de metanol para producir  $H_2$  [82] mientras que el sistema Au-Ir ha sido utilizado en reacciones de oxidación de CO [43, 83, 84] o en reacciones de hidrogenólisis de metil ciclopentano [85].

Los catalizadores bimetálicos, comparados con los sistemas monometálicos, tienen las potenciales ventajas de una actividad bifuncional, una reactividad modulable y la posibilidad de influenciar en la estabilidad por medio de la adición del segundo metal [86]. La combinación de metales puede resultar en cambios importantes en actividad y selectividad en reacciones catalíticas. Además de estas mejoras obtenidas al combinar Au con un segundo metal, la presencia del segundo metal también es capaz de limitar el crecimiento de las nanopartículas de oro, es decir limita su sinterización [87].

Los métodos usados para preparar catalizadores bimetálicos que contienen oro pueden ser divididos en tres categorías principales [31]: 1) los métodos que involucran la interacción entre los dos precursores metálicos en la disolución, 2) los métodos que involucran secuencias de reacciones de superficie diseñadas para crear interacciones entre los metales y 3) aquellos que utilizan precursores bimetálicos

Dentro de los métodos en los que hay una interacción entre los precursores en solución se encuentran:

- Co-impregnación: Es el método más simple y más utilizado y consiste en impregnar un soporte con una solución que contiene los precursores de los dos metales.

- Co-adsorción de cationes: En el que las especies catiónicas de los metales son adsorbidas por interacciones electrostáticas debidas a la carga que presenta la superficie, negativa si el pH es mayor al punto de carga cero del soporte o positiva si es mayor.

Co-depósito-precipitación: En este método los precursores de los dos metales son puestos en la misma solución junto con el soporte, posteriormente a dicha solución se le agrega el agente precipitante (ya sea NaOH o urea).

Por otro lado, existe el método de depósito secuencial, en el cual se deposita uno de los metales en el soporte seleccionado y posteriormente el material resultante es usado como soporte para depositar el segundo metal. Este método, puede presentar algunas variaciones al momento de depositar el segundo metal es decir, el segundo metal puede depositarse:

- Después del pasar el tiempo de maduración y sin hacer los lavados químicos al material,

- Posterior a los lavados químicos y sin secar (material húmedo)

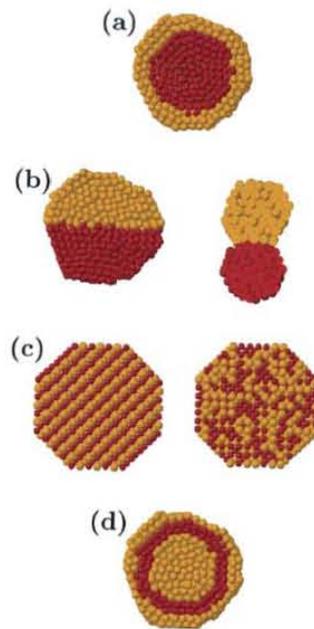
-Posterior a los lavados químicos y realizando el secado del material (método completo del depósito del primer metal).

- O después de realizar el método de preparación completo del primer metal y un posterior tratamiento térmico.

Por último, los catalizadores bimetálicos soportados pueden ser preparados por la adsorción de un precursor bimetálico, como compuestos moleculares, partículas coloidales o dendrímeros estabilizados. Sin embargo, al soportar este tipo de partículas en el soporte elegido se obtienen tamaños de partículas relativamente grandes (>10 nm) lo que disminuye la actividad catalítica del catalizador en reacciones como la oxidación de CO, en la que un tamaño de partícula menor a 5 nm es necesario para tener una alta actividad catalítica.

En general, la estructura de los sistemas bimetálicos, donde A es un metal y B es el segundo metal, dependiendo de la miscibilidad de los metales, se encuentra definida por el modo de distribución que presentan los metales al formar las nanopartículas, dichas estructuras pueden ser:

- a) Estructuras tipo núcleo-coraza, en el que una capa de átomos A, cubren el núcleo de átomos tipo B.
- b) Cúmulos segregados de átomos A que comparten la interfase con cúmulos de átomos B.
- c) Nanoaleaciones de dos tipos de átomos ya sea de manera ordenada o como soluciones sólidas.
- d) Nanopartículas compuestas por multicapas o estructura tipo “cebolla” con capas alternadas.



**Figura 1.1 Representación esquemática de posibles formas de mezclado: a) estructura tipo núcleo-coraza, b) cúmulos segregados, c) aleación o solución sólida, d) multicapas [88]**

Además de las formaciones mencionadas anteriormente, puede existir el caso de dispersión de las fases monometálicas sobre el soporte, la cual ocurre cuando los metales empleados son completamente inmiscibles o miscibles a composiciones específicas de los metales.

Las aleaciones a escala nanométrica, modifican las propiedades catalíticas principalmente por efectos geométricos y/o por efectos electrónicos. El efecto geométrico se refiere a un número finito de átomos de los dos metales en una orientación geométrica específica que se requiere para mejorar algún proceso catalítico, es decir, la existencia y distribución de dos tipos de átomos metálicos en la superficie de la aleación binaria puede, influir en la manera en que el catalizador interactúa con los adsorbatos. El efecto ligando o electrónico, en general, se da

debido a la modificación de la distribución de la densidad electrónica como consecuencia de la formación de enlaces mezclados, lo que altera el enlace químico de los reactantes y de los intermediarios de reacción, modificando la actividad catalítica y la selectividad del catalizador bimetálico. De hecho, no se puede variar la composición de la superficie del catalizador sin afectar tanto la estructura electrónica como la geométrica de los átomos individuales constituyentes en la superficie. Aun así, se sugiere que el efecto geométrico juega un papel más dominante que el efecto ligando y estos efectos pueden actuar colectivamente, resultando en una mejora en la actividad, selectividad o estabilidad: las modificaciones electrónicas o geométricas se pueden lograr ajustando la estructura bimetálica, la composición en la superficie y la distribución y tamaño de partícula; todos estos factores dependen del método de preparación y los tratamientos de activación [87].

### **1.3.1 Catalizadores Au-Ir**

El iridio es un metal de transición, pesado, de color blanco plateado. Es el elemento más resistente a la corrosión, incluso a temperaturas tan altas como 2000 °C. Solo algunos halógenos y sales fundidas son corrosivos para el iridio en estado sólido, el iridio en polvo es mucho más reactivo y puede llegar a ser inflamable.

El alto punto de fusión (2466 °C), la dureza y resistencia a la corrosión del iridio y sus aleaciones determinan la mayoría de sus aplicaciones.

La resistencia a la corrosión y al calor hace del iridio un agente de aleación importante. Algunas piezas de larga duración en motores de avión están hechas de iridio aleado y en tuberías para aguas profundas se usa una aleación especial de titanio-iridio.

El iridio en forma de metal no es peligroso para la salud debido a su poca reactividad con los tejidos, únicamente hay 20 partes por trillón de iridio en los tejidos humanos. Sin embargo, el polvo finamente dividido de iridio puede ser peligroso de manejar, ya que es irritante y puede inflamarse en el aire. Se sabe muy poco acerca de la toxicidad de los compuestos de iridio debido a la escasez del metal y a que sus compuestos se utilizan en cantidades muy pequeñas, pero las sales solubles, tales como los haluros de iridio, podrían ser peligrosos debido a los otros elementos que forman parte del compuesto. Sin embargo, la gran mayoría de los compuestos de iridio son insolubles, lo que hace que la absorción involuntaria de estos compuestos por el cuerpo humano sea difícil.

En sus aplicaciones en catálisis, el iridio ha sido investigado como catalizador en reacciones de oxidación de CO y H<sub>2</sub> [89, 90], oxidación total de metano y reacciones de reformación de gas de síntesis [91] y la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) [92]. En todos estos estudios, el sistema Ir/TiO<sub>2</sub> fue más activo que el Ir soportado en otros óxidos reducibles o no reducibles como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub>.

En cuanto al sistema Au-Ir no hay un diagrama de fases disponible, el estado líquido de este sistema muestra una amplia zona de inmiscibilidad, las

solubilidades sólidas primarias son de alrededor de 0.1% atómico de Ir en Au y menos de 2% atómico de Au en Ir [93], lo que limita la posibilidad de coexistencia de los átomos de oro e iridio en la misma estructura cristalina.

A pesar de la inmiscibilidad del sistema [94], ha habido intentos por estudiar la interacción entre el Au y el Ir, Akita y colaboradores [95] depositaron oro e iridio simultáneamente sobre un monocristal de rutilo para producir partículas de oro metálico y óxido de iridio. Las partículas de Au se depositaron sobre pilares de IrO<sub>2</sub>, los cuales estaban en contacto directo con el soporte. De acuerdo a los autores, los pilares de IrO<sub>2</sub> se forman a partir de un complejo Au-Ir por la oxidación del iridio durante el tratamiento térmico de las muestras en aire.

Cálculos DFT realizados por Liu y colaboradores en el sistema Au/IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> [84], muestran que la presencia de óxido de iridio crea una interfase activa Au/IrO<sub>2</sub> que incrementa la resistencia de las partículas de Au a sinterizar.

Estos resultados concuerdan con estudios realizados en el sistema Au-Ir/TiO<sub>2</sub> preparados por el método de depósito precipitación [43,83], en los que se ha demostrado que el depósito secuencial, depositando primero el Ir sobre el TiO<sub>2</sub> y realizando una oxidación antes del depósito del Au, mejoró la actividad catalítica y estabilidad del catalizador. Lo anterior se debió a que el IrO<sub>2</sub> tiene la misma estructura cristalina que la fase rutilo del TiO<sub>2</sub>, por lo que los átomos de Ir quedan firmemente fijos en el soporte, las partículas de Au tienen una mayor interacción con el IrO<sub>2</sub>, con lo que hay un efecto sinérgico en la reacción de oxidación de CO

debido a la interacción de la fase Au/IrO<sub>2</sub>, además de estabilizar los catalizadores al mejorar la resistencia al sinterizado de las partículas de Au [43].

### 1.3.2 Catalizadores Au-Ni

El níquel es un metal duro, maleable y que puede presentar un intenso brillo, es un elemento metálico magnético, de aspecto blanco plateado, utilizado principalmente para hacer aleaciones.

La exposición al níquel metal y sus compuestos solubles no debe superar los 0,05 mg/cm<sup>3</sup> medidos en niveles de níquel equivalente para una exposición laboral de 8 horas diarias y 40 semanales. Los vapores y el polvo de sulfuro de níquel se sospecha que sean cancerígenos.

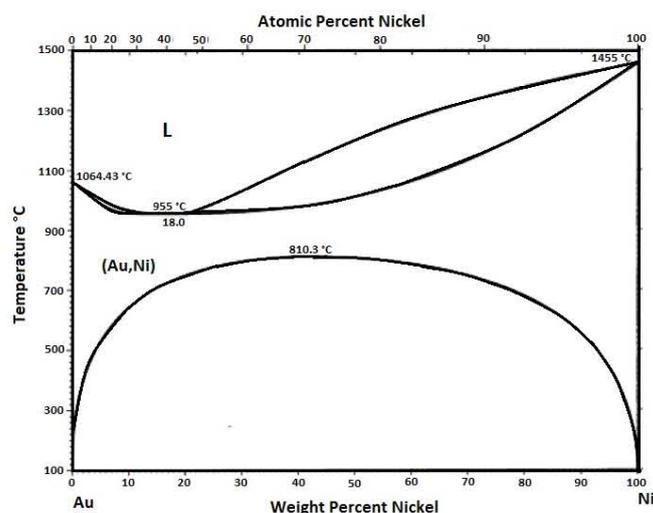
El carbonilo de níquel (Ni(CO)<sub>4</sub>), generado durante el proceso de obtención del metal, es un gas extremadamente tóxico.

Aproximadamente el 65% del níquel consumido se emplea en la fabricación de acero inoxidable austenítico y otro 12% en superaleaciones de níquel. El restante 23% se reparte entre otras aleaciones, baterías recargables, catálisis, acuñación de moneda, recubrimientos metálicos y fundición.

Los catalizadores basados en níquel son muy activos en reacciones de hidrogenación por su gran habilidad de disociar el hidrógeno y han sido utilizados en los procesos de reformado con vapor de hidrocarburos ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ ) [96] y el de reformado en seco ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) [97], usualmente el Ni ha sido soportado en diferentes óxidos metálicos como MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, etc. Sin embargo, estos catalizadores tienden a desactivarse por la

formación de coque y el sinterizado de las partículas de Ni [97]. En la reacción de desplazamiento de gas de agua, se han utilizado catalizadores de Ni soportados en  $\text{CeO}_2$ , los cuales presentan actividad catalítica a temperaturas superiores de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  [98].

Aunque el Au y Ni son inmiscibles en nivel másico (Figura 1.2), se ha mostrado que es posible la formación de aleaciones de superficie con átomos de Au sustituidos en cualquiera de los sitios de Ni de baja coordinación, en las que la adición del oro inhibe el depósito de carbono y la subsecuente formación de coque [96]. Además, incorporando Au en catalizadores de Ni para el reformado con vapor, ha tenido un gran interés pues mejora la tolerancia al azufre [86].



**Figura 1.2 Diagrama de fases del sistema Au-Ni [99]**

También se han reportado métodos coloidales para la preparación de aleaciones Au-Ni en nanopartículas mediante una reducción rápida de los precursores con butil-litio, posteriormente fueron depositadas en  $\text{SiO}_2$ , reducidas en  $\text{H}_2$  para formar una estructura tipo core-shell y posteriormente se sometieron a una oxidación

mediante tratamiento térmico con oxígeno para formar un catalizador Au/NiO/SiO<sub>2</sub>, en el que la interacción Au/NiO estabilizó las nanopartículas de Au, lo que evitó el sinterizado, generando un catalizador altamente activo en la oxidación de CO, el cual alcanzó 100% de conversión a CO<sub>2</sub> a -20 °C [86].

#### **1.4 Reacciones de oxidación**

Las reacciones de oxidación enfocadas a la disminución de las emisiones de compuestos contaminantes de la atmósfera son de gran interés. En la época actual el uso de vehículos automotores son algunas fuentes de contaminantes emitidos por los escapes hacia el ambiente, así como de diversos procesos industriales. Entre éstos contaminantes se encuentran: el monóxido de carbono (CO) y los compuestos orgánicos volátiles (COV) sin quemar.

##### **1.4.1. 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 [100]. 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 en las que 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 el 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, 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, de los motores de combustión interna, en las que el movimiento es provocado por la combustión de hidrocarburos con el oxígeno atmosférico. La emisión del CO a la atmósfera se debe 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 realizar la combustión completa, es decir oxidarlo para obtener dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el cual es inofensivo y se encuentra de manera natural en la atmósfera.

Como ya se ha mencionado anteriormente, 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 [101] 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.

#### **1.4.2. Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's)**

Dentro de los compuestos orgánicos volátiles (COV's) existen más de 1500 diferentes moléculas 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 por combinación de 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 con 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. Las dos opciones como catalizadores activos en la oxidación total de COV's son, 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).

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), presentando resultados prometedores, como lo son: Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la oxidación total de 2-propanol, metanol, etanol, acetona y tolueno [102], el Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la oxidación total de n-hexano, benceno y 2-propanol [103] y Au/CeO<sub>2</sub> en la oxidación total de propeno [15]. 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [102], y en el caso de catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>, el oro debilita los enlaces Ce-O en la superficie adyacentes a una nanopartícula de oro, llevando a cabo la activación del oxígeno [104].

En la oxidación total de propeno, la molécula de prueba que se utilizará en este trabajo, los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> presentan conversiones del 100% del propeno alimentado a 200 °C y con una selectividad completa a CO<sub>2</sub>, mientras que el Au soportado en TiO<sub>2</sub> es poco activo por debajo de 250 °C. Se ha reportado que la fase activa para esta reacción es el oro en estado metálico [15].

Por otro lado, los catalizadores de oro han sido utilizados para la eliminación de alcoholes ligeros a bajas temperaturas. En la reacción de oxidación de metanol, se ha encontrado que catalizadores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la reacción empezó a 80 °C y alcanzó una conversión total a 160 °C y para catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> la

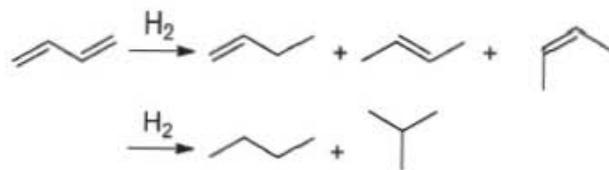
temperatura en la que empieza la reacción y la que alcanza 100% de conversión son 120 °C y 149 °C respectivamente [13,104].

## **1.5 Reacciones de hidrogenación**

La hidrogenación catalítica es una de las reacciones más importantes utilizadas en la industria. Tradicionalmente, las reacciones de hidrogenación selectiva han sido catalizadas por metales del grupo VIII-X, tales como Ni, Pd, Ru y Pt [105–108]. Comparado con estos metales, el oro metálico ha sido clasificado como un catalizador poco activo, aunque estudios recientes han mostrado que el oro puede llegar a ser activo en reacciones de hidrogenación [109–115] en las que el oro es un catalizador muy prometedor, especialmente en reacciones de hidrogenación selectiva [116].

### **1.5.1 Hidrogenación de 1,3-butadieno**

La hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno a buteno ha sido estudiada en catalizadores de Au desde los años 1970's [117–120]. En general, la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno ( $C_4H_6$ ) produce tres isómeros de buteno a saber, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno (Esquema 1) siendo el 1-buteno el producto deseado por su importancia en procesos de polimerización. La mayor parte del 1-buteno se emplea como co-monómero en la producción de polietileno de alta densidad (HDPE), del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y del polibutileno [121,122].



**Esquema 1. Posibles compuestos producidos en la reacción de hidrogenación de 1,3-butadieno**

Okumura y colaboradores [26], prepararon series de catalizadores de Au soportados en alúmina inmovilizada por diferentes métodos y fueron evaluados en la hidrogenación de 1,3-butadieno. De entre todos los catalizadores el Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por el método de depósito-precipitación (DP) fue el que tuvo el mejor rendimiento obteniendo una buena selectividad a 1-buteno al 100% de conversión. Sus resultados sugieren que la hidrogenación de 1,3-butadieno en catalizadores de Au no es sensible al tamaño de las partículas de Au ni a la composición del soporte de óxido metálico.

Piccolo y col. [123] reportaron que el oro, como un aditivo, puede promover la eficiencia catalítica del Pd en la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno. Para hacer un comparativo, se prepararon varios catalizadores Au(111), Pd-Au(111), Pd-Au(110) y Pd(111). Todos los catalizadores fueron caracterizados por LEED, AES y LEIS. El estudio en estos catalizadores modelo reveló que los catalizadores bimetalicos pueden mejorar la selectividad a butenos, los cuales alcanzaron 100% de conversión en Pd<sub>70</sub>Au<sub>30</sub> en el plano (111).

La presencia de pequeñas cantidades de alcadienos en alquenos ligeros, resulta en el envenenamiento del catalizador en los procesos de polimerización. La

conversión catalítica de alcadienos a alquenos es una buena opción para resolver este problema. Delannoy y colaboradores [121] estudiaron catalizadores de Au soportados sobre distintos soportes en la reacción de hidrogenación de 1,3-butadieno en presencia de un exceso de propeno. El sistema modelo está compuesto de 0.3% de butadieno, 30% de propeno, 20% de hidrógeno y balanceado con 49.7% de helio. En dicho trabajo se observó que los catalizadores de oro preparados por el método de depósito-precipitación con urea tuvieron un mejor desempeño catalítico y que el efecto del soporte, incluyendo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CrO}_2$ , no influyó en la actividad catalítica. Bajo las condiciones de reacción óptimas, se obtuvo el 100% de conversión de 1,3-butadieno a 170 °C con 1-buteno como el producto principal y una cantidad total de alcanos de ~100 ppm. Una incorporación posterior de Pd como segundo metal promovió significativamente la actividad [124]. La temperatura de conversión total del 1,3-butadieno disminuyó a ~90 °C con menos del 1% de conversión de propeno usando Au-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Au:Pd = 20).

Mientras tanto, Xu y col. [125, 126] reportaron un método simple para preparar catalizadores de oro soportado en zirconia, con una baja carga de oro. Este catalizador Au/ $\text{ZrO}_2$  presentó una alta actividad para la reacción de hidrogenación de 1,3-butadieno con nula formación de butano. El catalizador fue caracterizado con TPR y XPS y los resultados demostraron que los sitios más activos para la reacción de hidrogenación eran en los que había iones  $\text{Au}^{3+}$  aislados en la superficie del soporte. Recientemente, los mismo autores reportaron que el estado de oxidación del Au y los grupos hidroxilo del soporte tienen un papel importante

en la actividad [127]. Si los grupos hidroxilo son removidos del soporte por un tratamiento térmico a temperaturas elevadas, el catalizador se vuelve inactivo.

Para entender por qué el Au puede inhibir una hidrogenación completa de buteno a butano Liu y col. [128] estudiaron la hidrogenación de 1,3-butadieno por DFT. Ellos encontraron que el Au<sup>+</sup> sobre ZrO<sub>2</sub> fue la especie activa, la cual es producida a partir del Au<sup>3+</sup> por reducción in situ. Además, mostraron que la hidrogenación completa de buteno a butano es cinéticamente improbable debido a la alta barrera de energía cinética.

Con base en lo anterior, en este trabajo se sintetizaron catalizadores Au-Ir y Au-Ni por el método de depósito-precipitación secuencial con urea. Dichos catalizadores se caracterizaron por las técnicas de fluorescencia de rayos X, para determinar la cantidad de los metales depositada en el soporte, microscopía electrónica de transmisión en el modo HAADF, con el propósito de determinar el tamaño promedio de las partículas, la reducción de las muestras fue probada por espectroscopia UV-visible y reducción con temperatura programada, además el estado de oxidación de los metales en la superficie de las partículas se determinó por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa. Los catalizadores se evaluaron catalíticamente en las reacciones de oxidación de CO, oxidación de propeno y en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno para determinar si la interacción de los dos metales, en ambos sistemas, mejora la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores en comparación con sus contrapartes monometálicas.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

Sintetizar catalizadores bimetalicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub> y Au-Ir/TiO<sub>2</sub> con distintas proporciones de los metales, utilizando el método de depósito precipitación, para estudiar el efecto de la relación atómica de los metales (Au/Ni y Au/Ir), el tipo de interacción de los metales así como las condiciones de activación y su influencia en la actividad y estabilidad de los catalizadores en las reacciones de oxidación de CO, oxidación total de propeno y en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Poner a punto la preparación de formulaciones bimetalicas, Au-Ir y Au-Ni. Varios parámetros que pueden influenciar los resultados catalíticos (actividad y estabilidad de los catalizadores) serán estudiados, tales como la relación atómica entre los dos metales y las condiciones de activación.
- Caracterizar las nanopartículas obtenidas antes y después de la reacción, a fin de determinar sus tamaños y composición por TEM y EDS. Además se realizará la determinación del estado de oxidación de los diferentes metales y la estructura de las partículas depositadas en el catalizador en función de los diferentes tratamientos térmicos (oxidantes y reductores) para obtener información sobre la distribución de los dos metales en las partículas mediante caracterización por UV-Vis, TPR, DRIFTS, XPS.
- Evaluar las características catalíticas y la estabilidad de estos materiales en las reacciones de oxidación de CO y propeno (como molécula modelo de

compuestos orgánicos volátiles del tipo hidrocarburo) así como en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno, tratando de correlacionar los datos de actividad y/o estabilidad con los resultados obtenidos por las diferentes caracterizaciones propuestas.

### **2.3 Hipótesis**

La adición de un segundo metal a los catalizadores basados en Au mejorará su actividad catalítica, debido a un efecto sinérgico causado por el arreglo y la interacción de los átomos de los metales en la superficie de los catalizadores así como por la transferencia electrónica que el segundo metal puede inducir al otro, tanto al provocar una mayor interacción con el soporte (estabilidad) como al activar las moléculas adsorbidas y mejorar el funcionamiento de los catalizadores (actividad y selectividad).

Será posible determinar dichas interacciones por medio de las pruebas de caracterización y de reacción propuestas y haciendo una comparación con las muestras monometálicas de referencia.

### 3. Metodología

#### 3.1 Preparación de los catalizadores monometálicos

Para sintetizar los catalizadores se utilizó  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25 45  $\text{m}^2/\text{g}$ ) como soporte, se utilizaron  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (todos de Aldrich) como precursores de oro, iridio y níquel respectivamente. Antes de la preparación, el  $\text{TiO}_2$  fue secado en aire a 100 °C por 24 h para desorber especies débilmente adsorbidas en la superficie. La carga nominal en los catalizadores monometálicos fue de 0.4% atómico para Au, Ir y Ni.

La preparación de los catalizadores monometálicos Ir/ $\text{TiO}_2$ , Au/ $\text{TiO}_2$  y Ni/ $\text{TiO}_2$  se llevó a cabo por el método de depósito-precipitación con urea (DPU) en ausencia de luz, siguiendo el método descrito previamente.

El método consiste en preparar una disolución con el precursor del metal,  $\text{HAuCl}_4$  ( $4.2 \times 10^{-3}\text{M}$ ) y urea (0.42M) [9, 129]. La cantidad de metal fue determinada por el porcentaje en peso deseado en el catalizador, para el Au e Ir 3% y 1% de Ni; para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{\text{metal}}}{m_{\text{metal}} + m_{\text{sop}}} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

$$m_{\text{precursor}} = m_{\text{metal}} \left( \frac{P.M._{\text{precursor}}}{P.M._{\text{metal}}} \right) \quad \text{Ec. (3.2)}$$

$$V_{\text{agua\_destilada}} = m_{\text{precursor}} \times \frac{1}{P.M._{\text{precursor}}} \times \frac{1}{[\text{Precursor}]} \quad \text{Ec. (3.3)}$$

Dónde:

$x$  = Fracción en peso del metal (Au, Ir o Ni)

$m_{metal}$  = Masa del ión metálico (g).

$m_{sop}$  = Masa del soporte = 2 g.

$m_{precursor}$  = Masa del precursor (g).

$P.M._{precursor}$  = Peso molecular del precursor (g/mol).

$P.M._{metal}$  = Peso molecular del ión metálico (g/mol).

$V_{agua\_destilada}$  = Volumen de agua destilada (mL).

$[Precursor]$  = Concentración del precursor (mol/L).

Utilizando la ecuación 3.1 se puede conocer la masa del ión metálico, la cual se utiliza en la ecuación 3.2 para conocer la masa del precursor, ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ,  $IrCl_4 \cdot xH_2O$  o  $Ni(NO_3)_2$ ). Para obtener la concentración deseada,  $4.2 \times 10^{-3}$  M, fue necesario disolver en agua destilada la cantidad de precursor requerida, para conocer el volumen necesario de agua destilada se utilizó la ecuación 3.3.

Una vez disuelto el precursor en el agua destilada, se agregó la cantidad necesaria de urea, que es el agente basificante, para tener una concentración 0.42 M para mantener una relación 1:100 ( $Au^{3+}$ : urea) molar [129] y posteriormente se agregó el soporte.

La solución final se colocó en un reactor de doble pared tipo batch; en agitación y a una temperatura de 80 °C. Previamente el reactor fue cubierto para evitar el paso de la luz, ya que se sabe que el oro es fotosensible, es decir, se descompone y se reduce con la luz [130]. A esta solución se le agregó el soporte y se dejó en agitación por un periodo de 16 horas para disminuir el tamaño de partícula [24], procurando una agitación vigorosa.

Después de las 16 horas de agitación, el sólido obtenido fue separado de la disolución por medio de centrifugación y a continuación se realizaron 4 lavados químicos, con el fin de eliminar las especies de descomposición del precursor y la urea, para lo cual el sólido fue suspendido en 100 mL de agua destilada por cada gramo de soporte y se puso en agitación por 10 minutos a una temperatura de 60 °C, posteriormente se volvió a centrifugar.

El sólido del último lavado se secó en vacío a una temperatura de 80 °C durante 2 horas. Posteriormente la muestra fue etiquetada y guardada en un desecador en vacío y cubierto para evitar así el contacto con el aire y la luz para evitar la reducción del metal [130].

### **3.2 Preparación de catalizadores bimetálicos**

Los catalizadores bimetálicos fueron preparados por depósito secuencial, es decir, primero se depositó un metal y luego el otro. En todos los casos el oro fue el segundo metal en ser depositado sobre el soporte.

Para preparar los catalizadores bimetálicos, fue necesario fijar el porcentaje de oro a 3% en peso y se varió el contenido del segundo metal (Ir o Ni) para obtener diferentes relaciones atómicas de los metales.

### **3.2.1 Catalizadores Au-Ir**

Para la preparación de los catalizadores bimetálicos Au-Ir/TiO<sub>2</sub>, el iridio fue depositado primero sobre TiO<sub>2</sub>, de acuerdo al método de DPU (descrito anteriormente), después, la muestra fue calcinada, y el oro fue depositado por DPU. Por último se guardó la muestra en un desecador a vacío y evitando el contacto con la luz.

Se prepararon diferentes catalizadores de la serie Au-Ir, variando la relación atómica entre los metales. La cantidad de oro se mantuvo fija a 3% en peso mientras que la de iridio se varió para preparar los catalizadores con las siguientes relaciones atómicas de Au-Ir: 1:1.5, 1:1, 1:0.75, 1:0.5.

### **3.2.2 Catalizadores Au-Ni**

Para preparar los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub>, se utilizó el depósito secuencial. El níquel fue depositado primero sobre TiO<sub>2</sub>, de acuerdo al método de DPU, posteriormente, el oro fue depositado en la muestra seca por DPU sobre las muestras que contenían Ni. Las muestras se etiquetaron y se guardaron en un desecador a vacío y evitando el contacto con la luz.

De igual manera que en la serie anterior, en la serie de catalizadores de Au-Ni también se varió la relación atómica entre los metales, manteniendo siempre fijo el

por ciento de oro en 3% en peso. Las relaciones Au-Ni utilizadas fueron 1:1, 1:0.75, 1:0.5, 1:0.25.

### **3.3 Tratamiento térmico**

Luego del depósito de las fases activas, en la mayoría de los métodos de preparación de nanopartículas soportadas, los metales se encuentran de manera catiónica,  $M^{+n}$ , después del secado de la muestra [9], por eso es necesario un tratamiento térmico para poder reducir el ion a  $M^0$ .

Se ha encontrado que los factores que determinan el tamaño de las nanopartículas de oro durante el tratamiento térmico [130] son:

- El tipo de gas: siendo el tratamiento con hidrógeno o argón los que producen nanopartículas de menor tamaño, comparadas con el aire.
- La relación (masa de la muestra)/(flujo del gas): cuando esta relación disminuye, el tamaño de la partícula también disminuye, lo que 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 y 200 °C [9], por lo que las condiciones para alcanzar estas temperaturas son críticas para poder obtener nanopartículas de bajo diámetro. Observaciones experimentales mientras más lenta sea la rampa de calentamiento más pequeñas serán las nanopartículas.

Para este trabajo se han tomado las mejores condiciones para el tratamiento térmico de acuerdo a lo reportado por Zanella y Louis [9].

El tratamiento de los materiales se llevó a cabo *in situ*, colocando las muestras en un reactor de cuarzo en forma de U con un plato poroso. Se le hizo circular un flujo de aire (calcinación) o hidrógeno (reducción), según fuera el caso, con un flujo proporcional al peso del material de 1 mL/min del gas por cada mg de sólido. La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada con una rampa de 2 °C/min y se mantuvo a esa temperatura por 2 horas. La muestra se etiquetó y guardó en un desecador a vacío; estas condiciones se ocuparon para todas las muestras.

### **3.4 Pruebas catalíticas**

#### **3.4.1 Oxidación de CO**

Los catalizadores tanto monometálicos como bimetálicos de las series Au-Ir y Au-Ni fueron evaluados en la reacción de oxidación de CO. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un sistema de reacción acoplado a la salida con un cromatógrafo de gases. El sistema de reacción en fase gas (*in situ* Research, RIG-150) está provisto de un reactor de cuarzo que permite realizar el tratamiento térmico *in situ* de los materiales previo a la reacción de oxidación de monóxido de carbono. El sistema de reacción está acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía (Agilent Technologies 6890N) y espectrometría de masas (Agilent Technologies 5975 Inert), lo que permite identificar los

compuestos a la salida del reactor, cuantificar el grado de avance de la reacción y con esto evaluar el funcionamiento del catalizador.

Para evaluar el funcionamiento de los distintos catalizadores, cada una de las muestras fue sometida a un tratamiento térmico *in situ* que consistió en colocar en el reactor vertical de cuarzo de lecho poroso, 40 mg de muestra, la cual se le hizo pasar un flujo de hidrógeno o aire de 40 mL/min y al mismo tiempo calentándola desde temperatura ambiente hasta la temperatura seleccionada de tratamiento (400 o 500 °C), a razón de 2 °C/min, y permaneciendo en dicha temperatura por un período de 2 horas por último se enfrió bajo el mismo flujo de gas de tratamiento hasta temperatura ambiente. Posteriormente se realizaron pruebas de actividad, es decir, se hizo reaccionar los distintos catalizadores con una mezcla de gases que contenía: 60 mL/min de N<sub>2</sub>, 20 mL/min de CO (5%)/N<sub>2</sub>, y 20 mL/min de O<sub>2</sub> (5%)/N<sub>2</sub> (100mL/min totales), para generar una mezcla de 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub>; además de someterlas a una rampa de calentamiento desde temperaturas por debajo de 0 °C (T ~ -5 °C), hasta que alcanzaran un 100% de conversión o que llegaran a su temperatura de tratamiento térmico, dependiendo de las condiciones del catalizador, para construir curvas de encendido (light off).

### **3.4.2 Oxidación de propeno**

De igual manera los catalizadores preparados, tanto monometálicos como los de las series de Au-Ir y Au-Ni, fueron probados en la reacción de oxidación total de propeno.

La reacción de oxidación de propeno se realizó utilizando 150 mg de catalizador en un micro reactor de pyrex, realizando un tratamiento térmico *in situ* con flujo de 150 mL/min de H<sub>2</sub> o aire, desde temperatura ambiente hasta 400 °C (2 °C/min) y permaneciendo en dicha temperatura por un período de 2 horas. Posteriormente fueron enfriados hasta la temperatura ambiente y se introdujo la mezcla de reacción que consiste de 1200 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y 9% de O<sub>2</sub>. Los catalizadores fueron calentados bajo este flujo de reacción con una rampa de 1 °C/min hasta llegar al 100% de conversión. El consumo de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y la producción de CO<sub>2</sub> fueron monitoreados usando un cromatógrafo de Varian Micro GC QUAD CP4900 equipado con dos canales de análisis (Molsieve 5A para detección de O<sub>2</sub> y CO y Poraplot Q para la detección de CO<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>).

#### **3.4.4 Hidrogenación de 1,3-butadieno**

Como se mencionó en la introducción, la hidrogenación parcial de dienos y alquinos es una reacción de gran importancia industrial. La purificación del 1-buteno se realiza por hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno y un proceso adecuado es aquel en el que se lleva a cabo la hidrogenación del 1,3-butadieno a 1-buteno evitando la formación de butano.

Para realizar la reacción de hidrogenación de 1,3-butadieno, se utilizó un reactor Pyrex tipo U, al cual se le colocó una cama de cuarzo, se introdujeron 100 mg de muestra, posteriormente se realizó el tratamiento térmico *in situ* en flujo de hidrógeno desde temperatura ambiente hasta la temperatura de tratamiento térmico seleccionada con una rampa de 2 °C/min, posteriormente los catalizadores

se enfriaron a temperatura ambiente en flujo de hidrógeno. Después se hizo pasar una mezcla de reacción que consiste en 0.3% de butadieno, 30% propeno y 20% de hidrógeno balance en helio (49.7%), a temperatura ambiente con un flujo total de 50 mL/min. El catalizador fue calentado bajo dicha mezcla de reacción con una rampa de 1 °C/min hasta 300 °C. El gas después de la reacción fue analizado cada 15 min, es decir, cada 15 °C, entre 30 y 300 °C. El análisis de los productos de reacción fue efectuado por un cromatógrafo de gases Perichrom PR 2100 con un detector FID.

### **3.5 Técnicas de caracterización**

#### **3.5.1 Análisis elemental**

El análisis químico del Au, Ir y Ni en las muestras mono y bimetálicas, se realizó por fluorescencia de rayos X, usando un espectrómetro XEPOS HE (AMETEK). La carga real de Au, Ir y Ni fue expresada en gramos de cada metal por gramo de muestra.

#### **3.5.2 Microscopía electrónica de transmisión**

Como se ha mencionado anteriormente, el tamaño de las partículas depositadas es de gran importancia para obtener un material con un buen desempeño catalítico. Para conocer el tamaño promedio de las partículas se realizaron observaciones de los catalizadores por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente

proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio, las demás son lentes electromagnéticas.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de esta. Estas señales son electrones retrodispersados, secundarios absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan por la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que si son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que utiliza la lente objetiva para formar la imagen de la muestra, portan información sobre las características estructurales de esta [131].

Las muestras fueron examinadas por microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) utilizando un microscopio 2010 JEM FasTem equipado con un detector anular para contraste Z.

### **3.5.3 Reducción con Temperatura Programada (TPR)**

La reducción a temperatura programada es una técnica termoanalítica que proporciona información sobre la temperatura a la cual se produce un cambio en el estado de 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 por este (usualmente H<sub>2</sub> diluido en algún 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, el grado y condiciones en que son reducidas.

La caracterización por TPR de los catalizadores se realizaron en un equipo Micromeritics – Autochem 2910 con un flujo de la mezcla de gases 5% H<sub>2</sub>/Ar (25 mL/min) y con una rampa de calentamiento de 7.5 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 900 °C. El H<sub>2</sub>O producido durante el proceso de reducción fue atrapado antes del detector TCD.

#### **3.5.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X está basada en el efecto fotoeléctrico y es una técnica de análisis elemental cualitativa que permite estudiar la superficie de los materiales. El análisis se hace sobre las capas más cercanas a la superficie (alrededor de 5 nm de profundidad). Cada átomo en la superficie tiene un núcleo electrónico con una energía de enlace característica, que es conceptualmente, no estrictamente, igual a la energía de ionización de esos electrones. Cuando un haz de rayos X es dirigido a la superficie de la muestra, la energía de los rayos X es adsorbida completamente por el núcleo electrónico de un átomo. Si la energía del fotón es lo suficientemente alta, un electrón del núcleo escapará del átomo y será emitido a la superficie. El electrón emitido con energía cinética  $E_K$  es denominado como fotoelectrón.

Para cada elemento, existe una energía de enlace asociada con cada orbital atómico del núcleo, es decir, cada elemento dará origen a un conjunto característico de señales en el espectro de fotoelectrones a energías cinéticas determinadas por la energía del fotón y la respectiva energía de enlace.

Por otra parte, la presencia de picos a energías particulares indica la presencia de un elemento específico en la muestra estudiada, además, la intensidad de los picos está relacionada con la concentración del elemento dentro de la región analizada. Por lo tanto, la técnica proporciona un análisis cuantitativo de la composición en la superficie.

Los espectros XPS fueron colectados en un equipo Omicron (ESCA+), utilizando una fuente de rayos X de Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) con una energía de 14 kV y 20 mA. Después de coleccionar los espectros, las energías de enlace fueron calibradas con respecto a los componentes C-C/C-H de del pico C1s (energía de enlace = 284.8 eV). El procesamiento de todos los espectros fue realizado utilizando el programa Casa XPS.

### **3.5.5 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, se genera 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-Visible; esto provoca que algunos metales presenten una banda de absorción característica, conocida como banda de resonancia plasmónica superficial (RPS).

Los espectros UV-Visible por reflectancia difusa fueron obtenidos utilizando un espectrómetro CARY5000 (UV-VIS-NIR) equipado con una cámara de reacción a alta temperatura Praying Mantis (Harrick). Los espectros fueron registrados durante el tratamiento térmico es decir *in situ*, para seguir u observar la evolución del plasmón durante el tratamiento.

Para cada experimento la muestra fue colocada en el porta muestras de la cámara de reacción y tratada térmicamente *in situ* con un flujo de 30 mL/min de H<sub>2</sub> 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, un espectro de referencia fue tomado con una muestra de Teflón de Aldrich.

### **3.5.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS)**

Los espectros infrarrojo de los catalizadores sólidos, permiten seguir las modificaciones de las bandas vibracionales de una molécula sonda como el CO y deducir las especies presentes en la superficie del catalizador. Esto es posible conociendo los números de onda característicos de las vibraciones del enlace del

CO después de la adsorción sobre esos sitios. La espectroscopia infrarroja en reflectancia difusa, es muy útil en los materiales no transparentes o para hacer mediciones *in situ* a altas temperaturas.

El principio de espectroscopia infrarroja en el modo de reflectancia difusa es el siguiente: un haz con longitud de onda en el intervalo del IR es enviado a la superficie de la muestra, una parte del haz es difundido por los granos en reflexión especular y otra parte por reflexión difusa en todas las direcciones, son estas reflexiones las que son colectados y que dan información de la superficie del sólido.

Se utilizó la adsorción de CO seguida por espectroscopia DRIFT para caracterizar la superficie de los catalizadores. Se utilizó un espectrómetro Nicolet 670FT-IR equipado con una cámara de reacción a baja/alta temperatura Prying Mantis (Harrick). La muestra seca se colocó en el porta muestras de la cámara de reacción, se cerró la celda y se llevó a cabo el tratamiento térmico *in situ* a la temperatura seleccionada con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, dejándolo a esa temperatura por una hora, en un flujo de H<sub>2</sub> o aire de 30 mL/min. Al término del tratamiento térmico, la muestra fue enfriada a temperatura ambiente bajo flujo del mismo gas de tratamiento, una vez alcanzada esta temperatura, la celda se purgó con un flujo de N<sub>2</sub> (30 mL/min) por 10 min y se tomó un espectro de referencia.

Después de lo anterior y ya a temperatura ambiente, se empezó a pasar un flujo de CO al 5% en N<sub>2</sub> por un tiempo determinado hasta que se alcanzó un estado

estable en las bandas presentes, durante este tiempo se toman varios espectros para ver la evolución de las bandas. Después se incrementó la temperatura, también en flujo de CO y se tomaron espectros a diferentes temperaturas incrementándose cada 50 °C.

## 4. Resultados sistema Ir-Au/TiO<sub>2</sub>

### 4.1 Análisis elemental

Se realizó la caracterización por fluorescencia de rayos X con el objetivo de conocer la cantidad real de los metales depositados sobre los catalizadores, es importante recordar que la cantidad de metal con la que fueron preparados los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub> e Ir/TiO<sub>2</sub> fue de 3% en peso y los catalizadores bimetálicos fueron preparados manteniendo la cantidad de Au en 3% en peso y variando la proporción del segundo metal (iridio). En la Tabla 4.1 se reportan los valores nominales y la cantidad real de oro e iridio depositados; en el caso de los catalizadores bimetálicos Ir-Au/TiO<sub>2</sub>, se muestran las relaciones atómicas nominales a las que fueron preparados, así como la relación final o real.

Tabla 4.1 Comparación del % de metal nominal y real de los catalizadores Ir-Au.

Muestra	Nominal			Real			
	%Au peso	%Ir peso	Ir/Au atómico	%Au peso	%Ir peso	Ir/Au atómico	Cl ppm
Au	3	--	--	3	--	--	554
Ir	--	3	--	--	2.9	--	737
1.5-1	3	4.2	1.5	2.7	2.77	1	332
1.2-1	3	3.4	1.2	2.9	2.7	0.95	356
1-1	3	3	1	3	2.6	0.85	377
0.75-1	3	2.1	0.75	2.8	1.7	0.6	475
0.5-1	3	1.4	0.5	3	1.5	0.5	309

Como se puede observar en la Tabla 4.1 y como era de esperarse [41,56,132], la cantidad de oro depositada fue muy cercana a los valores teóricos (3%), tanto en

el catalizador monometálico de Au como en los bimetálicos Ir-Au. En el caso del catalizador monometálico de Ir, también es posible depositar prácticamente el 100 % del metal con lo que el Ir puede ser depositado de manera eficiente sobre  $\text{TiO}_2$  por el método de DPU. En el caso de los catalizadores bimetálicos Au-Ir puede observarse que en los catalizadores con mayor cantidad de Ir podría ocurrir un proceso de lixiviación durante el depósito del Au, pues la cantidad depositada varía entre el 71 y 86 % de Ir, mientras que en el catalizador con la menor cantidad de metal puede depositarse el 100 %. De aquí en adelante los catalizadores bimetálicos Au-Ir serán nombrados utilizando su relación atómica real.

#### **4.2 Tamaño promedio de las partículas**

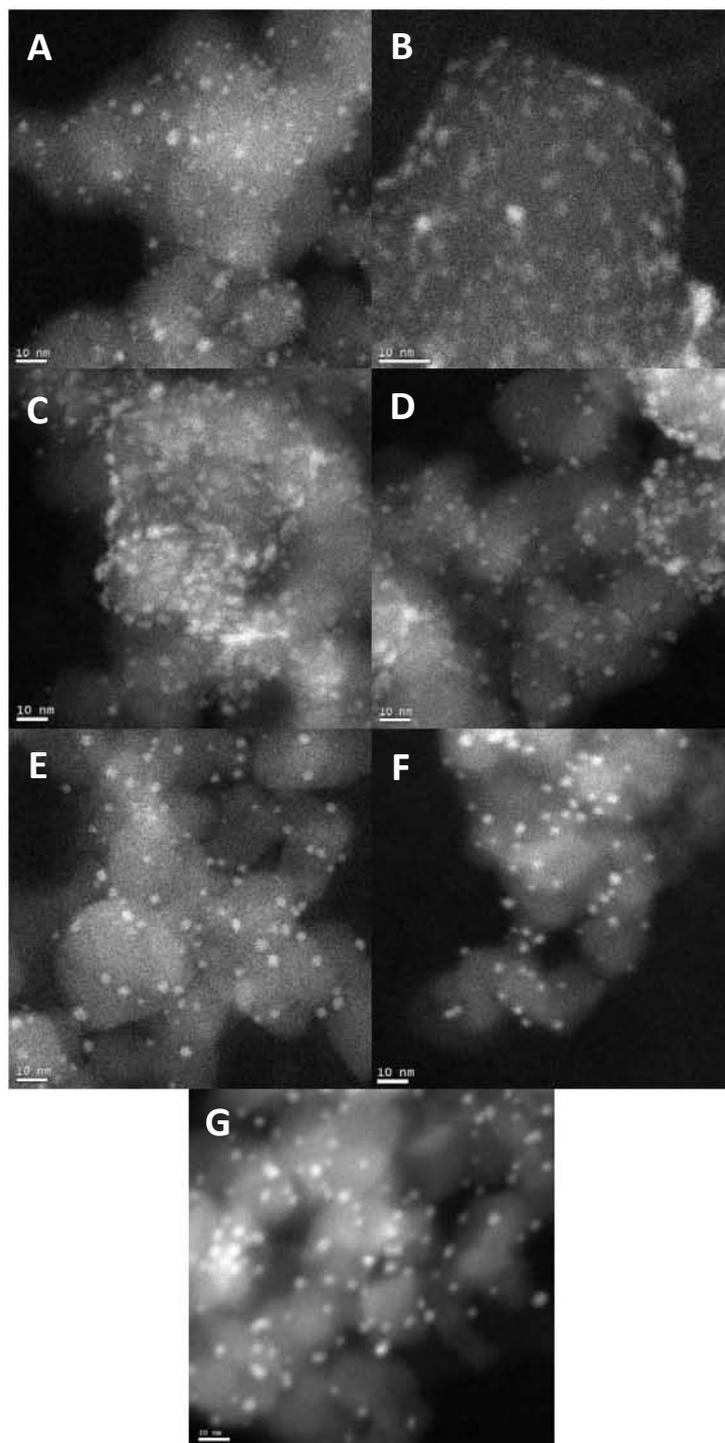
Como se mencionó en la introducción, el tamaño de partícula de oro es un parámetro muy importante ya que es bien conocido que las partículas pequeñas (< 5 nm) son más activas. Por lo cual se realizó la caracterización por microscopía electrónica de transmisión en el modo de contraste Z (modo HAADF) y alta resolución, para saber el tamaño promedio de las partículas metálicas en los catalizadores preparados.

La caracterización se realizó después de la activación de los catalizadores en  $\text{H}_2$  a 500 °C; que, como se verá más adelante, son las condiciones utilizadas para activar los catalizadores antes de ser probados en las reacciones de oxidación de CO e hidrogenación de 1,3-butadieno.

**Tabla 4.2. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores bimetálicos Ir-Au/TiO<sub>2</sub> y los monometálicos Au/TiO<sub>2</sub> e Ir/TiO<sub>2</sub> activados en H<sub>2</sub> a 500 °C**

<b>Muestra</b>	<b>Relación Ir/Au</b>	<b>Tamaño de partícula (nm)</b>	<b>Desviación estándar (nm)</b>
Au	--	2.9	0.59
Ir	--	1.9	0.39
Ir-Au	1	2.9	0.97
Ir-Au	0.95	3.3	0.74
Ir-Au	0.85	3.2	0.72
Ir-Au	0.6	3.3	0.94
Ir-Au	0.5	3.1	0.73

Las imágenes típicas de microscopía electrónica de transmisión en contraste Z o modo HAADF, son mostradas en la Figura 4.1 y pertenecen a los catalizadores monometálicos (A) Au/TiO<sub>2</sub> y (B) Ir/TiO<sub>2</sub> así como los bimetálicos Ir-Au/TiO<sub>2</sub> con relaciones molares (C) 1:1, (D) 0.95:1, (E) 0.85:1, (F) 0.6:1 y (G) 0.5:1 activados a 500 °C en H<sub>2</sub> y la Tabla 4.2 reporta los tamaños promedio de partícula de todos los catalizadores. Los tamaños promedio de los catalizadores bimetálicos son prácticamente los mismos que los del oro monometálico (2.9-3.3 nm) mientras que el tamaño promedio de partícula del catalizador monometálico de iridio es más pequeño (1.9 nm).



**Figura 4.1.** Imágenes de microscopía electrónica en modo HAADF de los catalizadores monometálicos (A) Au/TiO<sub>2</sub>, (B) Ir/TiO<sub>2</sub> y bimetálicos Ir-Au/TiO<sub>2</sub> (C) 1:1 (D) 0.95:1 (E) 0.85:1 (F) 0.6:1 y (G) 0.5:1 activados en H<sub>2</sub> a 500 °C.

Además, la caracterización por HAADF se realizó después de la activación de los catalizadores en  $H_2$  y aire a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , pues, como se verá más adelante, son las temperaturas de tratamiento térmico utilizadas en las pruebas de reacción de oxidación de propeno.

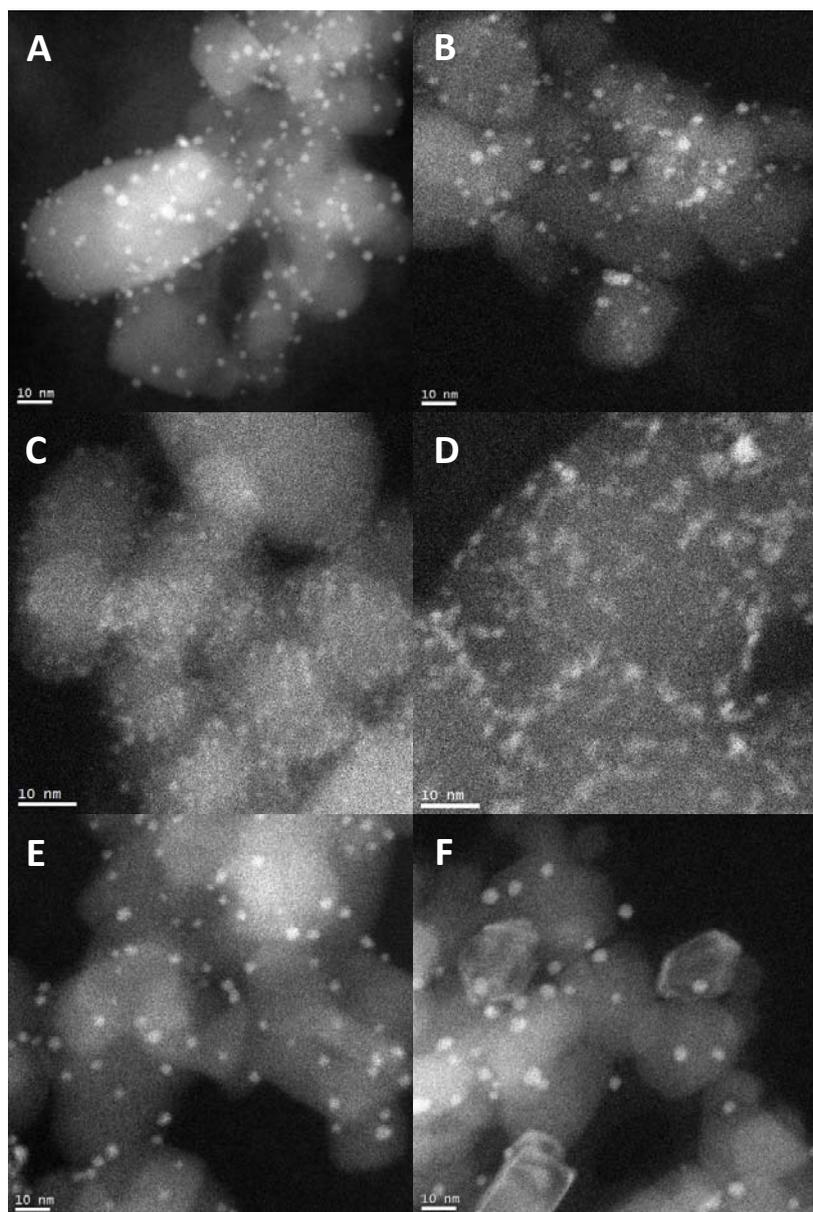
La Figura 4.2 muestra las imágenes HAADF de los catalizadores  $Au/TiO_2$  (A) reducido y (B) calcinado,  $Ir/TiO_2$  (C) reducido y (D) calcinado y el bimetalico  $Ir-Au/TiO_2$  1:1 (E) reducido y (F) calcinado, a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y la Tabla 4.3 muestra los tamaños promedio de las partículas de los catalizadores en función del gas de activación a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . En la Tabla 4.3 se observa que las muestras activadas en hidrógeno son ligeramente más pequeñas que aquellas que fueron activadas en aire. Para el catalizador  $Au/TiO_2$  el tamaño promedio fue de  $2.1\text{ nm}$  después de la reducción y de  $3.2\text{ nm}$  cuando es calcinado, en cuanto a la muestra bimetalica  $Ir-Au/TiO_2$  el tamaño promedio fue de  $2.3\text{ nm}$  para la muestra reducida y de  $2.9\text{ nm}$  para la muestra calcinada, finalmente en el catalizador  $Ir/TiO_2$ , los tamaños promedio de partícula son menores,  $1.3\text{ nm}$  después de la reducción y de  $1.7\text{ nm}$  después de la calcinación. Es importante mencionar que no hay una gran diferencia entre el tamaño promedio de las partículas de las muestras reducidas de  $Au/TiO_2$  y de  $Au-Ir/TiO_2$  pero son mayores que la muestra monometalica  $Ir/TiO_2$ .

**Tabla 4.3. Tamaño promedio de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> y el bimetalico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> activados en H<sub>2</sub> y aire a 400 °C.**

Catalizador	Activación en hidrógeno	Activación en aire
	Tamaño promedio de partícula (nm)	Tamaño promedio de partícula (nm)
Au	2.1 ± 0.68	3.6± 1.19
Ir	1.3 ± 0.32	1.7 ± 0.48
Au-Ir 1:1	2.3 ± 0.68	2.9 ± 1.04

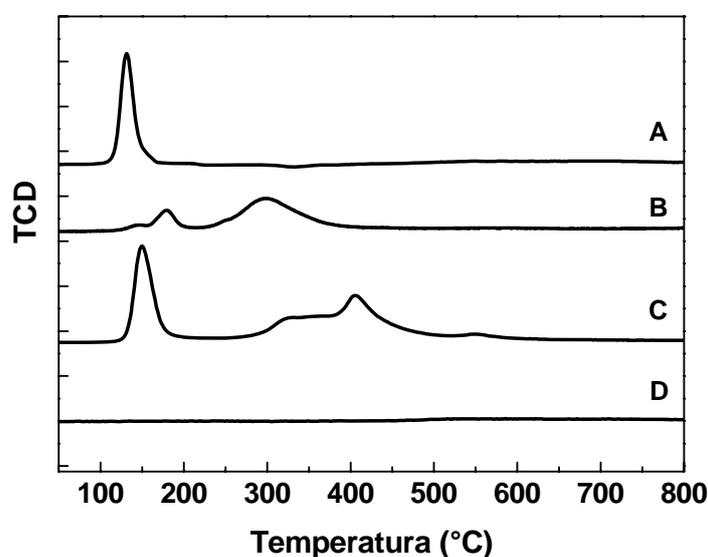
#### **4.3 Reducción a temperatura programada (TPR)**

La reducibilidad de las muestras secas fue estudiada por reducción con temperatura programada con H<sub>2</sub>, los termogramas obtenidos, tanto para las muestras monometálicas como para la bimetalica en el sistema Au-Ir se muestran en la Figura 4.3, para la muestra monometálica de Au el pico de consumo de hidrógeno aparece entre 100 y 170 °C con un máximo en 130 °C, este pico representa la reducción del Au<sup>3+</sup> a Au<sup>0</sup> [133, 134]. Para el catalizador monometálico de Ir (calcinado a 500 °C) se observan 3 picos a 145, 180 y 300 °C, los picos pequeños pueden ser asignados a la reducción de grandes partículas de IrO<sub>2</sub> mientras que el pico a 300°C puede deberse a especies de óxido de iridio bien dispersas en la superficie [135,136].



**Figura 4.2.** Imágenes de microscopía electrónica en modo HAADF de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub>, (A) reducido y (B) calcinado, Ir/TiO<sub>2</sub> (C) reducido y (D) calcinado y el bimetalico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1 (E) reducido y (D) calcinado a 400 °C.

En cuanto al catalizador bimetálico Ir-Au 1:1, el termograma muestra un cambio en las temperaturas de reducción de los metales, es posible distinguir un primer pico de consumo de hidrógeno con máximo en 150 °C que está claramente asociado a la reducción del Au, posteriormente se observa un pico ancho entre 270 y 510 °C asociado a la reducción de especies oxidadas de Ir y un pico pequeño a 550 °C atribuido a partículas grandes de iridio oxidado. Como referencia, se realizó una prueba TPR al TiO<sub>2</sub> con el objetivo de descartar alguna influencia del soporte en las propiedades de reducción de los metales en los catalizadores, como se muestra en la Figura 4.3D no se observa ningún pico de reducción que pudiera ser asociado a la reducción de especies Ti.



**Figura 4.3** Termogramas de los catalizadores secos (A) Au/TiO<sub>2</sub>, (B) Ir/TiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C, (C) Ir-Au/TiO<sub>2</sub> (1:1) y (D) TiO<sub>2</sub>

#### 4.4 Espectroscopia UV-Visible

Se tomaron espectros UV-Visible a temperatura ambiente de los catalizadores bimetálicos Ir-Au/TiO<sub>2</sub> con distintas relaciones molares y de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub> e Ir/TiO<sub>2</sub> después de ser activados *ex situ* con H<sub>2</sub> a 500 °C.

Como se muestra en la Figura 4.4, el catalizador Au/TiO<sub>2</sub> presenta una banda con un máximo alrededor de 555 nm, mientras que para el catalizador de Ir/TiO<sub>2</sub> no se observa una banda de plasmón. Por otro lado dicha banda en los catalizadores bimetálicos Ir-Au/TiO<sub>2</sub> se encuentra entre 545 y 550 nm, es importante hacer notar que la posición de la banda de los catalizadores bimetálicos se encuentra ligeramente a menores longitudes de onda que la del monometálico de Au. Esto puede ser un indicio de una interacción del Au con el Ir en las partículas bimetálicas.

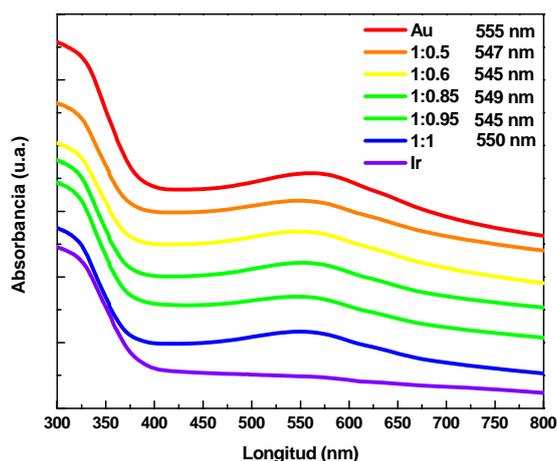


Figura 4.4. Espectros de absorción UV-Vis para el sistema Ir-Au a temperatura ambiente tratados térmicamente *ex situ* en H<sub>2</sub> a 500°C.

También, se realizó la caracterización por UV-Visible *in situ* durante el tratamiento térmico bajo flujo de H<sub>2</sub>, desde temperatura ambiente y hasta 400 °C, para los catalizadores secos Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> e Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1.

El catalizador de Au/TiO<sub>2</sub>, del cual se muestra el espectro en la Figura 4.5A, desarrolla una banda entre 400 y 800 nm que aumenta de intensidad al incrementarse la temperatura. La banda centrada a 542 nm está asociada a la resonancia plasmónica superficial (RPS) del oro metálico [58, 137, 138] y el color de la muestra cambia de amarillo, a temperatura ambiente, a violeta a partir de 135 °C, indicando la reducción del oro. En el caso del Ir (Figura 4.5B) se observa un incremento en la absorbancia en la región de visible al aumentar la temperatura y que podría asociarse al cambio de coloración de la muestra de un color beige a temperatura ambiente a un color gris oscuro, indicando la reducción del iridio durante el tratamiento, como se ha observado en iridio preparado por métodos coloidales [139,140]. Para la muestra bimetálica Ir-Au (Figura 4.5C) la banda plasmon de Au<sup>0</sup> a 533 nm incrementa con la temperatura y cambia de un color oscuro (debido al iridio calcinado en el método de preparación) a temperatura ambiente a violeta después de 150 °C indicando la reducción del oro en la muestra. Es sabido que la forma de la banda y su posición dependen del tamaño de partícula, de la forma y de los átomos que rodean a la especie analizada (debido a diferencias en las constantes dieléctricas del medio) [9,141–143]. Dado que el tamaño de las partículas en las muestras de Au/TiO<sub>2</sub> y Ir-Au/TiO<sub>2</sub> es muy similar (Tabla 4.3) y el soporte es el mismo, el cambio en la posición de la banda en la muestra Ir-Au y la disminución de la intensidad de la misma, en comparación

con la muestra de Au, podría ser debido a la interacción del iridio y del oro en las partículas.

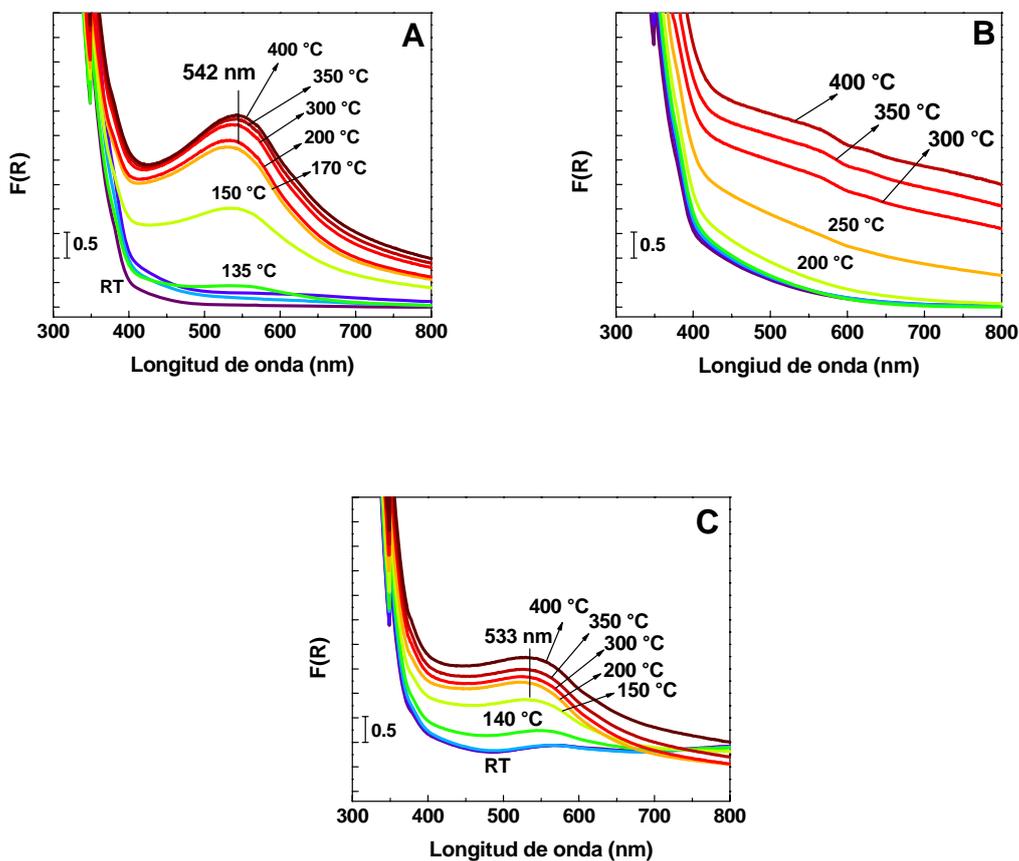


Figura 4.5. Espectros de UV-Visible de los catalizadores monometálicos A) Au/TiO<sub>2</sub>, B) Ir/TiO<sub>2</sub> y el bimetálico C) Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1 durante el tratamiento térmico *in-situ* en H<sub>2</sub> a 400 °C.

#### 4.5 Composición de la superficie del catalizador por adsorción de CO y seguido por Espectroscopia de Infrarrojo por Reflectancia Difusa (DRIFTS)

Con el propósito de conocer la composición de la superficie de las nanopartículas en los catalizadores, se estudió la adsorción de la molécula de CO mediante espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa en el catalizador bimetálico Ir-

Au/TiO<sub>2</sub> 0.6:1 después de su activación *in situ* en H<sub>2</sub> a 500 °C, así como de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub> e Ir/TiO<sub>2</sub> como referencia.

La Figura 4.6 muestra los espectros del catalizador Au/TiO<sub>2</sub> reducido *in situ* con H<sub>2</sub> a 500 °C, dónde se puede observar que la introducción de CO a temperatura ambiente produce la aparición de una banda a 2100 cm<sup>-1</sup> la cual se atribuye a la adsorción de CO en sitios de baja coordinación en la superficie de los átomos de Au<sup>0</sup> [144, 145]. Bajo el flujo de CO a temperatura ambiente esta primera banda aumenta inicialmente en intensidad y posteriormente disminuye, mientras que aparece una nueva banda a 2064 cm<sup>-1</sup> con un hombro a 2002 cm<sup>-1</sup>, las cuales aumentan en intensidad con el tiempo de contacto con CO. La banda a 2064 cm<sup>-1</sup> se ha atribuido a la adsorción de CO sobre sitios Au<sup>δ-</sup> [145, 146] provenientes de la creación de nuevos sitios de adsorción debido a la reestructuración de las nanopartículas de Au en atmósfera de CO [147].

La Figura 4.7 muestra los espectros del catalizador Au/TiO<sub>2</sub> al ser calentado en una atmósfera de CO hasta 350 °C, lo cual produce una disminución en la intensidad de la banda a 2064 cm<sup>-1</sup> junto con un desplazamiento a menores números de onda hasta desaparecer a 350 °C. El cambio en la posición puede atribuirse 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 [147].

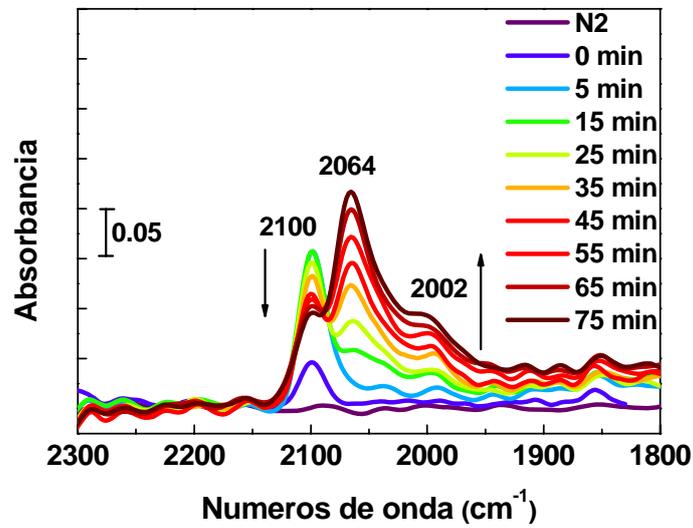


Figura 4.6. Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico Au/TiO<sub>2</sub> activado in situ en H<sub>2</sub> a 500 °C.

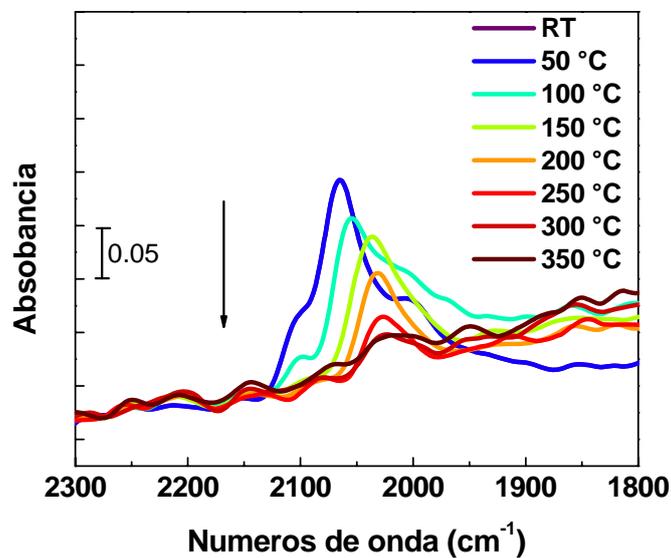


Figura 4.7. Espectros DRIFT de adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador monometálico Au/TiO<sub>2</sub> activado in situ en H<sub>2</sub> a 500 °C.

En la Figura 4.8 se muestran los espectros del catalizador Ir/TiO<sub>2</sub> reducido *in situ* con H<sub>2</sub> a 500 °C, dónde se puede observar que la introducción de CO a temperatura ambiente produce la aparición de una banda intensa a 2068 cm<sup>-1</sup> que es atribuida a CO adsorbido linealmente en sitios de Ir<sup>0</sup>.

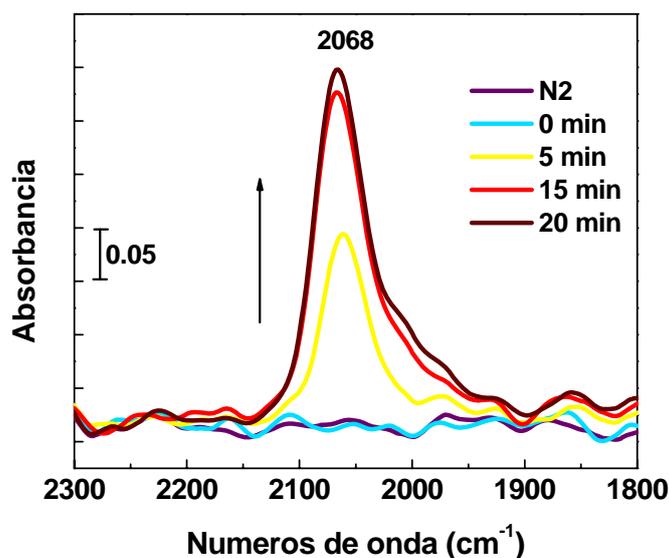


Figura 4.8. Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico Ir/TiO<sub>2</sub> activado *in situ* en H<sub>2</sub> a 500 °C.

La Figura 4.9 muestra los espectros del catalizador Ir/TiO<sub>2</sub> al ser calentado en una atmósfera de CO hasta 500 °C, se observa un cambio en la posición de la banda de 2068 a 2048 cm<sup>-1</sup> sin haber cambios significativos en la intensidad de la misma, es sabido que el Ir adsorbe fuertemente el CO aun a altas temperaturas.

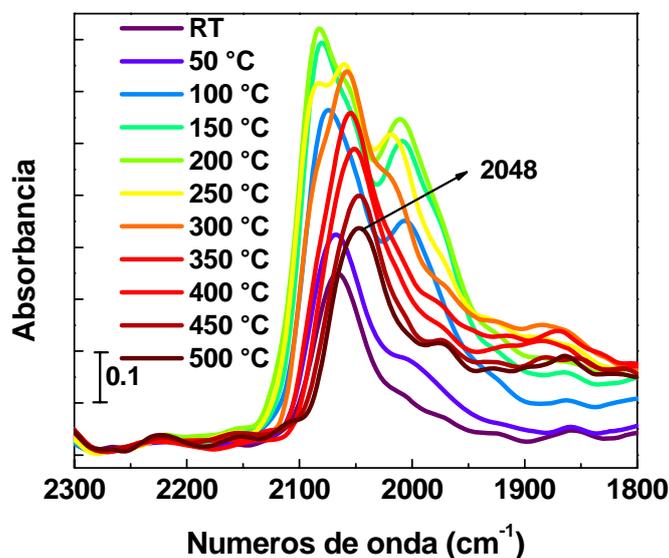


Figura 4.9. Espectros DRIFT de adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador monometálico Ir/TiO<sub>2</sub> activado *in situ* en H<sub>2</sub> a 500 °C.

La Figura 4.10 muestra los espectros del catalizador bimetalico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> (0.6:1) reducido *in situ* a 500 °C, donde se puede observar que la introducción de CO a temperatura ambiente produce la aparición de una banda a 2107 cm<sup>-1</sup> que podría atribuirse a la adsorción de CO en sitios de baja coordinación en la superficie de los átomos de Au<sup>0</sup>. Además se observa una contribución intensa a 2075 cm<sup>-1</sup> y otras contribuciones a menores números de onda, 2030 y 2000 cm<sup>-1</sup> que podrían ser asignadas a CO adsorbido en Ir, sin embargo las bandas a 2075 y 2000 cm<sup>-1</sup> podrían asignarse a CO adsorbido en sitios Au<sup>δ-</sup>.

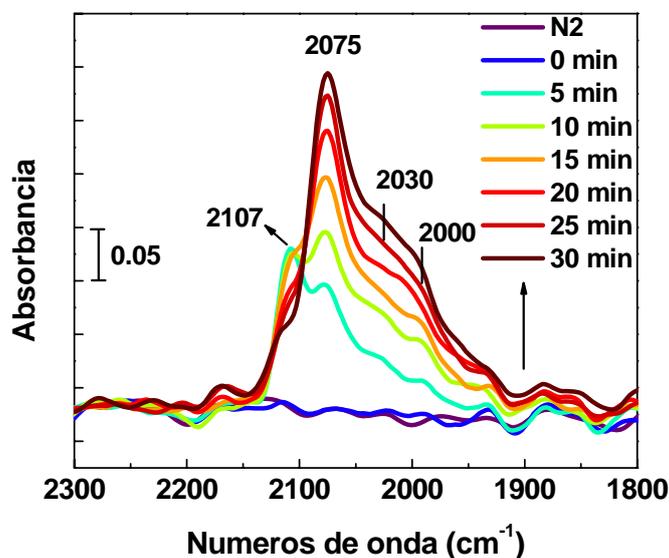
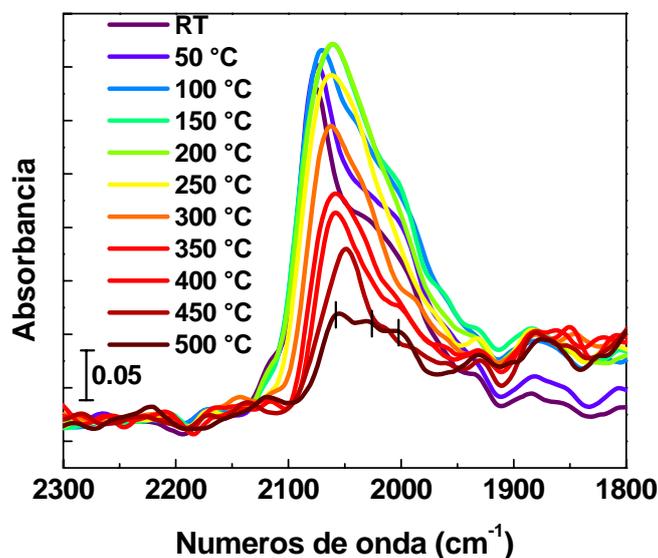


Figura 4.10. Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador bimetálico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 0.6:1 activado in situ en H<sub>2</sub> a 500 °C.

En la Figura 4.11 se muestran los espectros del catalizador bimetálico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 0.6:1 al ser calentado en una atmósfera de CO hasta 500 °C. Con el incremento de temperatura es posible observar un cambio notorio en el perfil del espectro, resultando en bandas a 2053, 2028 y 2000 cm<sup>-1</sup> a 500 °C lo que sugiere un cambio en los sitios de adsorción de las nanopartículas, pues el espectro resultó completamente diferente en comparación con los catalizadores monometálicos, tanto en posición como en intensidad de las bandas encontradas, por lo que estos sitios pueden ser producto de la interacción Ir-Au en las partículas bimetálicas.



**Figura 4.11 Espectros DRIFT de adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador bimetalico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 0.6:1 activado in situ en H<sub>2</sub> a 500 °C.**

También se realizó la caracterización por espectroscopia DRIFT de las muestras a 400 °C. La Figura 4.12A muestra la comparación de los espectros de adsorción de CO obtenidos 5 minutos después de la introducción del CO en el sistema a temperatura ambiente de las muestras de Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> y de Ir-Au/TiO<sub>2</sub>. La introducción de CO generó la aparición inmediata de una banda carbonilo a 2100 cm<sup>-1</sup> que puede ser atribuida a CO adsorbido en sitios de baja coordinación de átomos de Au<sup>0</sup> [58, 148, 149]. En cuanto a la muestra monometálica Ir/TiO<sub>2</sub>, presenta una banda de absorción muy intensa con un máximo a 2064 cm<sup>-1</sup> y una contribución ancha a menores frecuencias con tres hombros a 2032, 2000 y contribuciones a menores números de onda. Las bandas de absorción en la región de 2065 – 2000 cm<sup>-1</sup> pueden ser asignadas a CO linealmente adsorbido en diferentes sitios de Ir<sup>0</sup> [150–152] y las contribuciones a menores números de onda

pueden asignarse a CO adsorbido de manera puenteada sobre dos sitios de Ir<sup>0</sup> [153]. En el caso de la muestra bimetalica Au-Ir, hay una banda de absorción a 2104 cm<sup>-1</sup> que puede ser asignada a CO adsorbido en átomos de Au<sup>0</sup>. También hay otras contribuciones en la misma región que en la muestra monometalica de Ir a 2064, 2032 y 2000 cm<sup>-1</sup>, pero el componente por debajo de 2000 cm<sup>-1</sup> observado en el caso de la muestra monometalica Ir/TiO<sub>2</sub> no es visible, indicando que el CO puenteado sobre Ir no se forma en Ir-Au/TiO<sub>2</sub>. Esto podría ser un indicativo adicional de la formación de partículas bimetalicas Ir-Au en el catalizador Ir-Au/TiO<sub>2</sub>, ya que la aleación de iridio con oro podría resultar en la desaparición de sitios contiguos de Ir. Además, la intensidad de las bandas (después de 5 minutos de exposición de CO) de CO linealmente adsorbido en Ir<sup>0</sup> y Au<sup>0</sup> son menos intensas que aquellas observadas en sus contrapartes monometalicas (Figura 4.12A). Esto también sugiere la existencia de una interacción de ambos metales en el catalizador reducido Ir-Au/TiO<sub>2</sub>.

También se realizaron pruebas DRIFTS después de una calcinación *in situ* a 400 °C. La Figura 4.12B, muestra la comparación de los espectros de adsorción de CO de las muestras monometalicas Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> y la bimetalica Ir-Au/TiO<sub>2</sub> después de 5 minutos de exposición de CO. La exposición al CO del catalizador Au/TiO<sub>2</sub> genera una banda de adsorción a 2107 cm<sup>-1</sup> característica de CO linealmente adsorbido en sitios de Au<sup>0</sup>, como en la muestra reducida. En cuanto al catalizador monometalico Ir/TiO<sub>2</sub> no se observa ninguna banda de adsorción de CO, pues se sabe que las especies Ir<sup>4+</sup> no forman carbonilos estables [151,154–156]. Por otro lado para el catalizador bimetalico Au-Ir, hay una banda muy débil a 2109 cm<sup>-1</sup>

asignado a CO adsorbido en Au<sup>0</sup> y es interesante observar que no hay bandas de adsorción en la región del Ir. La muy baja intensidad de la banda relacionada a CO adsorbido en Au<sup>0</sup> podría ser el resultado de una interacción entre el oro metálico y partículas IrO<sub>2</sub>.

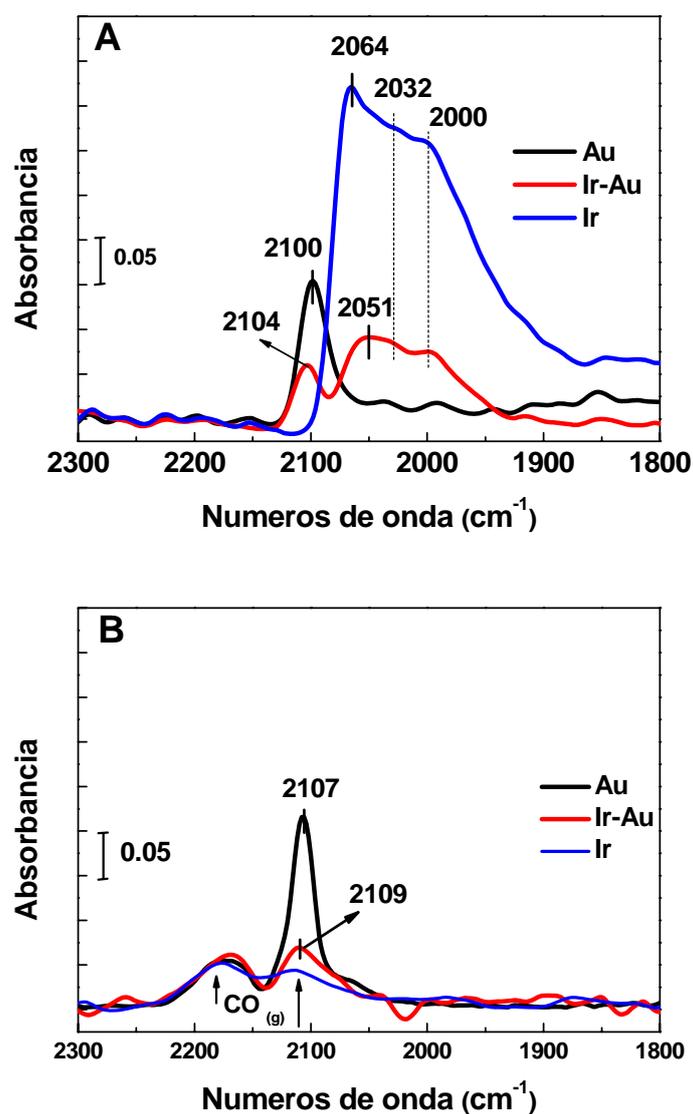


Figura 4.12. Espectros DRIFT después de 5 min de adsorción de CO en los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> e Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1 activados *in situ* a 400 °C en hidrógeno (A) y en aire (B).

## 4.6 Pruebas catalíticas

Una vez que se conocen las propiedades de los catalizadores, a continuación se presentan los resultados de actividad catalítica de dichos materiales en las reacciones de oxidación de CO, oxidación de propeno e hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno.

### 4.6.1 Oxidación de CO

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de oxidación de CO, se realizaron pruebas de actividad en función de la temperatura de reacción para determinar la temperatura óptima de tratamiento térmico de los catalizadores; el criterio que se utilizó para optimizar los catalizadores fue variar la temperatura de calcinación del iridio durante el método de preparación y tomar esa misma temperatura para hacer el tratamiento térmico en H<sub>2</sub> del catalizador bimetalico, es decir, tomar esa misma temperatura para hacer la reducción del catalizador Ir-Au/TiO<sub>2</sub> y para hacer esta prueba se eligió el de relación atómica 1:1.

Para realizar este estudio, se requiere construir gráficas de la conversión de CO vs. temperatura y para ello es necesario convertir los conteos obtenidos del integrador del cromatógrafo a conversión de acuerdo a la siguiente Ecuación 1:

$$X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A0}}}{1 + \frac{C_A}{C_{A0}}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

$X_A$  = Conversión de CO.

$C_{A0}$  = Conteos iniciales de CO tomados a temperatura ambiente para cada muestra.

$C_A$  = Conteos de CO a la temperatura de reacción.

$\varepsilon_A$  = Variación del volumen relativa del sistema.

Para la optimización de los catalizadores se consideró su comportamiento catalítico a bajas temperaturas

En la Figura 4.13 se muestra la conversión de CO en función de la temperatura de reacción para el catalizador bimetalico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1. Este estudio se realizó para conocer la temperatura de tratamiento óptima en flujo de hidrógeno variando la temperatura entre 300 y 550 °C. Los resultados muestran que la muestra reducida a 500 °C es más activa en todo el intervalo de temperaturas que cuando es tratada a las otras temperaturas, por lo que se tomó esta como temperatura de tratamiento térmico para toda la serie de catalizadores para toda la serie de catalizadores bimetalicos Ir-Au/TiO<sub>2</sub> con diferentes relaciones atómicas de los metales.

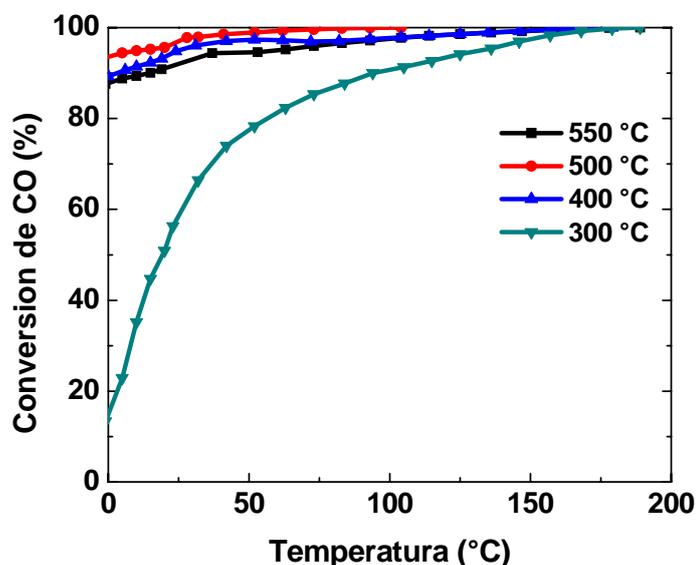


Figura 4.13. Reacción de oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) del catalizador Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1 activado a diferentes temperaturas en H<sub>2</sub>.

La Figura 4.14 muestra los resultados obtenidos en la oxidación de CO para los catalizadores bimetálicos con diferentes proporciones atómicas, así como de los catalizadores monometálicos. Como era de esperarse la muestra monometálica de Ir muestra prácticamente nula actividad por debajo de los 100 °C, por otro lado la muestra monometálica de Au tiene una alta actividad a bajas temperaturas, siendo más activo incluso que la mayoría de los catalizadores bimetálicos. En cuanto a las muestras bimetálicas, Ir-Au/TiO<sub>2</sub> la más activa es la que tiene una proporción atómica 0.6:1 presentando una conversión del 92% a 0 °C, además, se observa un efecto sinérgico, pues su actividad es mayor a la suma de las contribuciones individuales de los catalizadores monometálicos en todo el intervalo de temperaturas.

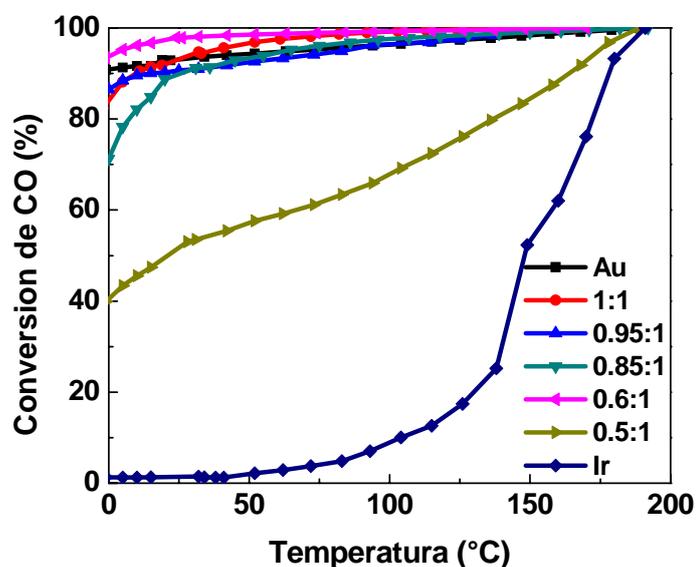


Figura 4.14. Reacción de oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> y los catalizadores bimetalícos Ir-Au/TiO<sub>2</sub> reducidos a 500 °C.

#### 4.6.2 Hidrogenación de 1,3-butadieno

La hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno a 1-buteno, es una reacción de purificación importante industrialmente, pues es utilizada como precursor en procesos de polimerización.

La Figura 4.15 muestra la evolución de la concentración del butadieno, butenos y alcanos (propano y butano) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores monometálicos (A) Au/TiO<sub>2</sub>, (B) Ir/TiO<sub>2</sub> y los bimetalícos (C) Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1 y (D) Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 0.5:1.

**Tabla 4.4. Selectividad de los catalizadores Ir, Au e Ir-Au en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno activados en H<sub>2</sub> a 500 °C.**

<b>Catalizador</b>	<b>T<sub>100%</sub></b>	<b>1-Buteno (Producto deseado) T<sub>100%</sub> (ppm)</b>	<b>Butano T<sub>100%</sub> (ppm)</b>	<b>Propano T<sub>100%</sub> (ppm)</b>
Au 3%	180 °C	~1640	~17	~1340
Ir 3 %	165 °C	~552	~942	~61285
Ir-Au 1:1	60 °C	~176	~1800	~72270
Ir-Au 0.5:1	45 °C	~143	~2020	~76100

La Figura 4.15 y la Tabla 4.4 muestran la producción de 1-buteno y alcanos (butano y propano) con los catalizadores evaluados en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno. Para el catalizador monometálico de Au, se observa que a T<sub>100%</sub> (180 °C) hay una notable selectividad hacia 1-buteno (que es el producto deseado) de 1640 ppm y una muy baja concentración de alcanos, alrededor de 1360 ppm que corresponde a menos del 0.1% de la conversión de propeno presente en la mezcla de reacción (30% de propeno), este resultado concuerda con lo reportado en la literatura de que el Au tiene una alta selectividad a la formación de buteno [121, 157]. En cuanto al catalizador monometálico Ir/TiO<sub>2</sub> a diferencia del Au, empieza a ser activo después de 120 °C y a T<sub>100%</sub> (165 °C) tiene una baja selectividad a 1-buteno y produce una cantidad muy grande de alcanos. En cuanto a los catalizadores bimetalicos, la T<sub>100%</sub> bajó considerablemente en ambos catalizadores bimetalicos, (60 °C para el bimetalico 1:1 y 45 °C para el bimetalico 0.5:1) sin embargo no se mejoró la selectividad a 1-

buteno pues ambos catalizadores presentan conversiones muy bajas y la generación de alcanos es muy alta.

Los resultados muestran que la combinación Au-Ir aumentó considerablemente la actividad de los catalizadores bimetálicos en comparación con los monometálicos, sin embargo, dicha combinación es también altamente hidrogenante y es poco selectiva hacia 1-buteno y además genera una alta producción de alcanos.

#### **4.6.3 Reacción de oxidación de propeno**

Se estudió también la actividad de los catalizadores en la reacción de oxidación de propeno, como molécula prueba de compuestos orgánicos volátiles del tipo hidrocarburo. El propeno es un componente orgánico volátil que contribuye a la contaminación atmosférica.

Inicialmente, tomando como referencia la temperatura de tratamiento térmico óptima de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO, las muestras fueron activadas a 500 °C en H<sub>2</sub>. La Figura 4.16A muestra la comparación de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> y los bimetálicos Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1, 0.85:1 y 0.5:1 en la reacción de oxidación de propeno, a estas condiciones el catalizador bimetálico con proporción 1:1 es el más activo de toda la serie, además de que todos los catalizadores bimetálicos son más activos que los catalizadores monometálicos, cabe señalar que hay un efecto sinérgico aun cuando hay una baja cantidad de Ir en los catalizadores bimetálicos.

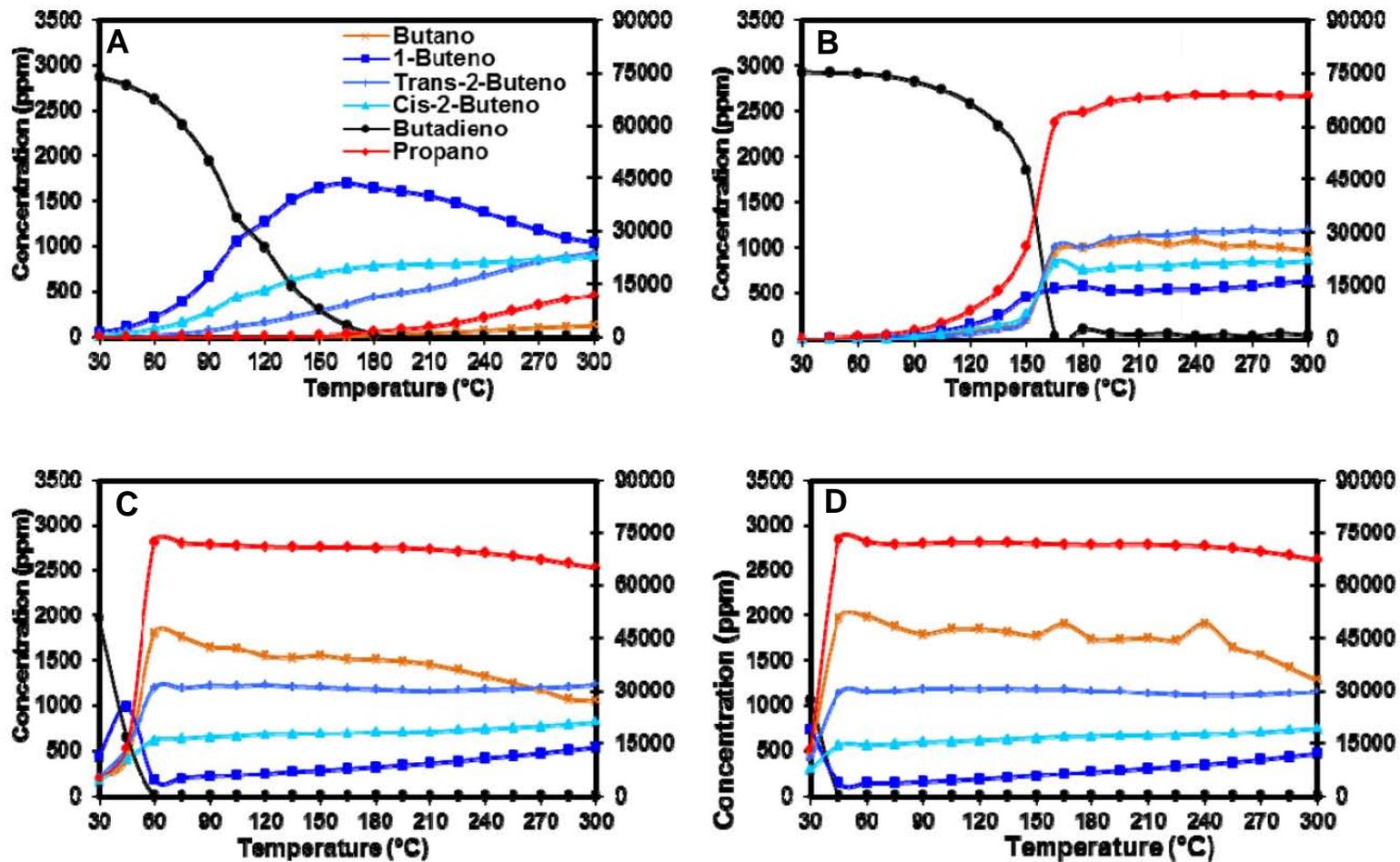
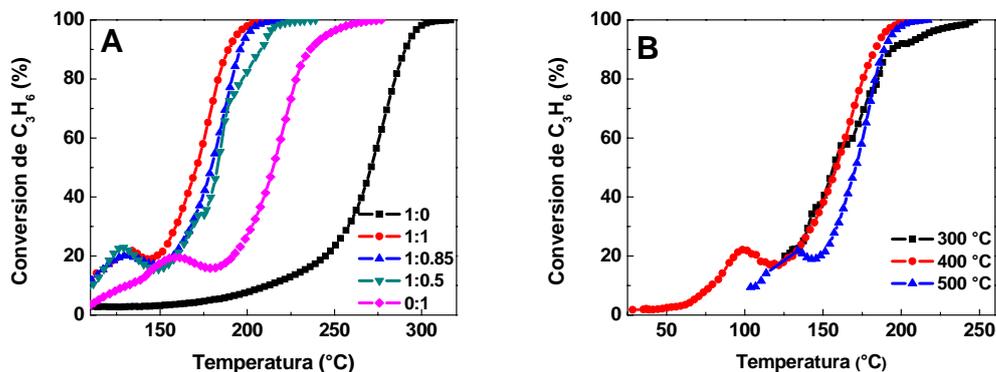


Figura 4.15. Catalizadores monometálicos (A) Au/TiO<sub>2</sub>, (B) Ir/TiO<sub>2</sub> y bimetálicos (C) Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1 y (D) Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 0.5:1 en la reacción de hidrogenación de butadieno.

Posteriormente se seleccionó el catalizador bimetalico con proporción 1:1, el más activo en esta reacción y se realizaron pruebas para optimizar la temperatura de tratamiento térmico en hidrógeno a 300 °C, 400 °C y 500 °C; la Figura 4.16B muestra la comparación de la activación a diferentes temperaturas de tratamiento, resultando ser a 400°C la más activa, siendo incluso más activa por debajo de 100 °C que las muestras activadas a 300 y 500 °C, por lo que se seleccionó esta temperatura de activación para hacer un estudio de la influencia del gas de tratamiento térmico.

Es importante señalar, que ya que las masas atómicas del iridio y del oro son muy similares ( $192.2 \text{ g mol}^{-1}$  y  $196.96 \text{ g mol}^{-1}$  respectivamente), hay casi el doble de metal en el catalizador bimetalico que en los monometálicos (Tabla 1). Por lo tanto, para hacer las pruebas de reacción se utilizaron solamente 75 mg del catalizador bimetalico, en lugar de 150 mg utilizados para los catalizadores monometálicos, y se agregaron 75 mg de  $\text{TiO}_2$  para asegurar un número constante de átomos de los metales y la misma altura de la cama catalítica en todas las muestras.

La Figura 4.17 muestra la influencia del gas de tratamiento térmico en el sistema Ir-Au en la reacción de oxidación de propeno. Es importante mencionar que en todos los catalizadores y sin importar la temperatura, el propeno se convierte en su totalidad en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

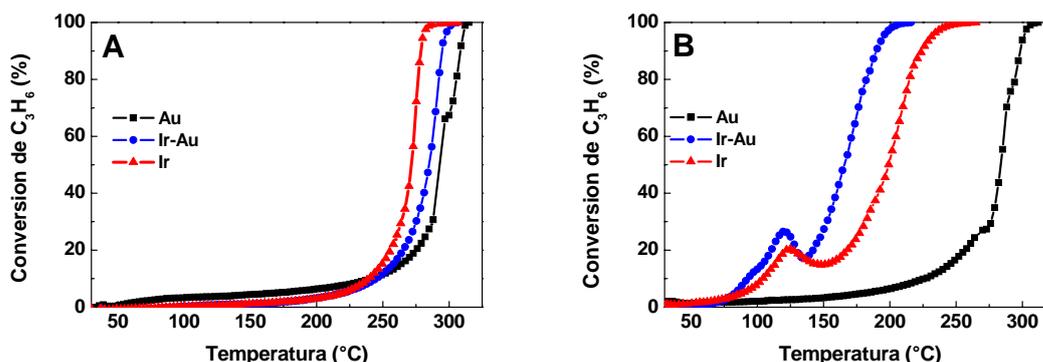


**Figura 4.16. Reacción de oxidación de propeno en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) (A) Comparación de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> y el bimetalico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> reducidos a 500 °C y (B) Comparación del catalizador Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1 activado a diferentes temperaturas en H<sub>2</sub>.**

La Figura 4.17A muestra la comparación de las actividades de los catalizadores calcinados tanto monometálicos como el bimetalico; en dicha figura se observa que las muestras calcinadas tienen una baja actividad por debajo de los 250 °C; la muestra bimetalica tiene una  $T_{50\%}$  (temperatura a la que alcanza 50% de conversión de propeno) = 285 °C, la cual es intermedia en comparación con las muestras monometálicas (270 °C para el Ir/TiO<sub>2</sub> y 295 °C para el Au/TiO<sub>2</sub>) por lo tanto no hay un efecto positivo en el catalizador bimetalico al realizar una calcinación hacia la reacción de oxidación de propeno.

En contraste, cuando las muestras son activadas en hidrógeno (reducción), Figura 4.17B, los catalizadores monometálico de Ir y el bimetalico Ir-Au, muestran un incremento importante en la actividad catalítica, mientras que la actividad catalítica del Au es casi la misma ( $T_{50\%} = 285$  °C). Tanto el Ir/TiO<sub>2</sub> y el Ir-Au/TiO<sub>2</sub> empiezan a ser activos por debajo de los 100 °C con un primer máximo en la actividad

catalítica (~20% de conversión) alrededor de 120 °C. El catalizador bimetalico Au-Ir muestra claramente una mayor actividad ( $T_{50\%} = 165$  °C) que el monometálico de Ir ( $T_{50\%} = 200$  °C) y un efecto sinérgico en la reacción de oxidación de propeno.



**Figura 4.17. Comparación de la influencia del gas de activación de los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> y el bimetalicos Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1 en (A) aire y (B) hidrógeno, en la reacción de oxidación de propeno.**

Es importante mencionar que las muestras reducidas que contienen iridio, Ir/TiO<sub>2</sub> y Au-Ir/TiO<sub>2</sub>, tienen un comportamiento catalítico inusual por debajo de 150 °C, con un salto en la actividad ~120 °C, el cual será explicado más adelante.

Con el propósito de observar una posible desactivación de las muestras Ir-Au/TiO<sub>2</sub> e Ir/TiO<sub>2</sub>, estas fueron sometidas a un segundo ciclo catalítico (después de enfriamiento a temperatura ambiente bajo la mezcla de reacción). La Figura 4.18 muestra que en el segundo ciclo de reacción, la actividad de ambas muestras es casi la misma que en el primer ciclo, pero el salto de actividad desapareció.

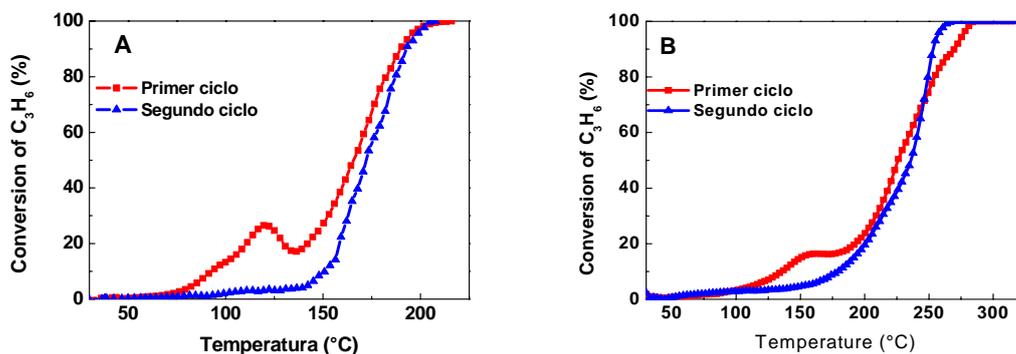


Figura 4.18 Curvas light-off de la reacción de oxidación de propeno de las muestras bimetalúca Ir-Au/TiO<sub>2</sub> (A) y la monometalúca Ir/TiO<sub>2</sub> (B) activadas a 400 °C seguida por un segundo ciclo de reacción light-off.

#### 4.6.3.1 Estado de oxidación de los catalizadores de Ir por XPS durante la reacción de oxidación de propeno

Se realizaron mediciones XPS para determinar el estado de oxidación del iridio y su composición después de la activación *ex situ* con hidrógeno y durante la reacción de oxidación de propeno en las muestras monometalúca Ir/TiO<sub>2</sub> y bimetalúca Ir-Au/TiO<sub>2</sub>. Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran los espectros XPS en los niveles de Ir 4f de la muestra monometalúca Ir/TiO<sub>2</sub> y de Ir 4f y Au 4f de la bimetalúca Ir-Au/TiO<sub>2</sub>, en diferentes etapas de la reacción de oxidación de propeno. En la misma región de detección del iridio aparece una contribución de Ti 3s alrededor de 62 eV proveniente del soporte entre los niveles 4f<sub>7/2</sub> y 4f<sub>5/2</sub> del iridio, este fenómeno ha sido observado y reportado en la literatura y ha sido relacionado con enriquecimiento de Ti en la superficie, producido por la migración de fracciones de TiO<sub>x</sub> sobre Ir en la superficie [158, 159]. La Tabla 4.5 muestra las energías de enlace observadas de los catalizadores estudiados.

**Tabla 4.5. Energía de enlace y superficie relativa de Ir 4f<sub>7/2</sub> y Au 4f<sub>7/2</sub> de los catalizadores Ir/TiO<sub>2</sub> y Ir-Au/TiO<sub>2</sub> en diferentes etapas de la reacción de oxidación de propeno.**

Muestra	Tratamiento	Ir <sup>0</sup>		Ir <sup>4+</sup>		Au <sup>0</sup>	
		BE (eV)	%	BE (eV)	%	BE (eV)	%
Ir	H <sub>2</sub> /400°C *	60.5	64	61.8	36	--	--
	Reacción hasta 150 °C	60.5	20	61.7	80	--	--
	Hasta 100 % de conversión	--	--	61.9	100	--	--
Ir-Au	H <sub>2</sub> /400°C *	60.3	70	62.1	30	83.6	100
	Reacción hasta 150 °C	60.3	68	62.2	32	83.4	100
	Hasta 100 % de conversión	60.3	42	61.4	58	83.3	100

\*Activación *ex-situ*

Los espectros XPS del nivel Au 4f<sub>7/2</sub> de la muestra Ir-Au/TiO<sub>2</sub> muestran que después de la activación *ex situ* (83.6 eV), después de la reacción de oxidación de propeno hasta 150 °C (84.3 eV) y después de 100% de conversión en la reacción de oxidación de propeno (83.3 eV), las contribuciones del oro son muy similares y corresponden a Au<sup>0</sup> [160–163]. Esto indica que el oro permanece completamente reducido en todas las etapas de la prueba (Figuras 4.20 D, E y F).

Después de la reducción *ex situ* a 400 °C, la muestra monometálica de Ir (Figura 4.19A) muestra un pico Ir 4f<sub>7/2</sub> a 60.5 eV correspondiente a Ir<sup>0</sup> [158, 159] y otro más a 61.8 eV asignado a Ir<sup>4+</sup> [164]. Esta contribución de iridio oxidado (36%, Tabla 4.5) es probablemente por la reoxidación de la superficie resultado del contacto de la muestra con el aire del ambiente después de la reducción *ex situ*, como se mostrara más adelante por TPR (Figura 4.26C). El espectro de la muestra bimetalica Au-Ir (Figura 4.20A) presenta una fuerte contribución de Ir<sup>0</sup> a 60.3 eV (68%) y una contribución menor a 62.1 eV (32%) (Tabla 4.5) asignado a Ir<sup>4+</sup> [164]. Sin embargo, es importante hacer notar que la prueba por TPR fue

realizada hasta 800 °C, por lo tanto es posible que la activación en hidrógeno a 400 °C genere partículas más pequeñas que resultaron más sensibles a la reoxidación por el contacto con el aire.

También se tomaron espectros XPS después de la reacción de oxidación de propeno hasta 150 °C (Figura 4.19B y Tabla 4.5), es decir, justo después del salto de actividad catalítica mencionado anteriormente (Figura 4.17B); puede observarse que en esta etapa de la reacción, en la muestra monometálica de Ir hay una mayor cantidad de Ir en estado 4+ (80% Tabla 4.5) con una energía de enlace de 61.7 eV  $4f_{7/2}$  y una menor cantidad de Ir<sup>0</sup> con energía de enlace de 60.5 eV  $4f_{7/2}$ . Por otro lado, en la muestra bimetálica (Figura 4.20B) las contribuciones Ir  $4f_{7/2}$  de ambas especies están en diferentes proporciones, Ir<sup>0</sup> (68%) a 60.3 eV e Ir<sup>4+</sup> (32%) a 62.2 eV, es decir hay una mayor cantidad de iridio metálico en la muestra bimetálica en esta etapa de la reacción.

Por último, al final de la prueba de oxidación de propeno a 250 °C, es decir después de 100 % de conversión, la muestra monometálica muestra una sola contribución Ir  $4f_{7/2}$  indicando que el iridio está completamente oxidado al final de la reacción (Figura 4.19C y Tabla 4.5), mientras que hay una gran cantidad de iridio metálico (42%) en la muestra bimetálica, como se observa en la Figura 4.20C y Tabla 4.5.

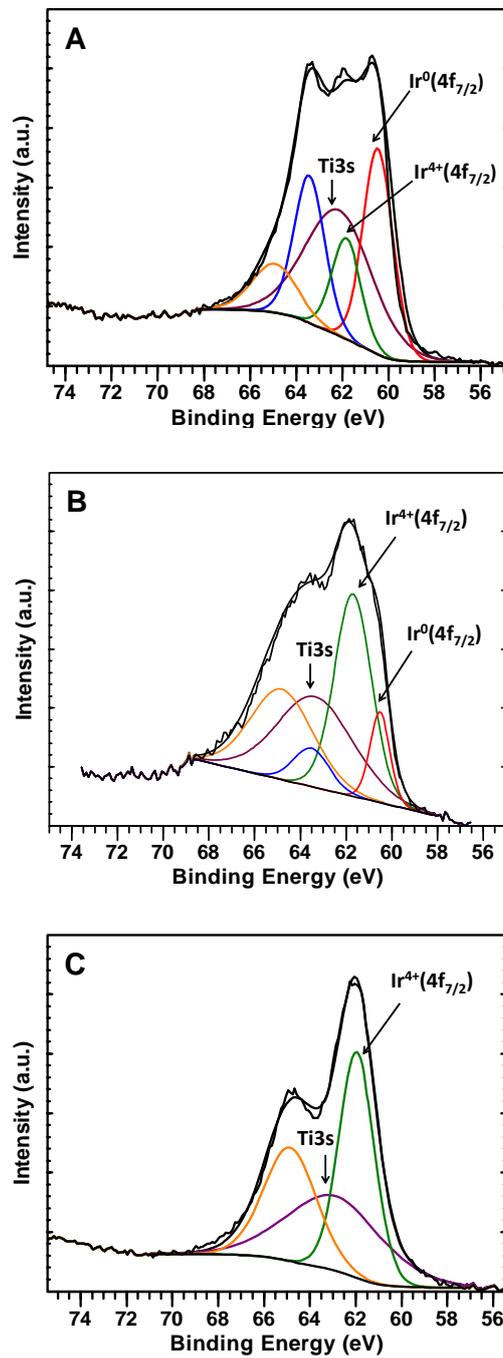


Figura 4.19. Espectros XPS de Ir/TiO<sub>2</sub> A) después de activación *ex situ* en H<sub>2</sub>, B) después de la reacción de oxidación de propeno a 150 °C y C) después de 100% de conversión propeno.

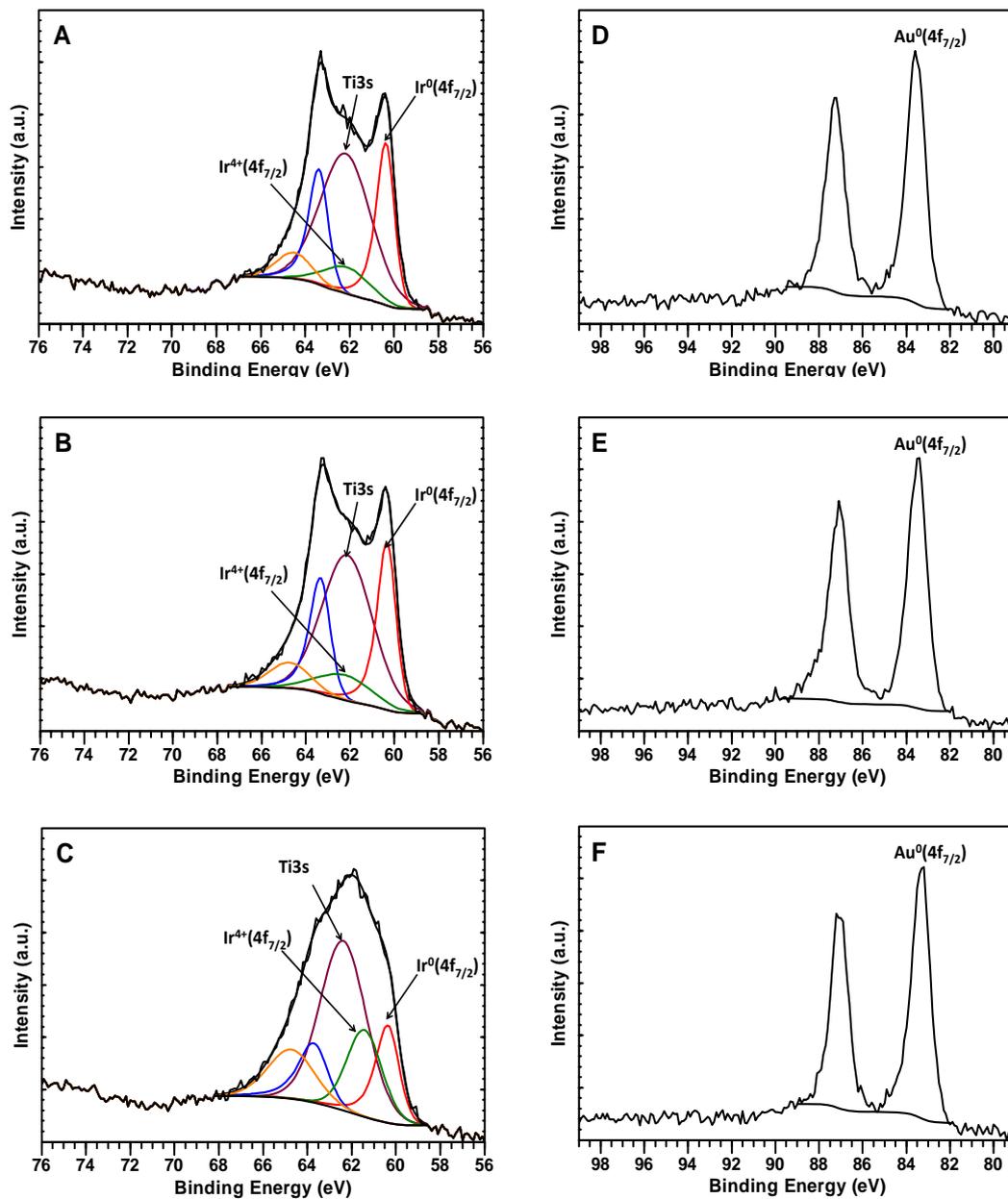


Figura 4.20. Espectros XPS de Ir-Au/TiO<sub>2</sub> en el nivel Ir 4f (A) después de reducción *ex situ*, (B) después de la reacción de oxidación de propeno a 150 °C y (C) después de 100% de conversión de propeno y en el nivel Au 4f (D) después de reducción *ex situ*, (E) después de la reacción de oxidación de propeno a 150 °C y (F) después de 100% de conversión de propeno.

#### **4.6.3.2 Oxidación de propeno seguida por Espectroscopia de Infrarrojo por Reflectancia Difusa (DRIFTS operando)**

Con el propósito de seguir la evolución de la superficie de los catalizadores durante la reacción de oxidación de propeno, se realizó un seguimiento utilizando la técnica “en operando” es decir, se siguió por espectroscopia infrarroja la evolución de la superficie de los catalizadores Ir/TiO<sub>2</sub> e Ir-Au/TiO<sub>2</sub> durante la reacción de oxidación de propeno.

La Figura 4.21, muestra un esquema de las condiciones a las cuales se realizó la prueba. Primero, los catalizadores fueron activados en hidrógeno con una rampa de 2 °C/min hasta 400 °C y 2 horas a esa temperatura y posteriormente enfriados bajo flujo de hidrógeno hasta temperatura ambiente, después de la activación se realizó una purga con helio durante 10 minutos y se empezó a pasar un flujo de CO y a tomar espectros DRIFT, esto con el propósito de caracterizar la superficie de los catalizadores antes de reacción. Una vez caracterizada la superficie después de la activación de los catalizadores, se realizó nuevamente una purga con He y luego se empezó a pasar la mezcla de reacción y se realizó la reacción de oxidación de propeno de manera normal, es decir, con una rampa de 1 °C/min y los productos se siguieron mediante cromatografía de gases, al llegar a 150 °C (justo después del salto en actividad en los catalizadores) se detuvo la reacción y el catalizador fue enfriado hasta temperatura ambiente bajo mezcla de reacción, se realizó una purga con He y se caracterizó la superficie de los catalizadores por CO-DRIFTS en este punto. Por último, se realizó una purga y se permitió el paso de la mezcla de reacción y se siguió hasta la temperatura de 300 °C, al llegar a

esta temperatura, se enfrió nuevamente bajo la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se realizó una purga con He y se realizó la caracterización por CO-DRIFTS.

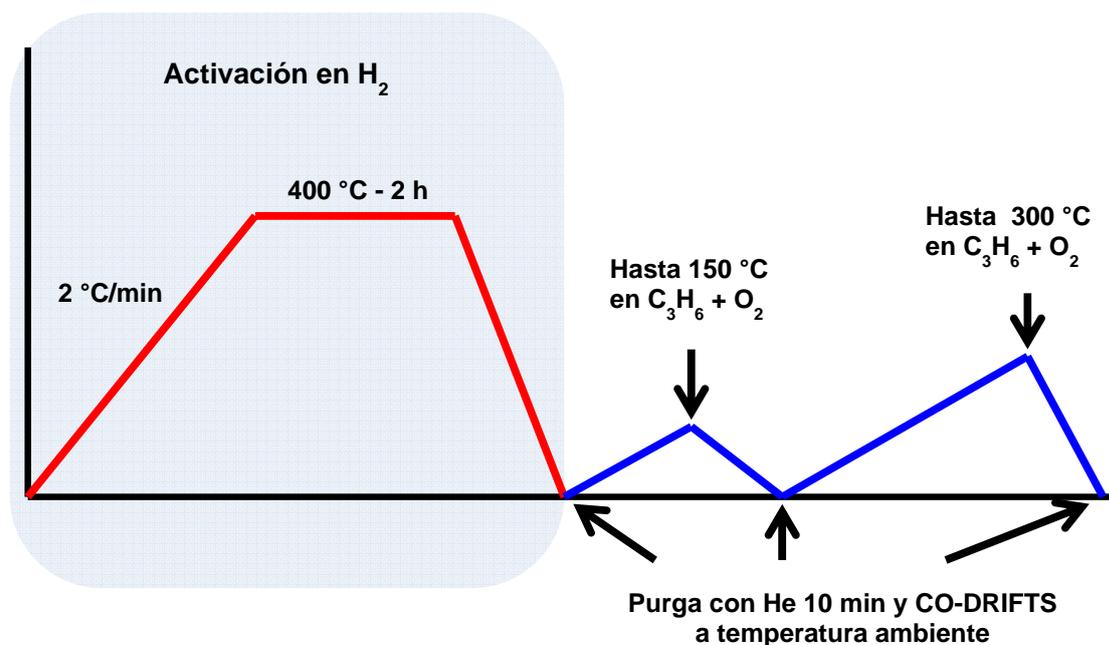


Figura 4.11. Esquema de las condiciones de la prueba en operando

La Figura 4.22A, muestra los espectros de adsorción de CO del catalizador Ir/TiO<sub>2</sub> después de la activación a 400 °C en hidrógeno; al permitir el flujo de CO a la celda un banda intensa con un máximo en 2065 cm<sup>-1</sup> asignado a CO linealmente adsorbido a Ir<sup>0</sup> y un hombro 2007 cm<sup>-1</sup>. Las bandas de absorción en la región de 2065 – 2000 cm<sup>-1</sup> pueden ser asignadas a CO linealmente adsorbido en diferentes sitios de Ir<sup>0</sup> [150–152]. La Figura 4.22B muestra los espectros de adsorción de CO del catalizador Ir/TiO<sub>2</sub> después de la reacción de oxidación de propeno hasta 150 °C, en este punto hay solamente una banda, menos intensa, a 2069 cm<sup>-1</sup> y un pequeño hombro a 2000 cm<sup>-1</sup>. Por último, La Figura 4.22C, muestra los espectros

de adsorción de CO del catalizador Ir/TiO<sub>2</sub> después de la reacción de oxidación de propeno hasta 300 °C, en los espectros se observan dos bandas, una a 2076 cm<sup>-1</sup> con un pequeño hombro a 2000 cm<sup>-1</sup> y otra a 1868 cm<sup>-1</sup>, esta última contribución puede asignarse a CO puenteado sobre dos sitios de Ir<sup>0</sup> [152].

La Figura 4.23A, muestra los espectros DRIFT de la muestra Ir/TiO<sub>2</sub> durante la reacción de oxidación de propeno hasta 150 °C. Esta prueba se realizó posteriormente a la caracterización de la superficie después de la activación, en la que evolucionó una banda intensa con máximo a 2065 y un hombro a 2007 cm<sup>-1</sup>, al pasar la mezcla de reacción, el CO que estaba adsorbido en la superficie se consumió hasta quedar una banda a 2060 cm<sup>-1</sup>, pues se sabe que el Ir adsorbe fuertemente el CO.

La Figura 4.23B, muestra los espectros DRIFT de la muestra Ir/TiO<sub>2</sub> durante la reacción de oxidación de propeno hasta 300 °C; es decir, después de la caracterización de la superficie y después de la reacción de oxidación de propeno a 150 °C. Se aprecia que durante la reacción, el CO adsorbido se consume, la banda a 2076 cm<sup>-1</sup> disminuye en intensidad así como la banda en 2000 cm<sup>-1</sup> y se observa la formación de una banda en 1868 cm<sup>-1</sup>.

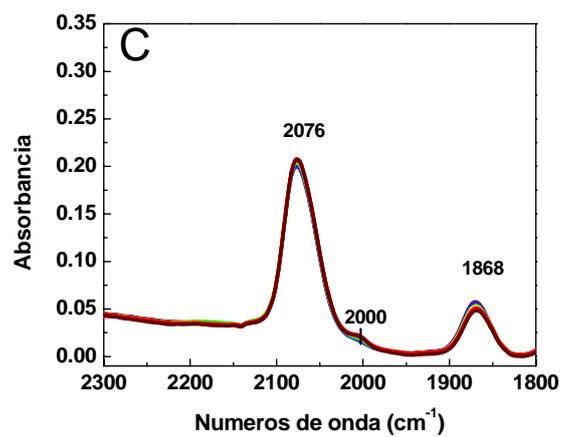
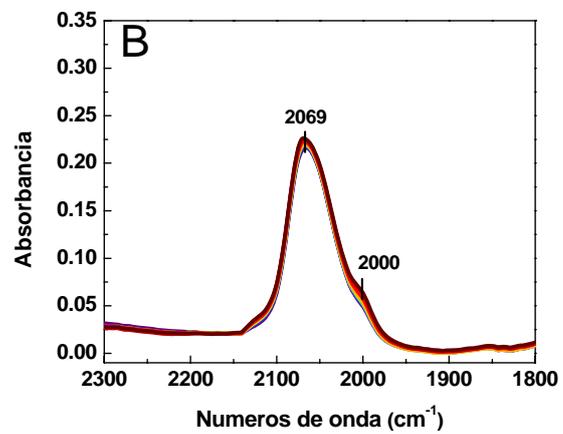
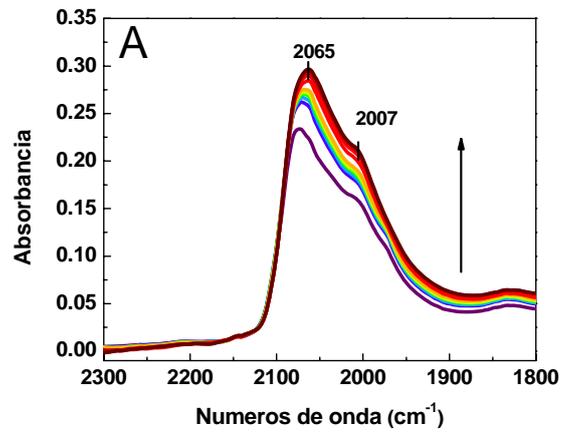
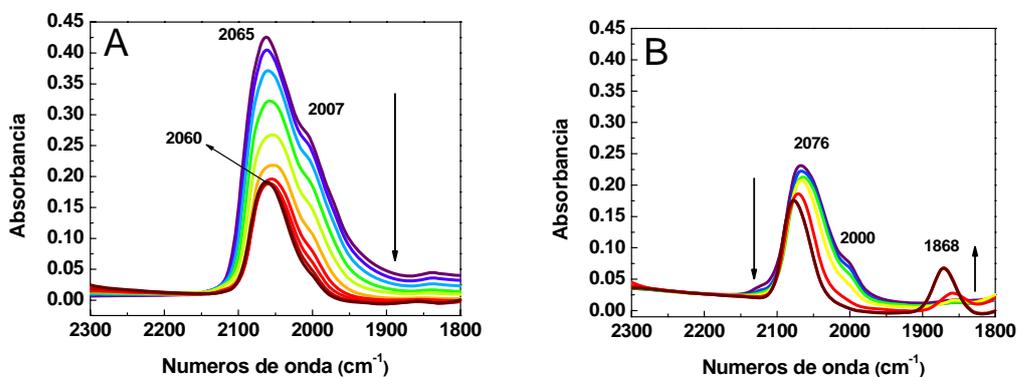


Figura 4.22. Espectros DRIFT de la muestra Ir/TiO<sub>2</sub> después de reducción a 400 °C (A), después de reacción de oxidación de propeno hasta 150 °C (B) y 300 °C (C).



**Figura 4.23. Espectros DRIFT de la muestra Ir/TiO<sub>2</sub> durante la reacción de oxidación de propeno hasta 150 °C (A) y hasta 300 °C (B).**

Después, se realizó la misma prueba pero ahora con el catalizador bimetalico Ir-Au/TiO<sub>2</sub>, después de la activación con H<sub>2</sub> (Figura 4.24A), la caracterización de la superficie revela una banda de adsorción de CO a 2105 cm<sup>-1</sup> que es asignada a CO adsorbido linealmente en sitios de Au<sup>0</sup> [58, 148, 150] que disminuye ligeramente en intensidad en función del tiempo de exposición al CO, además de otras dos bandas a 2070 y 2054 cm<sup>-1</sup> que evolucionan y aumentan en intensidad con el tiempo de exposición al CO, estas bandas pueden asignarse a CO adsorbido en Ir<sup>0</sup>. Posteriormente se realizó la caracterización de la superficie después de la reacción hasta 150 °C (Figura 4.24B), en este punto, se aprecian tres bandas de absorción, una ubicada a 2131 cm<sup>-1</sup>, como se ha propuesto en la literatura, la disminución en la proporción de sitios de baja coordinación cuando el tamaño de partícula aumenta ocasiona una disminución en la cobertura de CO y por lo tanto de la interacción dipolo-dipolo [165, 166] por lo que podría asignarse a CO adsorbido a partículas de Au de gran tamaño, es decir que el oro sinteriza

durante la reacción, la segunda banda apreciable en forma de un hombro a 2070  $\text{cm}^{-1}$  y la última a 2048 $\text{cm}^{-1}$  pudieran asignarse a CO adsorbido en sitios de  $\text{Ir}^0$ . Es importante mencionar que la intensidad de las bandas es pequeña en comparación con la observada en la muestra monometálica de  $\text{Ir}/\text{TiO}_2$ . Por último, se realizó la caracterización de la superficie de la muestra  $\text{Ir-Au}/\text{TiO}_2$  después de realizar la reacción de oxidación de propeno y llegar a 100% de conversión (Figura 4.24C), se pueden observar bandas de absorción a 2130  $\text{cm}^{-1}$ , que como se mencionó antes, pudiera estar asociado a adsorción de CO en partículas de Au de gran tamaño además de dos bandas más ubicadas a 2170 y 2060  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a la adsorción de CO en  $\text{Ir}^0$  y de igual manera que en la caracterización después de la reacción hasta 150 °C, la intensidad de estas bandas es baja, contrario a lo observado en el catalizador monometálico de Ir, lo que puede ser resultado de la interacción entre el Au y el Ir en las partículas bimetálicas del catalizador.

Se siguió por espectroscopia DRIFT la reacción de oxidación de propeno, primero hasta 150 °C (Figura 4.25A) y después hasta 300 °C (Figura 4.25B). La Figura 4.15A muestra la evolución de los espectros de adsorción de CO, durante la reacción hasta 150 °C de la muestra bimetálica  $\text{Ir-Au}/\text{TiO}_2$ . Se aprecia que después de la caracterización inicial, es decir después de que el catalizador fue activado con hidrógeno, queda CO adsorbido a 2047  $\text{cm}^{-1}$  que al transcurrir la reacción disminuye y cambia de posición a 2042  $\text{cm}^{-1}$ , que es un comportamiento diferente en comparación de la muestra monometálica de Ir en la que el CO se adsorbe fuertemente, en el caso de la muestra bimetálica  $\text{Ir-Au}$  se observa una mayor actividad de los sitios generados en las nanopartículas bimetálicas.

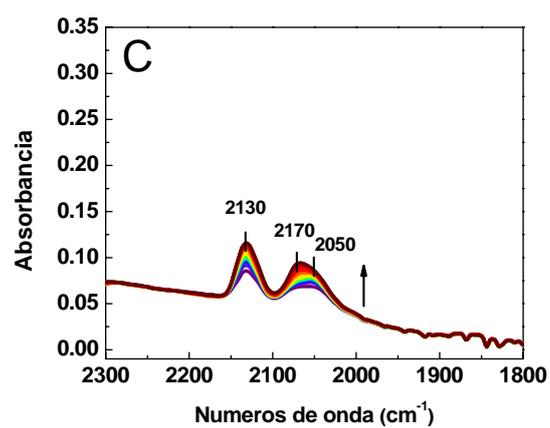
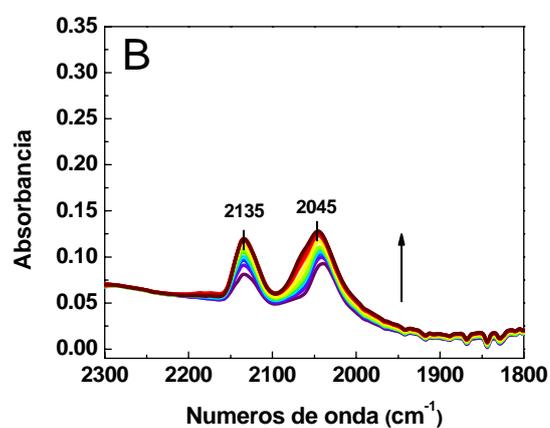
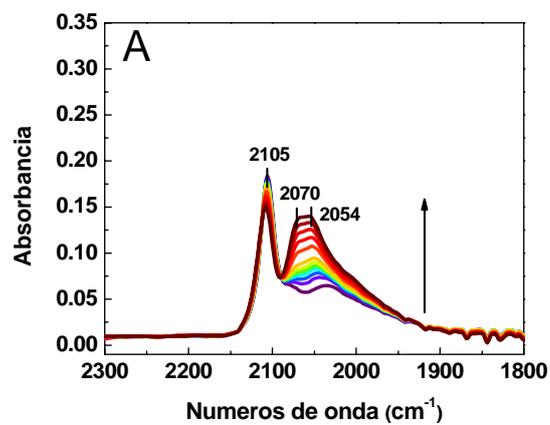
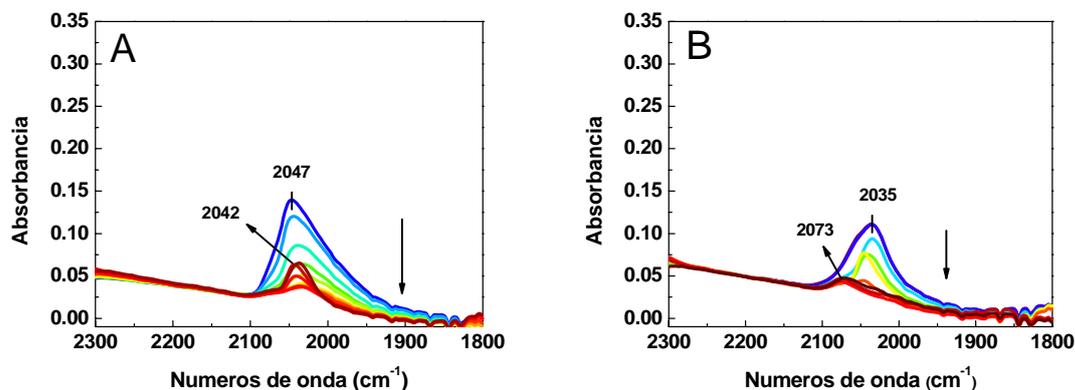
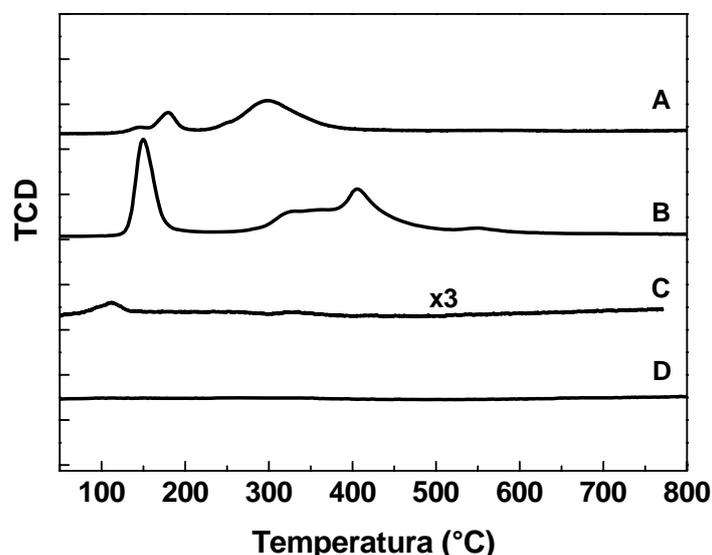


Figura 4.24. Espectros DRIFT de la muestra Ir-Au/TiO<sub>2</sub> (A) después de reducción a 400 °C, (B) después de reacción de oxidación de propeno hasta 150 °C y (C) 300 °C



**Figura 4.25. Espectros DRIFT de la muestra Ir-Au/TiO<sub>2</sub> durante la reacción de oxidación de propeno hasta 150 °C (A) y hasta 300 °C (B).**

Por último, posterior a la caracterización después de reacción hasta 150 °C, se siguió nuevamente la reacción de oxidación de propeno por DRIFTS hasta 300 °C. En la Figura 4.15B se muestran los espectros de adsorción de CO durante la reacción incrementando la temperatura, en dicha figura una banda de absorción a 2035 cm<sup>-1</sup>, la cual disminuye en intensidad y cambia de posición al llevarse a cabo la reacción y concluye con un pico de baja intensidad a 2073 cm<sup>-1</sup>. Es interesante señalar el comportamiento diferente del catalizador bimetalico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> en comparación con el monometálico Ir/TiO<sub>2</sub> en el que se adsorbe fuertemente el CO sobre el Ir; en la muestra bimetalica el comportamiento es diferente pues el CO adsorbido en las caracterizaciones, es consumido durante la reacción de oxidación de propeno posiblemente debido a la interacción Ir-Au formando un sitio muy activo.



**Figura 4.26 Termogramas de los catalizadores secos (A) Ir/TiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C, (B) Ir-Au/TiO<sub>2</sub> (1:1), (C) Ir/TiO<sub>2</sub> expuesto al aire una semana después de la prueba TPR y (D) Ir-Au/TiO<sub>2</sub> (1:1) expuesto al aire una semana después de la prueba TPR**

Por último, con el propósito de observar una posible reoxidación del catalizador monometálico de Ir y el bimetálico Ir-Au, se dejaron expuestos al ambiente durante una semana después de haberse realizado la prueba de TPR, como se puede ver en el termograma, en el caso del catalizador monometálico Ir/TiO<sub>2</sub> (Figura 4.26C) se aprecia un pequeño pico de consumo de hidrógeno entre 70 y 140 °C, indicando una reoxidación del iridio con el contacto con el aire del ambiente; en contraste en la muestra bimetálica Au-Ir (Figura 4.26D) no hay ningún pico de reducción presente después del contacto con el aire, por lo tanto, no hay reoxidación del iridio cuando el iridio y el oro están presentes en la misma muestra, indicando que el oro estabiliza al iridio y por lo tanto evita su oxidación, lo que también es un indicio de que ambos metales se encuentran en contacto.

#### 4.4 Discusión de los resultados del sistema Ir-Au

Los resultados de caracterización y de actividad muestran varias evidencias de que en los catalizadores bimetalicos Ir-Au que sintetizamos, hay una interacción entre ambos metales y que dicha interacción modifica sus propiedades catalíticas respecto a sus contrapartes monometálicas en varias reacciones tanto de oxidación (oxidación de CO, y oxidación de propeno) como de hidrogenación (hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno).

Las pruebas de caracterización presentadas anteriormente, muestran el efecto de combinar Ir y Au en las muestras bimetalicas. De acuerdo con los resultados de TPR (Figura 4.26) hay una reoxidación limitada o nula del Ir cuando el oro y el iridio están presentes en la misma muestra mientras que cuando el Ir se encuentra en forma de partículas monometálicas sobre el TiO<sub>2</sub> si muestra una reoxidación parcial, indicando que el oro estabiliza al iridio evitando su reoxidación.

Cuando las muestras son tratadas térmicamente en H<sub>2</sub> a 500 °C se forman especies Au<sup>0</sup> e Ir<sup>0</sup> como se puede observar por TPR y espectroscopía DRIFT. En dichas muestras se crean distintos sitios de adsorción de CO en comparación con los catalizadores monometálicos (Figuras 4.6 y 4.8), es decir, hay una interacción de los dos metales en la muestra bimetalica que ocasiona que el CO se adsorba de manera diferente en la superficie del catalizador (Figura 4.10); además estos catalizadores presentan tamaños promedio de partícula de entre 2.9 y 3.3 nm (Figura 4.1 y Tabla 4.2) y los espectros UV-Visible tomados a temperatura ambiente después de una activación *ex situ* muestran un ligero desplazamiento de

la posición de la banda plasmón a menores longitudes de onda de las muestras bimetalicas, entre 545 y 550 nm, en comparación con la monometalica de Au, 555 nm (Figura 4.4). Esto es más notable si se considera que no se observa ninguna banda de plasmón en el caso de la muestra monometalica de Ir.

Por otro lado cuando los catalizadores son activados a 400 °C en hidrógeno, también se encuentran presentes especies de Au<sup>0</sup> e Ir<sup>0</sup>, sin embargo el tamaño de partícula es menor, teniendo partículas de 2.1 y 2.3 nm en el caso de los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> y Ir-Au/TiO<sub>2</sub> respectivamente, mientras que el catalizador de Ir/TiO<sub>2</sub> tiene un tamaño promedio de partícula de 1.3 nm, los cuales son menores en comparación con los mismos catalizadores activados a 400 °C pero en aire (3.6, 2.9 y 1.7 nm respectivamente) (Figura 4.2 y Tabla 4.3). Un estudio UV-Visible *in situ*, mientras se lleva a cabo la reducción de la muestra hasta 400 °C, muestra el efecto de la interacción de los dos metales en las partículas bimetalicas, debido a una atenuación de la intensidad y un desplazamiento de la banda del plasmón del Au en la muestra bimetalica Ir-Au/TiO<sub>2</sub> (Figura 4.5C). La espectroscopia DRIFT también muestra diferencias significativas de las especies que se encuentran en la superficie de los catalizadores, cuando los catalizadores son reducidos a 400 °C se tienen especies Au<sup>0</sup>-Ir<sup>0</sup> en la superficie del catalizador bimetalico, mientras que una calcinación a la misma temperatura origina partículas bimetalicas Au<sup>0</sup>-IrO<sub>2</sub>.

De acuerdo con las caracterizaciones realizadas, se pueden discutir los resultados catalíticos de las muestras. En la reacción de oxidación de CO, la reducción de los catalizadores a 500 °C genera tamaños de partículas relativamente grandes (en

comparación con los obtenidos a 400 °C), sin embargo, produce catalizadores más activos para esta reacción, además es importante resaltar que todos los catalizadores bimetalicos son más activos que el monometálico de Ir, por lo que la interacción de los dos metales genera un efecto positivo, aun en bajas proporciones de Ir; podría ser que después de una activación a 500 °C los metales estén mejor mezclados en las partículas, o que exista una mayor proporción de alguno de los metales en la superficie lo que favorecería la reacción de oxidación de CO. Por otro lado al realizar la prueba de oxidación de CO con todos los catalizadores con distintas proporciones de los metales, la muestra más activa fue la del catalizador bimetalico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 0.6:1, por lo que se puede deducir que la proporción de los metales en las partículas bimetalicas es tan o más importante que el tamaño de las mismas.

Es importante señalar que de las tres reacciones que se estudiaron en el sistema Ir-Au, los resultados catalíticos más interesantes se presentan en la oxidación de propeno y es por eso que las caracterizaciones son mucho más extensas y dirigidas para esta reacción. En este sentido, en la oxidación de propeno, en la que se estudió la influencia del gas de tratamiento (aire o hidrógeno) a 400 °C, la muestra monometálica de Au presenta la misma actividad catalítica si es reducido o calcinado, pues se espera que en ambos casos se encuentre oro metálico ya que es sabido que el precursor de oro soportado se descompone térmicamente en aire para formar Au<sup>0</sup> [49]; cuando la muestra bimetalica Ir-Au/TiO<sub>2</sub> es calcinada, presenta una muy baja actividad por debajo de 250 °C (Figura 4.17A), como se mencionó anteriormente, la calcinación a 400 °C genera Au<sup>0</sup> e IrO<sub>2</sub> en la muestra

bimetálica y su interacción no mejora su actividad catalítica pues en sí el IrO<sub>2</sub> no es activo para esta reacción como puede verse en el catalizador monometálico Ir/TiO<sub>2</sub> calcinado a 400 °C.

Por otro lado, la activación en hidrógeno a 400 °C, tiene un efecto positivo en la actividad catalítica del catalizador monometálico Ir/TiO<sub>2</sub> y aún más fuerte para el bimetálico Ir-Au/TiO<sub>2</sub>. Como se observa por TPR (Figura 4.3C), XPS (Figura 4.20A y Tabla 4.5), la oxidación de propeno seguida en operando (Figura 4.24A) y espectroscopia DRIFT (Figura 4.12A), la reducción a 400 °C en el caso de Ir-Au/TiO<sub>2</sub> induce la formación de partículas bimetálicas del tipo Au<sup>0</sup>-Ir<sup>0</sup> las cuales tienen una alta actividad catalítica, en comparación con sus contrapartes monometálicas Ir/TiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>, indicando un efecto sinérgico debido a la interacción del Au<sup>0</sup> y del Ir<sup>0</sup> en las partículas del catalizador bimetálico (Figura 4.17B).

Los análisis realizados por XPS en diferentes etapas de la reacción de oxidación de propeno sobre las muestras reducidas revelan que el oro permanece completamente reducido tanto en el catalizador monometálico Au/TiO<sub>2</sub> como en el bimetálico Ir-Au/TiO<sub>2</sub>. En contraste, el iridio en el catalizador monometálico Ir/TiO<sub>2</sub> y el bimetálico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> se reoxida durante la reacción (Figuras 4.19 y 4.20), pero la reoxidación es más fuerte para el Ir/TiO<sub>2</sub> (80% de Ir<sup>4+</sup> a 150°C y 100% de Ir<sup>4+</sup> a 250 °C después de 100% de conversión de propeno) (Figura 4.19 y Tabla 4.5) que para el Ir-Au/TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, para la muestra bimetálica, hay un 42% de Ir<sup>0</sup> en la muestra después de un primer ciclo de reacción hasta 250 °C y el resto se encuentra en forma de IrO<sub>2</sub> (Figura 4.20C y Tabla 4.5), indicando que el Au evita

la completa reoxidación del iridio, probablemente como resultado de la formación de partículas bimetálicas. El cambio en el estado de oxidación del iridio, podría ser el responsable del salto de actividad observado para Ir-Au/TiO<sub>2</sub> y para Ir/TiO<sub>2</sub> (Figura 4.17B) ya que en el segundo ciclo de reacción solo hay iridio en su estado de oxidación 4<sup>+</sup> y no se observa más el salto de actividad cuando se aumenta la temperatura (Figura 4.18). Es importante mencionar que a pesar de la completa reoxidación del Ir, los dos catalizadores mantienen la misma actividad catalítica que en el primer ciclo de reacción. Esto da origen a la pregunta, especialmente para el Ir/TiO<sub>2</sub> el cual se encuentra completamente reoxidado en el segundo ciclo de reacción, sobre la razón por la cual la muestra reducida tiene una mayor actividad ( $T_{100\%} = 270\text{ °C}$  Figura 4.18B) en el segundo ciclo de reacción que la muestra calcinada ( $T_{100\%} = 307\text{ °C}$  Figura 4.17A); esto puede ser debido a la formación de partículas de IrO<sub>2</sub> de menor tamaño durante la reacción de oxidación de propeno que después de la calcinación a 400 °C, pues las partículas de Ir<sup>0</sup> que dan origen a las de IrO<sub>2</sub> en el segundo ciclo de reacción son menores (1.3 nm) que las partículas formadas por calcinación (1.7 nm). Estas partículas más pequeñas de iridio reoxidado podrían ser más activas que aquellas generadas después de la activación en aire, las cuales tienen un tamaño de partícula más grande. En el caso del catalizador bimetálico Ir-Au/TiO<sub>2</sub>, después de su activación en H<sub>2</sub> a 400 °C, el catalizador está compuesto de partículas monometálicas de Au e Ir y de partículas bimetálicas Ir-Au, como lo mostro Bokhimi y colaboradores [167] por refinamiento Rietveld y análisis micro-EDS en muestras preparadas utilizando el método empleado en este trabajo, probablemente estas partículas monometálicas de Ir son las que se reoxidan durante la reacción de oxidación de

propeno en el primer ciclo de reacción (como se muestra por XPS Figura 4.20) pero el iridio de las partículas bimetálicas permanece reducido como Ir<sup>0</sup>-Au<sup>0</sup>, el cual mantiene la alta actividad catalítica en el segundo ciclo de reacción (Figura 4.18A).

Además al seguir la reacción de oxidación de propeno en operando, es decir seguido por espectroscopía DRIFT, se puede observar la evolución de las especies en la superficie de los catalizadores y se confirma que los sitios generados en el catalizador bimetalico Ir-Au/TiO<sub>2</sub> (Au<sup>0</sup>-Ir<sup>0</sup>) son más activos que en monometálico de Ir/TiO<sub>2</sub>.

Por otro lado, en el caso de la reacción de hidrogenación de 1,3-butadieno se observó que la combinación de los dos metales genera catalizadores muy activos, pues los catalizadores bimetalicos alcanzan la T<sub>100%</sub> a temperaturas menores a 60 y 45 °C para los catalizadores bimetalicos Ir-Au/TiO<sub>2</sub> 1:1 y 0.5:1 respectivamente (Tabla 4.4 y Figura 4.15) en comparación de los monometálicos 180°C para Au/TiO<sub>2</sub> y 165 °C para Ir/TiO<sub>2</sub>, sin embargo, son poco o nada selectivos a 1-buteno, que es el producto deseado y hay una enorme formación de alcanos que son los productos no deseados. Esto es debido al alto poder hidrogenante que muestra la mezcla Ir-Au, por lo que este tipo de catalizadores pudieran resultar de gran interés en reacciones en las que se requiera un poder hidrogenante muy fuerte. Sin embargo en un trabajo futuro sería interesante optimizar este sistema disminuyendo la cantidad de metales en los catalizadores para tratar de modular la alta actividad mostrada con la selectividad del Au.

## 5. Resultados del sistema Au-Ni/TiO<sub>2</sub>

### 5.1 Análisis elemental

De igual manera que en el sistema anterior, se realizó la caracterización por fluorescencia de rayos X con el objetivo de conocer la cantidad real de los metales depositados sobre los catalizadores, es importante recordar que la cantidad de metal con la que fueron preparados los catalizadores monometálicos fue de 3% en peso en el caso del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>, y de 1% en peso de Ni/TiO<sub>2</sub>, equivalente a una cantidad de 0.4% atómico en ambos catalizadores y los catalizadores bimetalicos fueron preparados manteniendo la cantidad de Au en 3% en peso y variando la proporción del segundo metal (níquel). En la Tabla 5.1 se comparan los valores nominales y la cantidad de real de oro y de níquel depositados; en el caso de los catalizadores bimetalicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub>, se muestran las relaciones atómicas nominales a las que fueron preparados, así como la relación final o real.

Tabla 5.1. Comparación de la carga de metal nominal y real de los catalizadores Au-Ni.

Muestra	Nominal			Real			
	%Au peso	%Ni peso	Ni:Au	%Au peso	%Ni peso	Au:Ni	Cl ppm
Au	3	--	--	3	--	--	554
Ni	--	1	--	--	0.9	--	592
Au-Ni	3	0.88	1:1	2.9	0.57	1:0.65	713
Au-Ni	3	0.66	1:0.75	2.8	0.5	1:0.6	695
Au-Ni	3	0.44	1:0.5	2.8	0.35	1:0.4	647
Au-Ni	3	0.22	1:0.25	3	0.18	1:0.2	621

Como se puede observar en la Tabla 5.1, la cantidad de oro depositada fue muy cercana a los valores teóricos (3%), tanto en el catalizador monometálico de Au

como en los bimetálicos Au-Ni. En el caso del catalizador monometálico de Ni, también es posible depositar el níquel de manera eficiente sobre TiO<sub>2</sub> por el método de DPU. En el caso de los catalizadores bimetálicos Au-Ni puede observarse que en los catalizadores con mayor cantidad de Ni ocurre un ligero proceso de lixiviación durante el depósito del Au, pues la cantidad depositada varía entre el 64 y 81 % de Ni. De aquí en adelante los catalizadores bimetálicos Au-Ni serán nombrados utilizando su relación atómica real.

También se preparó otra serie de catalizadores Au-Ni fijando el porcentaje en peso del oro en 1% que corresponde a un 0.13% atómico y bajas proporciones de Ni por razones que se explicaran más adelante (sección 5.2.3)

**Tabla 5.2. Comparación de la carga de metal teórico y real de los catalizadores Au-Ni.**

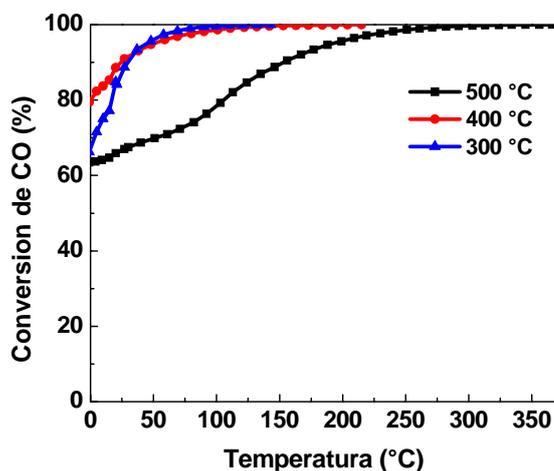
Muestra	Teórico			Real			
	%Au peso	%Ni peso	Au:Ni	%Au peso	%Ni peso	Au:Ni	Cl ppm
Au	1	--	--	1.16	--	--	766
Ni	--	0.28	--	--	0.24	--	566
A-Ni	1	0.24	1:0.5	1.2	0.2	1:0.57	557
Au-Ni	1	0.06	1:0.2	1.23	0.07	1:0.21	544
Au-Ni	1	0.03	1:0.1	1	0.027	1:0.08	313

La Tabla 5.2 compara los valores teóricos y la cantidad de real de oro y de níquel depositados; en el caso de los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub>, se muestran las relaciones atómicas teóricas a las que fueron preparados, así como la relación final o real. En cuanto a los catalizadores monometálicos, se observa que tanto el oro como el níquel se depositaron completamente sobre el soporte.

## 5.2 Pruebas catalíticas

### 5.2.1 Oxidación de CO

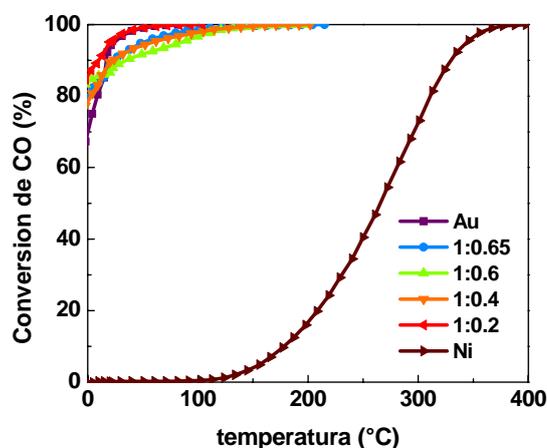
Se realizaron pruebas de actividad en función de la temperatura de reacción para determinar la temperatura óptima de tratamiento térmico de los catalizadores en el sistema Au-Ni. El criterio que se utilizó para optimizar los catalizadores fue variar la temperatura tratamiento térmico en H<sub>2</sub> del catalizador bimetalico Au-Ni/TiO<sub>2</sub>, para hacer esta prueba se eligió el catalizador con relación atómica Au:Ni 1:0.65.



**Figura 5.1. Reacción de oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) del catalizador Au-Ni/TiO<sub>2</sub> 1:1, comparación de temperaturas de tratamiento térmico en flujo de hidrógeno.**

En la Figura 5.1 se puede observar que la muestra tratada a 300 °C presenta una conversión de CO a 0 °C de alrededor de 65% de conversión de CO, pero es menor en comparación con las muestras tratadas a mayores temperaturas. Por otro lado la muestra tratada a 400 °C tiene una actividad similar a la muestra tratada a 300 °C por arriba de los 50 °C, sin embargo, en la zona de bajas

temperaturas la actividad catalítica de la muestra tratada a 400 °C es mayor, por lo tanto se eligió esta temperatura para realizar el tratamiento térmico de todas las muestras de la serie Au-Ni. Una vez obtenida la temperatura de tratamiento térmico, se procedió a realizar las pruebas de reacción para todos los catalizadores con diferentes relaciones Au:Ni



**Figura 5.2. Reacción de oxidación de CO en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub> y los catalizadores bimetalicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub> reducidos a 400 °C.**

La Figura 5.2 muestra la comparación de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub> y Ni/TiO<sub>2</sub> así como la serie de catalizadores bimetalicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub> con distintas relaciones atómicas, activados en H<sub>2</sub> a 400 °C, en la reacción de oxidación de CO; se puede observar que la muestra monometálica de Ni presenta una actividad prácticamente nula por debajo de los 150 °C, y la muestra monometálica de Au presenta una gran actividad a bajas temperaturas, con una conversión inicial de CO a 0 °C de 75%. Por otro lado, todas las muestras bimetalicas con diferentes

relaciones atómicas tienen una mayor actividad que la muestra monometálica de Ni, y es la muestra con relación atómica 1:0.2 de Au:Ni la más activa, siendo incluso más activa que la muestra monometálica de Au.

### 5.2.2 Reacción de oxidación de propeno

Se realizaron pruebas con los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub> y el bimetalico Au-Ni/TiO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación de propeno, la Figura 5.3 muestra la comparación de la actividad catalítica de las muestras activadas en hidrógeno a 400 °C, el catalizador monometálico de Ni presenta una muy baja actividad debajo de 250 °C y tiene una T<sub>50%</sub> de 360 °C, mientras que la muestra monometálica de Au y la bimetalica Au-Ni tienen una T<sub>50%</sub> de 285 °C y posteriormente la muestra bimetalica es un poco menos activa que la monometálica de Au/TiO<sub>2</sub> y en comparación con el sistema Au-Ir, el Au-Ni, es menos mucho activo en esta reacción.

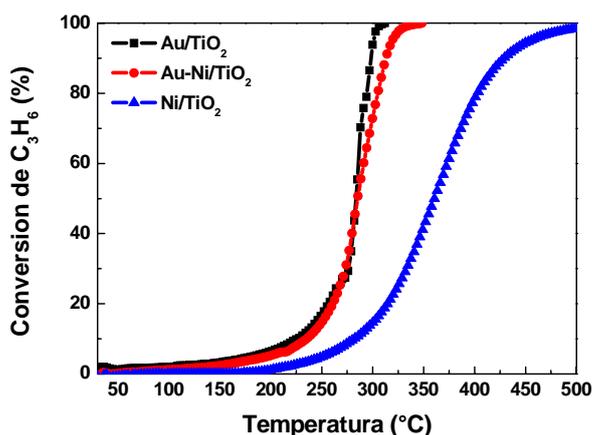


Figura 5.3. Reacción de oxidación de propeno en función de la temperatura de reacción (curvas *light-off*) de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> y el bimetalico Au-Ni/TiO<sub>2</sub> reducidos a 400 °C.

### 5.2.3 Hidrogenación de 1,3-butadieno

Como se mencionó anteriormente, la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno es de gran importancia industrial. Se realizaron pruebas con las muestras Au-Ni y también con las muestras monometálicas como referencia. Hay que recordar que el contenido en peso de la primera serie de muestras fue de 3% en Au, tanto en el catalizador monometálico y también se mantuvo fija esa cantidad en los catalizadores bimetalicos.

La Figura 5.4 muestra la evolución de la concentración del butadieno, butenos y alcanos (propano y butano) en función de la temperatura de reacción, de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub> (A), Ni/TiO<sub>2</sub> (B) y los bimetalicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1:0.65) (C) y Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1:0.2) (D) activados en H<sub>2</sub> a 400 °C.

**Tabla 5.3. Selectividad de los catalizadores Au-Ni en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno.**

Catalizador	T <sub>100%</sub>	1-Buteno T <sub>100%</sub> (ppm)	Butano T <sub>100%</sub> (ppm)	Propano T <sub>100%</sub> (ppm)
Au	120 °C	~970	~114	~5745
Ni	60 °C	~257	~2140	~78640
Au-Ni 1:0.65	45 °C	~112	~2500	~77981
Au-Ni 1:0.2	60 °C	~695	~51	~2546

La Figura 5.4 y la Tabla 5.3 muestran las selectividades de los catalizadores en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno. Como ya se había mencionado previamente, para el catalizador monometálico de Au, se observa que

a  $T_{100\%}$  (120 °C) hay selectividad hacia 1-buteno y una baja formación de alcanos, En cuanto al catalizador monometálico Ni/TiO<sub>2</sub> a diferencia del Au, muestra una gran actividad llegando a  $T_{100\%}$  a 60 °C, con una baja selectividad hacia 1-buteno y una formación muy alta de alcanos. En cuanto a los catalizadores bimetálicos, la  $T_{100\%}$  bajó considerablemente en ambos catalizadores bimetálicos, (45 °C para el bimetálico 1:0.65 y 60 °C para el bimetálico 1:0.2) sin embargo no se mejoró la selectividad a 1-buteno pues ambos catalizadores presentaron rendimientos muy bajos y la generación de alcanos (productos no deseados) es muy alta.

La alta producción de alcanos que es el producto no deseado y la baja selectividad hacia 1-buteno de los catalizadores bimetálicos de los resultados anteriores, posiblemente se debe a la alta carga de los metales en el catalizador, es importante recordar que las relaciones molares de los catalizadores bimetálicos están considerados con respecto a un 3% en peso de Au, es decir, también se tiene una alta cantidad de Ni, el cual tiene una alta capacidad hidrogenante lo que puede ser la causa de que no se obtenga el producto deseado.

Por lo anterior se decidió preparar una segunda serie de catalizadores con menor cantidad de los metales fijando el Au en 1% en peso, tanto en el monometálico como en los bimetálicos y cantidades bajas de Ni, esto con el fin de poder modular la temperatura de 100% de conversión por efecto de la actividad hidrogenante del Ni, con la selectividad y baja formación de alcanos que presenta el Au.

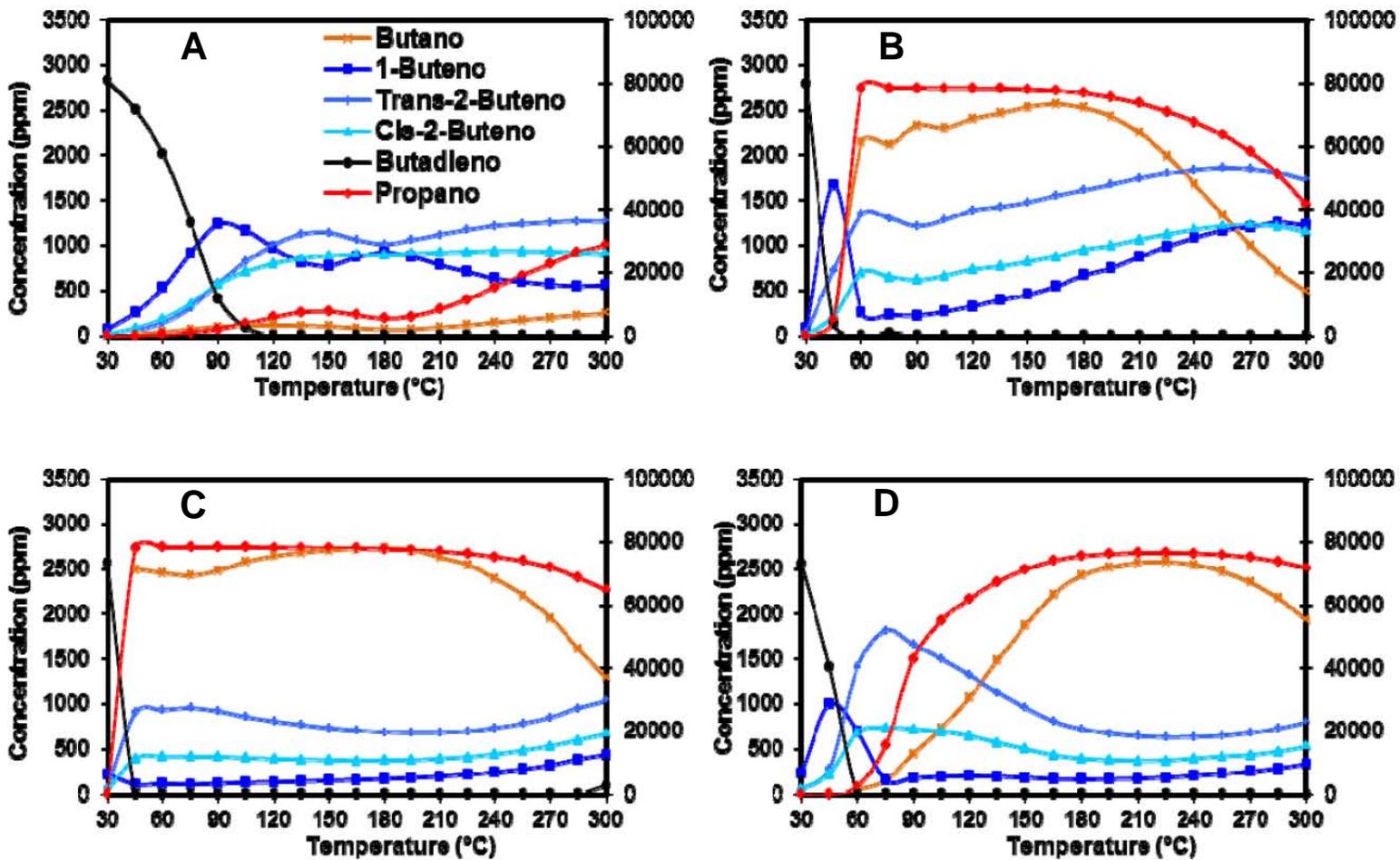


Figura 5.4. Actividad y selectividad en función de la temperatura de reacción en la hidrogenación selectiva de butadieno de A) Au/TiO<sub>2</sub>, B) Ni/TiO<sub>2</sub>, C) Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1:0.65) y D) Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1:0.2).

**Tabla 5.4. Selectividad de los catalizadores Au-Ni en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno.**

<b>Catalizador</b>	<b>T<sub>100%</sub></b>	<b>1-Buteno T<sub>100%</sub> (ppm)</b>	<b>Butano T<sub>100%</sub> (ppm)</b>	<b>Propano T<sub>100%</sub> (ppm)</b>
Au	225 °C	~1727	--	~561
Ni	--	~134	~1901	~80694
Au-Ni 1:0.57	45 °C	~550	~177	~23420
Au-Ni 1:0.21	90 °C	~467	~27	~1767
Au-Ni 1:0.08	120 °C	~729	~12	~1006

La Figura 5.5 y la Tabla 5.4 muestran la selectividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno. Para el catalizador monometálico de Au, se observa una T<sub>100%</sub> de 225 °C, a dicha temperatura se observa una alta selectividad hacia 1-buteno y baja formación de propano (561 ppm) y no hay formación de butano. En lo que se refiere al catalizador monometálico Ni/TiO<sub>2</sub> a diferencia del Au, muestra una gran actividad, pues al pasar la mezcla de reacción a través del reactor, se alcanza 100% de conversión a 30 °C, con una baja selectividad hacia 1-buteno (557 ppm) y una cantidad muy grande de alcanos. Por su parte, los catalizadores bimetálicos, en los que hay una probable interacción de los dos metales es posible modificar la T<sub>100%</sub> dependiendo de la cantidad de Ni presente en el catalizador bimetálico, es decir, cuando se aumenta la carga de níquel en las muestras bimetálicas, menor es la T<sub>100%</sub>. Para el catalizador bimetálico Au-Ni/TiO<sub>2</sub> 1:0.57, se alcanzó 100% de conversión a 45 °C, sin embargo hay una alta formación de alcanos, por otro lado en los

catalizadores bimetalicos con proporciones 1:0.21 y 1:0.08 ( $T_{100\%} = 90$  y  $120$  °C respectivamente) se logra tener una buena selectividad hacia 1-buteno en ambos catalizadores y una baja formación de alcanos, menor a 2000 ppm que corresponde a menos del 0.1% de la conversión de propeno presente en la mezcla de reacción, por lo que el sistema Au-Ni/TiO<sub>2</sub> con bajas proporciones de los metales es un buen catalizador en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno, es decir que con estas condiciones (bajas cantidades de los metales en los catalizadores bimetalicos) es posible combinar el alto poder hidrogenante del Ni, con la selectividad del Au obteniendo catalizadores bimetalicos con una alta actividad catalítica a bajas temperaturas de reacción y una selectividad razonable hacia el producto deseado (1-buteno).

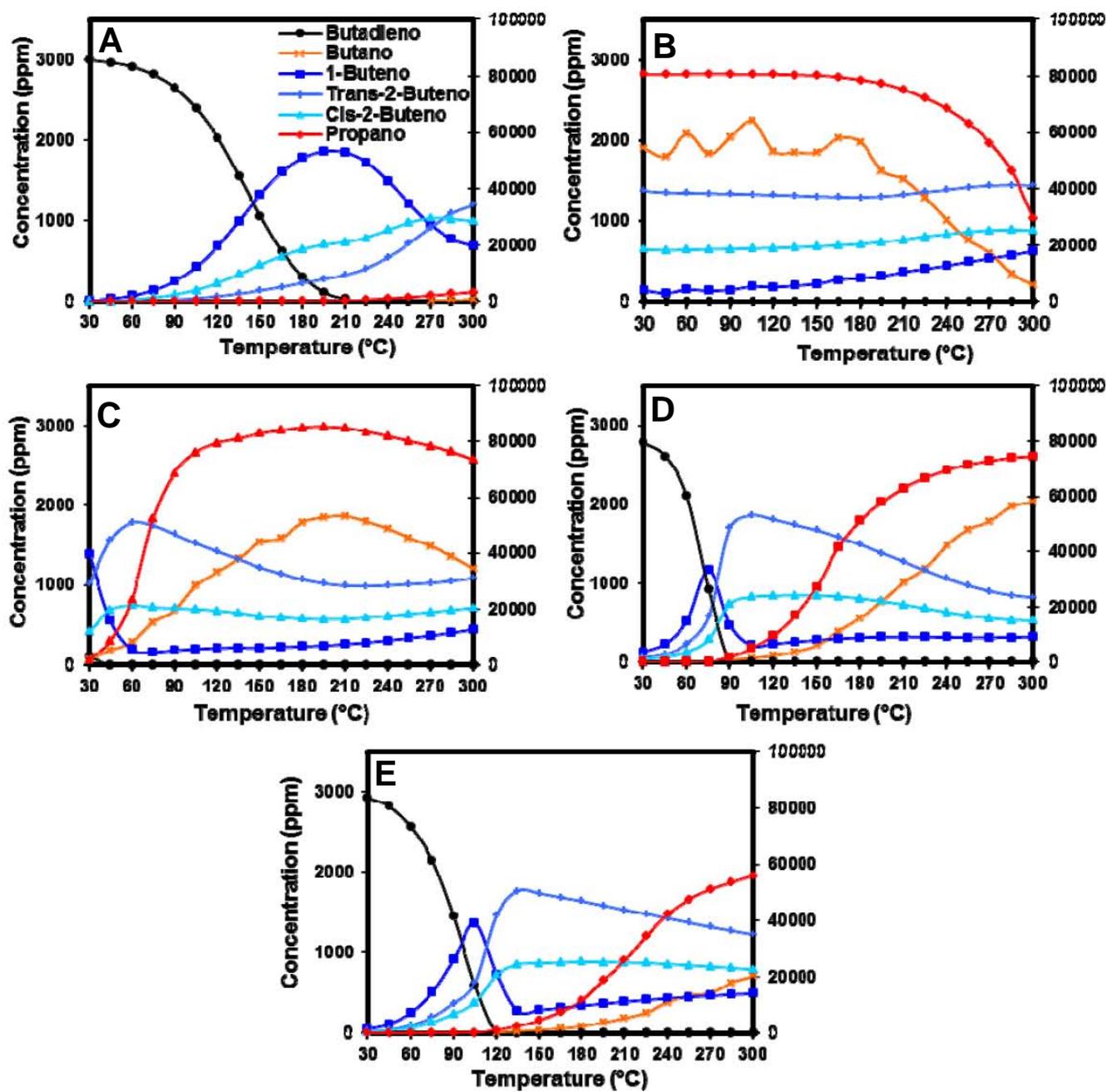


Figura 5.5. Actividad y selectividad en función de la temperatura de reacción en la hidrogenación selectiva de butadieno de A) Au/TiO<sub>2</sub>, B) Ni/TiO<sub>2</sub>, C) Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1:0.57) y D) Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1:0.21), E) Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1:0.08)

## 5.3 Caracterización de los catalizadores

### 5.3.1 Tamaño promedio de las partículas

Como se ha mencionado anteriormente, el tamaño de las partículas metálicas es un parámetro muy importante ya que es bien conocido, en el caso de las partículas de oro que las partículas pequeñas (< 5 nm) son más activas.

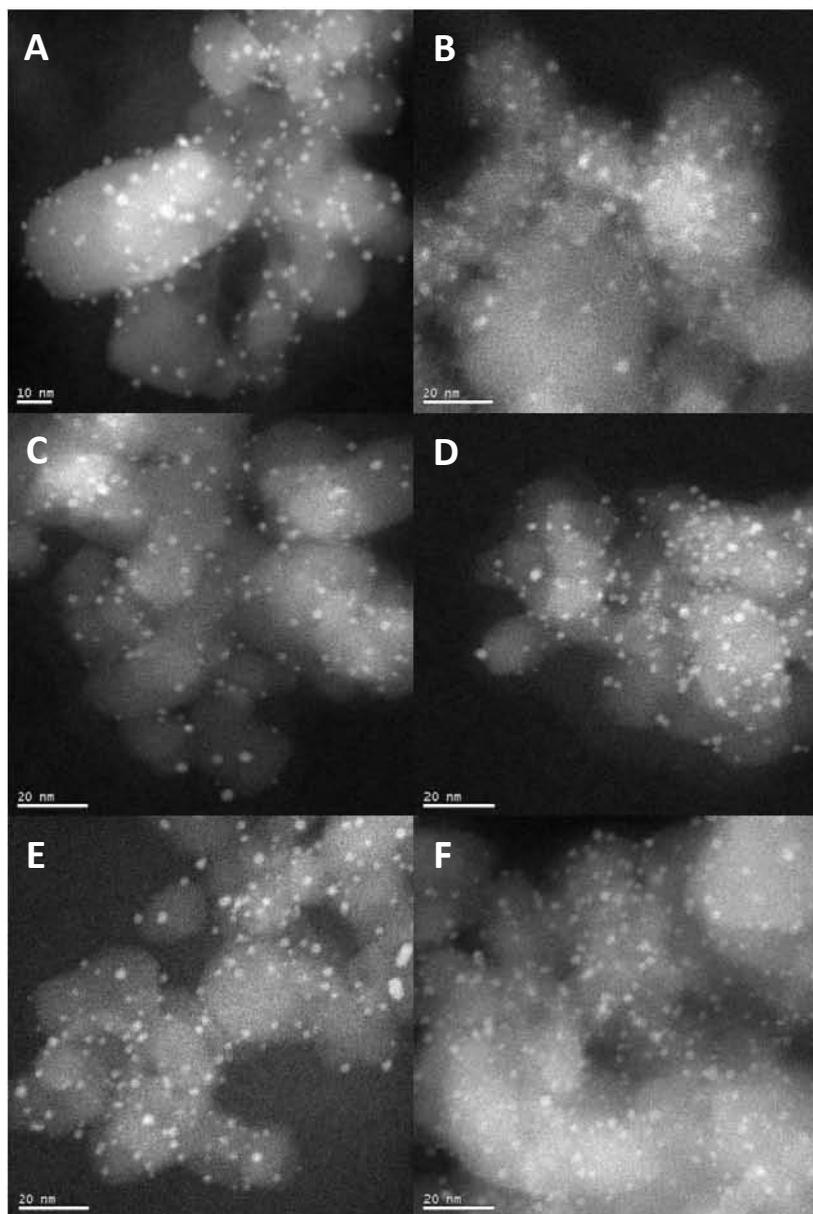
La caracterización se realizó después de la activación de los catalizadores en H<sub>2</sub> a 400 °C. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión en contraste Z o modo HAADF, son mostradas en la Figura 5.6 y pertenecen a los catalizadores monometálicos (A) Au/TiO<sub>2</sub> y (B) Ni/TiO<sub>2</sub> así como los bimetálicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub> con relaciones molares (C) 1:0.65, (D) 1:0.6, (E) 1:0.4 y (F) 1:0.2 y la Tabla 5.5 reportan los tamaños promedio de partícula de todos los catalizadores. Los tamaños promedio de los catalizadores bimetálicos son ligeramente más grandes (2.7-2.9 nm) que el catalizador monometálico de Au (2.1 nm) y el níquel tiene un tamaño promedio de partícula parecido a los bimetálicos, Ni (2.8 nm).

**Tabla 5.5. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub> y los monometálicos Au/TiO<sub>2</sub> y Ni/TiO<sub>2</sub> activados en H<sub>2</sub> a 500 °C**

<b>Muestra</b>	<b>Relación Ni/Au</b>	<b>Tamaño de partícula (nm)</b>	<b>Desviación estándar (nm)</b>
Au	--	2.1	0.68
Ni	--	2.8	0.67
Au-Ni	0.65	2.8	0.75
Au-Ni	0.6	2.9	0.73
Au-Ni	0.4	2.7	0.67
Au-Ni	0.2	2.9	0.76

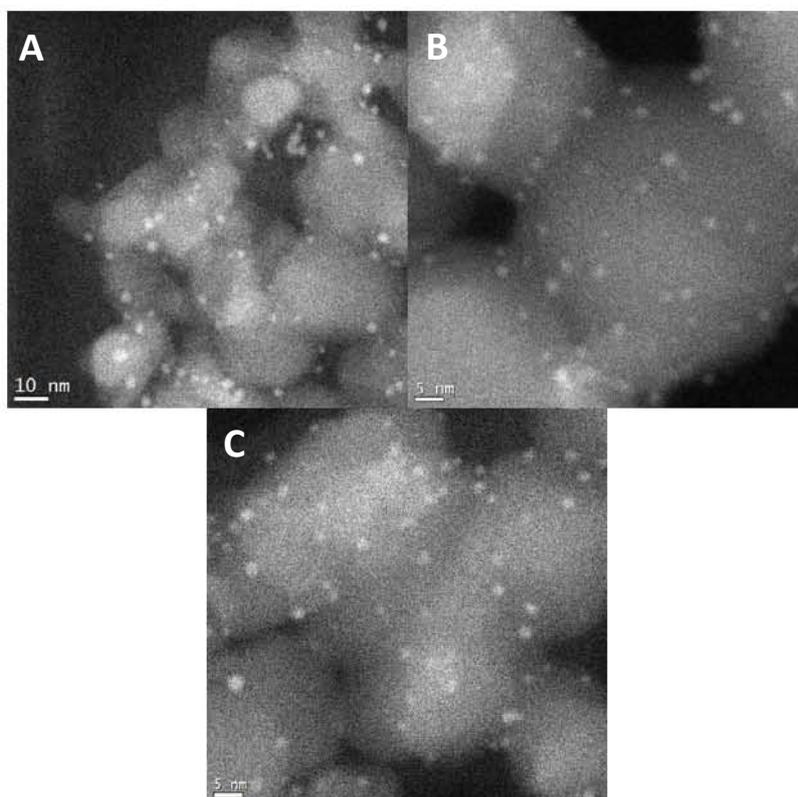
**Tabla 5.6. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1% p/p Au) activados en H<sub>2</sub> a 500 °C.**

<b>Muestra</b>	<b>Relación Ni/Au</b>	<b>Tamaño de partícula (nm)</b>	<b>Desviación estándar (nm)</b>
Au-Ni	0.57	2.5	0.54
Au-Ni	0.21	2.3	0.67
Au-Ni	0.08	2	0.36



**Figura 5.6.** Imágenes de microscopía electrónica en modo HAADF de los catalizadores monometálicos (A) Au/TiO<sub>2</sub>, (B) Ni/TiO<sub>2</sub> y bimetalicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (C) 1:0.65 (D) 1:0.6 (E) 1:0.4 y (F) 1:0.2 activados en H<sub>2</sub> a 400 °C.

La Figura 5.7 muestra las imágenes HAADF de los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1% p/p Au) con proporciones molares Au:Ni (A) 1:0.57, (B) 1:0.21 y (C) 1:0.08 activados en H<sub>2</sub> a 400 °C y la Tabla 5.6 muestra los tamaños promedio de las partículas de los catalizadores. En la Tabla 5.6 se observa que el tamaño varía de acuerdo a la cantidad de Ni (2-2.5 nm) y no hay una diferencia significativa con respecto al tamaño de las muestras que contienen mayor contenido de los metales (Tabla5.5).



**Figura 5.7. Imágenes de microscopía electrónica en modo HAADF de los catalizadores bimetálicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1%Au) (A) 1:0.57 (B) 1:0.0.21 y (C) 1:0.08 activados en H<sub>2</sub> a 400 °C.**

### 5.3.2 Reducción por temperatura programada (TPR)

La reducibilidad de las muestras secas fue estudiada por reducción con temperatura programada con  $H_2$ , los termogramas obtenidos, tanto para las muestras monometálicas como para la bimetálica en el sistema Au-Ni se muestran en la Figura 5.8. Para la muestra monometálica de Au el pico de consumo de hidrógeno aparece entre 100 y 170 °C con un máximo en 130 °C, este pico representa la reducción del  $Au^{3+}$  a  $Au^0$  [133,134]. Para el catalizador monometálico de Ni, se observa un pico entre 190 y 445 °C con un máximo a 290 °C, el cual representa la reducción de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^0$  [168,169]. Para el catalizador bimetálico Au-Ni, el termograma muestra un cambio en las temperaturas de reducción de los metales, es posible distinguir un primer pico de consumo de hidrógeno con máximo en 135 °C que está claramente asociado a la reducción del Au con un hombro a 150 °C que puede ser atribuido a la reducción del Ni, posteriormente hay un pico pequeño entre 440 y 690 °C que pudiera ser atribuido a partículas de mayor tamaño de Ni oxidado.

Como referencia, se realizó una prueba TPR al  $TiO_2$  con el objetivo de descartar alguna influencia del soporte en las propiedades de reducción de los metales en los catalizadores, como se muestra en la Figura 5.8F, no se observa ningún pico de reducción que pudiera ser asociado a la reducción de especies de Ti.

Con el propósito de observar una posible reoxidación de los catalizadores monometálicos y el bimetálico, se dejaron expuestos al ambiente durante una semana después de haberse realizado la prueba de TPR, como se puede ver en el termograma, en el caso del catalizador monometálico Ni/ $TiO_2$  se aprecia un

pequeño pico de consumo de hidrógeno entre 80 y 125 °C, indicando una reducción del níquel al estar en contacto con el aire del ambiente; en contraste en la muestra bimetalica Au-Ni no hay ningún pico de reducción presente después del contacto con el aire, por lo tanto al igual que se observó en las muestras de Ir, no hay reoxidación del níquel cuando el níquel y el oro están presentes en la misma muestra, indicando que el oro estabiliza al níquel evitando su oxidación.

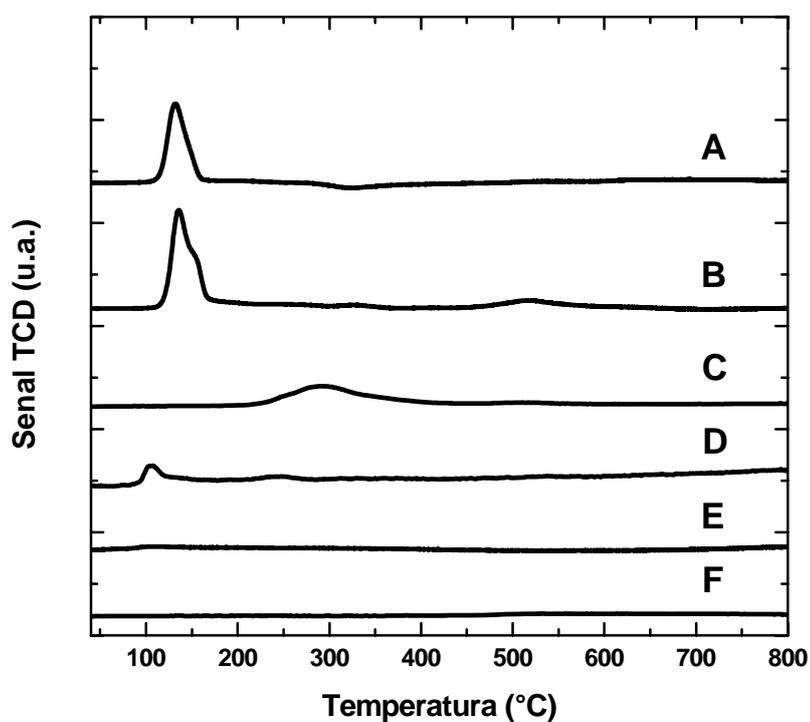


Figura 5.8. Termogramas de los catalizadores secos (A) Au/TiO<sub>2</sub>, (B) Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1:0.65), (C) Ni/TiO<sub>2</sub>, (D) Ni/TiO<sub>2</sub> expuesto al aire una semana después de la prueba TPR, (E) Au-Ni/TiO<sub>2</sub> (1:0.65) expuesto al aire una semana después de la prueba TPR y (F) TiO<sub>2</sub>.

### 5.3.3 Espectroscopia UV-Visible

Se realizó la caracterización de los catalizadores secos Au/TiO<sub>2</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub> y Au-Ni/TiO<sub>2</sub> 1:0.65 por UV-Visible *in situ* durante el tratamiento térmico bajo flujo de H<sub>2</sub>, desde temperatura ambiente y hasta 400 °C.

Como se había comentado previamente, el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub>, del cual se muestra la serie de espectros en la Figura 5.9A, desarrolla una banda asociada a la resonancia plasmónica de superficie entre 400 y 800 nm centrada a 542 nm que aumenta de intensidad al incrementarse la temperatura [58, 137, 138]. En el caso del Ni (Figura 5.9B) se observa un incremento en la absorbancia en la región de visible al aumentar la temperatura y que podría asociarse al cambio de coloración de la muestra de un color blanco a temperatura ambiente a un color gris claro, indicando la reducción del níquel. Para la muestra bimetálica Au-Ni (Figura 5.9C) la banda de plasmon del Au<sup>0</sup> a 536 nm incrementa con la temperatura y la muestra cambia de un color beige a temperatura ambiente a violeta después de 135 °C indicando la reducción del oro en la muestra. Como se mostró anteriormente, no hay una diferencia en el tamaño de las nanopartículas en las muestras de Au/TiO<sub>2</sub> y Au-Ni/TiO<sub>2</sub> por lo que el cambio de posición en la banda y su intensidad en la muestra bimetálica Au-Ni podría ser debido a la interacción del níquel y del oro en las partículas [9, 141–143].

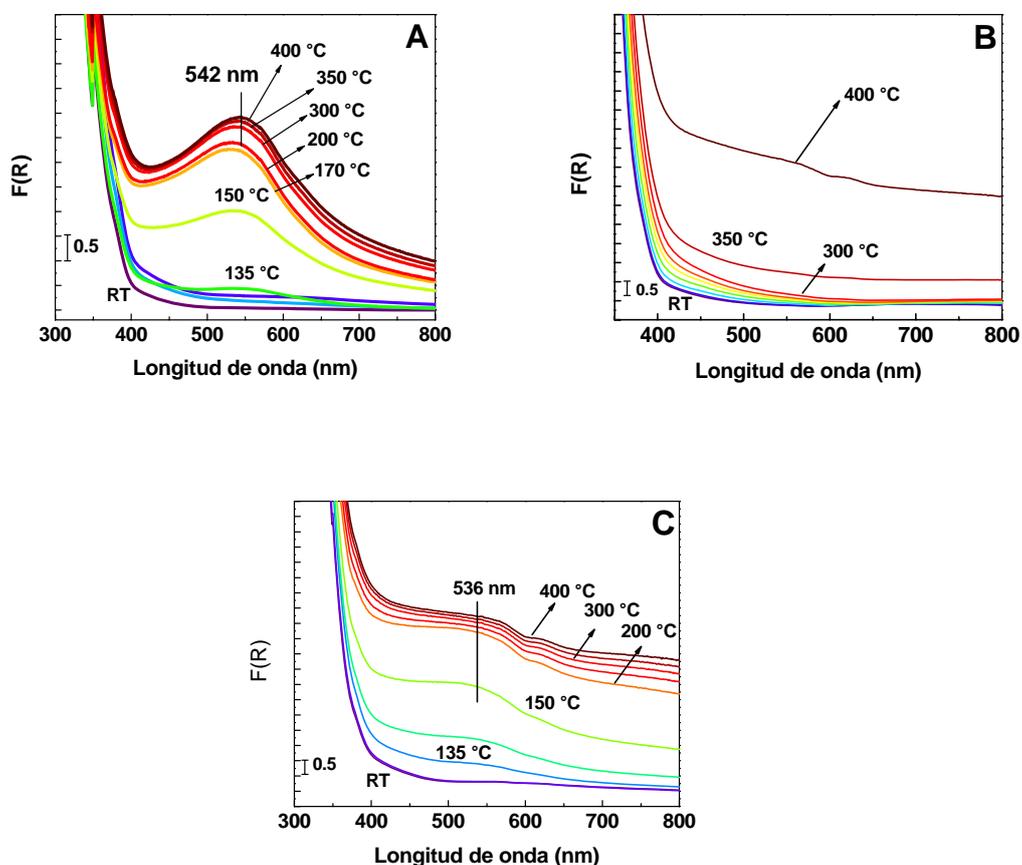


Figura 5.9. Espectros de UV-Visible de los catalizadores monometálicos A) Au/TiO<sub>2</sub>, B) Ni/TiO<sub>2</sub> y el bimetalico C) Au-Ni/TiO<sub>2</sub> 1:0.65 durante el tratamiento térmico *in-situ* en H<sub>2</sub> a 400 °C

### 5.3.4 Composición de la superficie del catalizador por adsorción de CO y seguido por Espectroscopia de Infrarrojo por Reflectancia Difusa (DRIFTS)

Con el propósito de conocer la composición de la superficie de las nanopartículas en los catalizadores, se estudió la adsorción de la molécula de CO mediante espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa en el catalizador bimetalico Au-

Ni/TiO<sub>2</sub> 0.6:1 después de su activación *in situ* en H<sub>2</sub> a 500 °C, así como de los catalizadores monometálicos Au/TiO<sub>2</sub> y Ni/TiO<sub>2</sub> como referencia.

El catalizador monometálico Au/TiO<sub>2</sub> presenta un comportamiento similar al mostrado anteriormente (sección 4.3.6); la Figura 5.10 muestra los espectros del catalizador Au/TiO<sub>2</sub> reducido *in situ* a 400 °C, dónde se puede observar que la introducción de CO a temperatura ambiente produce la aparición de una banda a 2100 cm<sup>-1</sup> atribuida a la adsorción de CO en sitios de baja coordinación en la superficie de los átomos de Au<sup>0</sup> desarrollándose bajo el flujo de CO a temperatura ambiente hasta llegar a la formación de esta a 2064 cm<sup>-1</sup> con un hombro a 2002 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a la adsorción de CO sobre sitios Au<sup>δ+</sup>. La Figura 5.11 muestra los espectros del catalizador Au/TiO<sub>2</sub> al ser calentado en una atmósfera de CO hasta 350 °C, lo cual produce una disminución en la intensidad de la posición de la banda a 2064 cm<sup>-1</sup> y un desplazamiento a menores números de onda hasta desaparecer a 350 °C.

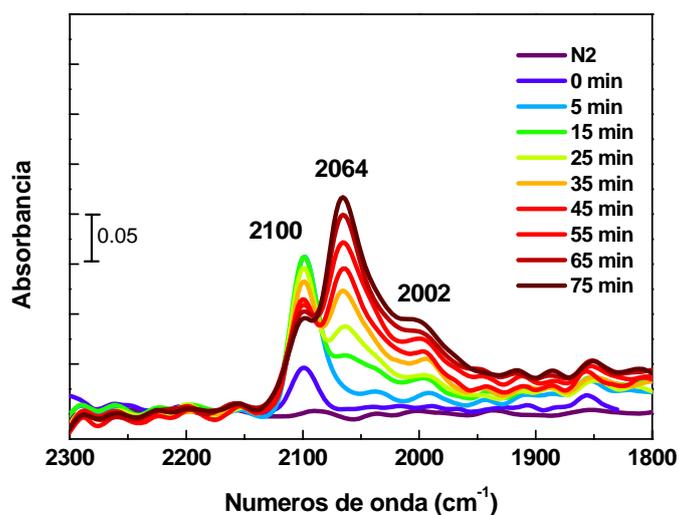


Figura 5.10. Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico Au/TiO<sub>2</sub> activado in situ en H<sub>2</sub> a 400 °C.

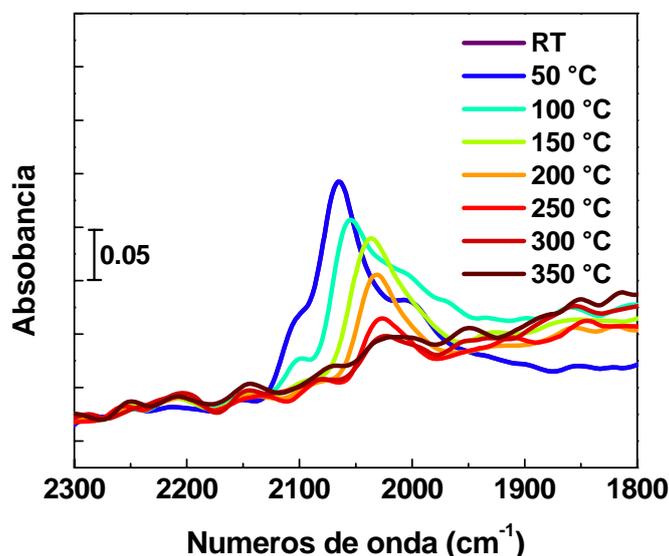
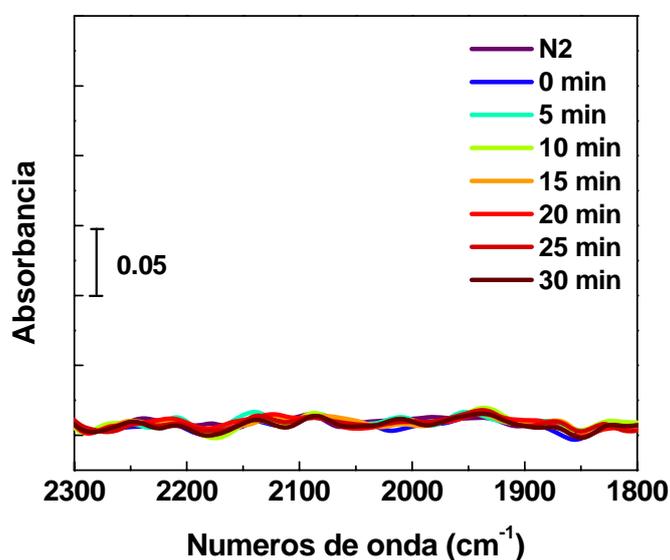


Figura 5.11. Espectros DRIFT de adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador monometálico Au/TiO<sub>2</sub> activado in situ en H<sub>2</sub> a 400 °C.

La Figura 5.12 muestra los espectros del catalizador monometálico Ni/TiO<sub>2</sub> después de su activación in situ en H<sub>2</sub> a 400 °C, se puede observar que después de 30 min en flujo de CO no se desarrolla ninguna banda de absorción a temperatura ambiente.

La Figura 5.13 muestra los espectros del catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> al ser calentado en una atmósfera de CO hasta 400 °C, de manera interesante, al calentar la muestra en atmósfera de CO, se presenta una banda a 2065 cm<sup>-1</sup> a 200 °C, la cual evoluciona y aumenta en intensidad a 250 °C ubicándose a 2070 cm<sup>-1</sup> la cual es típica del CO adsorbido en Ni<sup>0</sup> [170] con la aparición de contribuciones a menores

números de onda a 1930 y 1900  $\text{cm}^{-1}$  asignados a CO adsorbido puenteado sobre  $\text{Ni}^0$  [171], posteriormente, a 350 °C, la banda disminuye en intensidad y se ubica a 2042  $\text{cm}^{-1}$  y por último, a 400 °C no hay especies adsorbidas visibles en el catalizador. Esto podría deberse a una reestructuración de las partículas por efecto de la temperatura y el CO, lo que permite la adsorción de CO sobre el Ni entre 200 y 300 °C.



**Figura 5.12.** Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico Ni/TiO<sub>2</sub> activado in situ en H<sub>2</sub> a 400 °C.

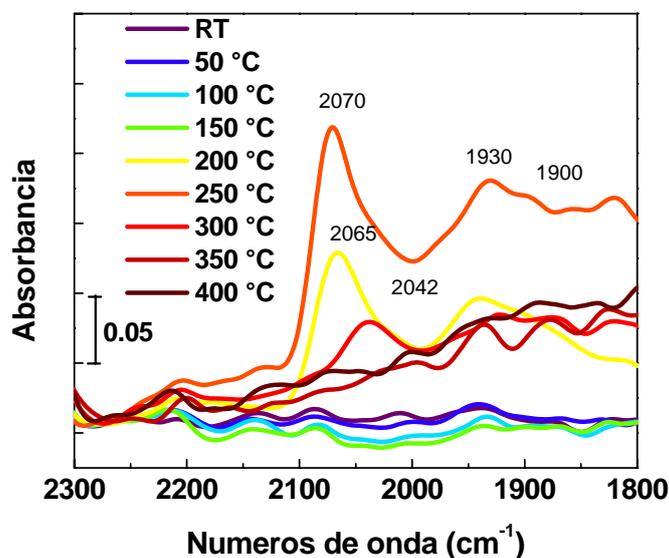
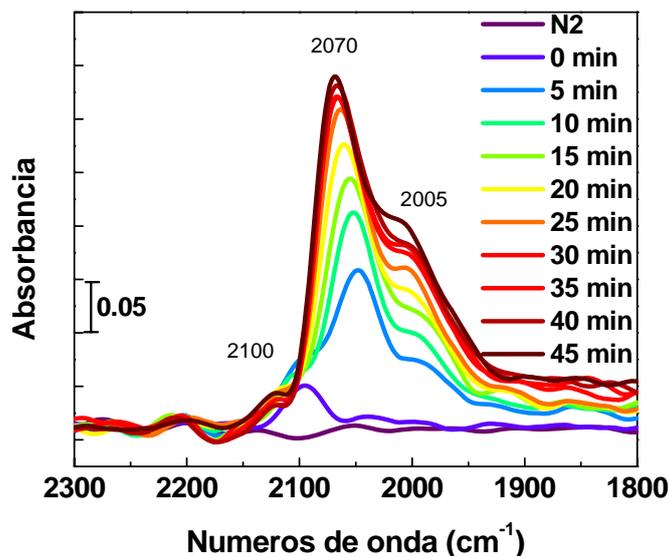


Figura 5.13. Espectros DRIFT de adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador monometálico Ni/TiO<sub>2</sub> activado *in situ* en H<sub>2</sub> a 400 °C.

La Figura 5.14 muestra los espectros del catalizador bimetalico Au-Ni/TiO<sub>2</sub> reducido *in situ* a 400 °C, en la que se observa que la introducción de CO a temperatura ambiente produce la aparición de una banda a 2100 cm<sup>-1</sup> la cual no cambia en intensidad y que puede atribuirse a la adsorción de CO en sitios de baja coordinación en la superficie de los átomos de Au<sup>0</sup>. Bajo el flujo de CO a temperatura ambiente aparece una nueva banda a 2070 cm<sup>-1</sup> con un hombro a 2065 cm<sup>-1</sup>, las cuales aumentan en intensidad con el tiempo de contacto con CO, es importante resaltar que esas bandas son más intensas en comparación con la muestra monometálica de Au que podría ser causado por la interacción del Au y del Ni en las partículas bimetalicas de la muestra. La banda a 2075 cm<sup>-1</sup> podría atribuirse a CO adsorbido linealmente en sitios de Ni<sup>0</sup>, sin embargo esa banda con la contribución a 2065 cm<sup>-1</sup> también puede asignarse a la adsorción de CO sobre

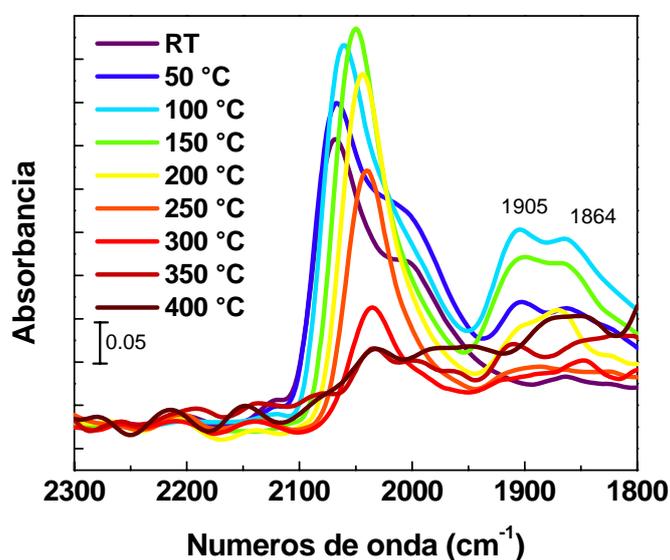
sitios  $\text{Au}^{\delta-}$  provenientes de la creación de nuevos sitios de adsorción debido a la reestructuración de las nanopartículas de Au en atmósfera de CO.



**Figura 5.14.** Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador bimetalico Au-Ni/TiO<sub>2</sub> activado in situ en H<sub>2</sub> a 400 °C.

La Figura 5.15 muestra los espectros del catalizador bimetalico Au-Ni/TiO<sub>2</sub> al ser calentado en una atmósfera de CO hasta 400 °C, lo cual produce una disminución en la intensidad de la posición de la banda a 2070 cm<sup>-1</sup> y un desplazamiento a menores números de onda hasta prácticamente desaparecer a 400 °C; el cambio en la posición puede atribuirse 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. También durante el calentamiento es posible observar contribuciones a menores números de onda, 1905 y 1864 cm<sup>-1</sup>, como en el caso del Ni monometalico. En comparación con la

misma prueba de caracterización realizada en la muestra monometálica de Ni y en la que al aumenta la temperatura con flujo de CO se aprecia la formación de bandas de adsorción de CO en sitios de Ni, en el catalizador bimetalico, no hay un aumento en la intensidad de las bandas que pudiera ser asociado al efecto del Ni, sin embargo si se aprecia la aparición de las bandas en la región de 1900-1800  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indicaría la presencia de ambos metales.



**Figura 5.15. Espectros DRIFT de adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre el catalizador bimetalico Au-Ni/TiO<sub>2</sub> activado in situ enH<sub>2</sub> a 400 °C.**

## 5.4 Discusión de los resultados del sistema Au-Ni

Las pruebas de caracterización presentadas anteriormente, muestran el efecto de combinar Au y Ni en los catalizadores. De acuerdo con los resultados de TPR, se aprecia una reoxidación en la superficie del Ni monometálico al contacto con el aire (Figura 5.8) mientras que hay una reoxidación limitada o nula del Ni cuando el oro y el níquel están presentes en la misma muestra, indicando que el oro estabiliza al níquel evitando su reoxidación.

Cuando las muestras son tratadas térmicamente en  $H_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se forman especies de  $Au^0$  y  $Ni^0$  como se puede observar por TPR y espectroscopía DRIFT, en la muestra monometálica de  $Ni/TiO_2$  no se observa ninguna banda de adsorción de CO a temperatura ambiente, sin embargo al calentar la muestra a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  es posible observar sitios de adsorción de CO en  $Ni^0$  (Figuras 5.12 y 5.13); por otro lado, en la muestra bimetalica la adsorción de CO a temperatura ambiente genera bandas de absorción con una mayor intensidad que las presentes en el catalizador monometálico  $Au/TiO_2$  por lo que pudiera haber participación de ambas especies en la adsorción de CO, lo que nos da un indicio de que hay partículas bimetalicas en los catalizadores  $Au-Ni/TiO_2$ . Además la reducción de los catalizadores genera tamaños promedio de partículas de  $2.1\text{ nm}$  para el catalizador monometálico de  $Au/TiO_2$  y de  $2.8\text{ nm}$  para el catalizador monometálico de Ni, todos los catalizadores bimetalicos presentan tamaños promedio de partículas cercanos al valor de Ni monometálico con tamaños entre  $2.7$  y  $2.9\text{ nm}$ , por lo que el tamaño promedio de las partículas es muy cercano en

todos los casos y no debería provocar efectos importantes en los comportamientos catalíticos observados.

Por otro lado los espectros UV-Visible *in situ* durante la reducción a 400 °C muestran diferencias entre la muestra bimetálica Au-Ni y la monometálica de Au, el catalizador Au/TiO<sub>2</sub> presenta una banda de plasmón bien definida a 542 nm mientras que el bimetálico Au-Ni/TiO<sub>2</sub> presenta una banda ancha a menores longitudes de onda, ubicada a 538 nm de gran intensidad, como en el caso del catalizador monometálico de Ni, es importante recordar que la banda de plasmón del oro es sensible al ambiente químico que lo rodea, por lo que el cambio en la forma y la posición, al igual que en el caso del sistema Ir-Au, podría ser debido a una interacción de los metales en las partículas bimetálicas.

De acuerdo con las caracterizaciones realizadas, se pueden discutir los resultados catalíticos de las muestras. En todos los casos las muestras fueron activadas en hidrógeno a 400 °C, pues fueron las condiciones óptimas, para la reacción de oxidación de CO puede ser que a estas condiciones la proporción de los metales en la superficie de los catalizadores permita una mayor actividad de los catalizadores, sobre todo en la región de bajas temperaturas; además es importante resaltar que todos los catalizadores bimetálicos son más activos en la oxidación de CO que el monometálico de Ni, por lo que la interacción de los dos metales genera un efecto positivo, aun en bajas proporciones de Ni. Al realizar la prueba de oxidación de CO con toda la serie de catalizadores, la relación que presentó la mayor actividad, fue la del catalizador bimetálico Au-Ni/TiO<sub>2</sub> 1:0.2, por lo que se puede deducir que la proporción de los metales en las partículas

bimetálicas es un parámetro importante, pues la muestra más activa fue aquella con el menor contenido de Ni. Puede ser que al haber una mayor cantidad de níquel en los catalizadores, exista una mayor cantidad de Ni en la superficie, bloqueando sitios activos de oro para esta reacción.

En cuanto a la reacción de oxidación de propeno, el catalizador monometálico de Ni/TiO<sub>2</sub> es poco activo por debajo de 300 °C y no alcanza el 100% de conversión de propeno al llegar a 500 °C y el catalizador bimetálico Au-Ni/TiO<sub>2</sub> presenta prácticamente la misma actividad catalítica que la muestra de Au/TiO<sub>2</sub> monometálica, por lo que la especie activa en el catalizador bimetálico es el Au<sup>0</sup> y la combinación de los metales (Au<sup>0</sup>-Ni<sup>0</sup>) no mejora la actividad catalítica con respecto a la muestra monometálica de Au/TiO<sub>2</sub>.

Por otro lado, los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno, mostrando que la combinación de los dos metales genera catalizadores muy activos, pues los catalizadores bimetálicos alcanzan la T<sub>100%</sub> a temperaturas menores a 45 y 60 °C para los catalizadores con relaciones atómicas 1:0.65 y 1:0.2 respectivamente (Tabla 5.3 y Figura 5.4), en comparación con el catalizador monometálico Au/TiO<sub>2</sub> (120°C), el cual es selectivo hacia 1-buteno (que es el producto deseado para esta reacción). Sin embargo el Ni/TiO<sub>2</sub> en las muestras provoca una disminución de la T<sub>100%</sub> pero genera baja selectividad hacia 1-buteno y alta producción de alcanos (productos no deseados de la reacción).

Es importante señalar que estos catalizadores bimetálicos fueron preparados manteniendo fija la cantidad de Au (3% Tabla 5.1) y variando la proporción molar del segundo metal (Ni), es decir, hay una alta cantidad de los metales y es sabido que el Ni tiene una alta capacidad hidrogenante lo que ocasiona una alta producción de alcanos, esto provoca que la reacción continúe y se hidrogene completamente hasta butano, como se muestra en el esquema 1 de la introducción, que es el producto no deseado y la baja selectividad hacia 1-buteno. Por lo anterior se decidió preparar una segunda serie de catalizadores con menores cargas de los metales, fijando el contenido de Au en 1% en peso, tanto en el catalizador monometálico como en los catalizadores bimetálicos y cantidades bajas de Ni, esto con el fin de poder modular la temperatura de 100% de conversión por efecto de la actividad del Ni, con la selectividad y baja formación de alcanos que presenta el Au.

En este otro sistema con menor cantidad de los metales, se logró mejorar el funcionamiento de los catalizadores en esta reacción pues a la temperatura de 100% de conversión hay una mayor selectividad hacia 1-buteno y más baja cantidad de alcanos cuando hay una menor cantidad de Ni en los catalizadores bimetálicos (~729 ppm para el catalizador con proporción Au:Ni 1:0.08 Tabla 5.4) el cual es el que tiene el menor tamaño de partícula (2 nm Tabla 5.6) sin embargo, es sabido que en catalizadores de Au la reacción de hidrogenación de 1,3-butadieno no depende del tamaño de partícula [26], por lo que la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores bimetálicos puede deberse a la proporción de los metales en las partículas. Dado que el oro tiene un bajo poder

hidrogenante sirve como un “diluyente” del Ni y esto permite aprovechar el alto poder hidrogenante del Ni al poder disminuir la temperatura de 100% de conversión y al mismo tiempo una alta selectividad al producto deseado.

Es sabido que el Au tiene la capacidad de adsorber más fuertemente alcadienos que alquenos [172], por lo que en una reacción de hidrogenación parcial, esta fuerte adsorción de alcadienos (1,3-butadieno) inhibe una posterior readsorción de los alquenos generados (1-buteno) y su completa hidrogenación a alcanos (butano) por lo tanto al tener una mayor proporción de Au en las partículas bimetalicas es posible modular la selectividad hacia 1-buteno, y una baja formación de alcanos, con la alta capacidad hidrogenante del Ni (que se encuentra en bajas proporciones) obteniendo así catalizadores bimetalicos de gran interés en reacciones de hidrogenación parcial.

## 6. Conclusiones

Para el caso de los catalizadores Ir-Au/TiO<sub>2</sub>, el depósito secuencial con urea del iridio seguido por una calcinación y después el depósito del oro, es un método eficiente para preparar catalizadores bimetálicos, en los que la mayor cantidad de oro e iridio se depositan en el soporte y además permite la formación de partículas pequeñas (2-3 nm), en las que se encuentran en interacción ambos metales en las partículas bimetálicas.

Estos catalizadores son altamente hidrogenantes, lo que provocó que no fueran los ideales para la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno en la que se requiere una hidrogenación parcial hacia 1-buteno que es el producto deseado, y los productos principales de la reacción fueron alcanos (no deseados), propano y butano en altas cantidades, sin embargo, tal vez podrían ser de gran interés en reacciones en las que se requiera una hidrogenación total.

En la reacción de oxidación de CO, el sistema Ir<sup>0</sup>-Au<sup>0</sup> muestra una alta actividad debido a la generación de sitios en los cuales se encuentren en interacción los dos metales, los cuales podrían adsorber y activar el oxígeno presente en la mezcla de reacción que posteriormente reacciona con el CO adsorbido en las partículas de Au.

En la reacción de oxidación de propeno, se observa que la actividad de los catalizadores depende en gran medida de las condiciones de activación, calcinación o reducción; cuando el sistema Ir-Au/TiO<sub>2</sub> es calcinado en aire a 400 °C no se mejora la actividad catalítica con respecto al Au/TiO<sub>2</sub> en la reacción de

oxidación de propeno, las caracterizaciones muestran que en esas condiciones existe la formación de especies  $\text{Au}^0$  e  $\text{IrO}_2$  en el catalizador bimetalico; esto indica que el  $\text{IrO}_2$  no es un mejor soporte para el Au en estas reacciones. En contraste, la activación en hidrógeno a 400 °C provoca un aumento en actividad en el  $\text{Ir/TiO}_2$  monometálico y se observa además un aumento considerable en la actividad catalítica en el catalizador bimetalico  $\text{Ir-Au/TiO}_2$ . Las caracterizaciones realizadas permiten asumir que el efecto sinérgico del catalizador  $\text{Ir-Au/TiO}_2$  es el resultado de la formación de partículas bimetalicas  $\text{Ir-Au}$ . Las caracterizaciones también muestran que la presencia del Au evita la reoxidación del Ir en el catalizador bimetalico, al menos en cierta medida cuando el catalizador es expuesto al aire y bajo condiciones de reacción en la oxidación de propeno, lo cual permite que se mantenga la actividad catalítica aun después de un segundo ciclo de reacción, es decir, se obtuvieron catalizadores  $\text{Ir-Au/TiO}_2$  muy activos en reacciones de descomposición de compuestos orgánicos volátiles

En el caso del sistema Au-Ni, se utilizó el método de depósito-precipitación con urea, depositando primero el níquel y posteriormente el oro; este método permite depositar la mayor cantidad de los metales en solución sobre el soporte; además se generan partículas menores a 3 nm.

En la reacción de oxidación de CO, los catalizadores muestran una alta actividad catalítica después de ser activados en  $\text{H}_2$  a 400 °C, en comparación con los catalizadores monometálicos, esto puede atribuirse a la interacción de especies  $\text{Au}^0\text{-Ni}^0$  generadas después de la activación y que permite tanto la adsorción de

CO como la adsorción y activación del oxígeno presente en la mezcla de reacción lo que facilita que se lleve a cabo la formación de CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, en la reacción de oxidación de propeno, el catalizador bimetalico Au-Ni/TiO<sub>2</sub> no presentó una mejora con respecto a los catalizadores bimetalicos, lo que indica que el Ni no favorece al sistema Au/TiO<sub>2</sub> en dicha reacción.

Por último en la reacción de hidrogenación de 1,3-butadieno, en la que los catalizadores fueron activados en hidrógeno a 400 °C, la optimización de los catalizadores Au-Ni/TiO<sub>2</sub> muestra que bajas cantidades de los metales (1% de Au y pequeñas cantidades de Ni) permite modular la alta capacidad de hidrogenación del Ni con la alta selectividad del Au a 1-buteno, que es el producto deseado en esta reacción; es decir, se obtuvieron catalizadores bimetalicos Au-Ni/TiO<sub>2</sub> de gran interés en reacciones de hidrogenación selectiva.

## **Perspectivas**

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores bimetálicos Ir-Au preparados fueron altamente hidrogenantes, sin embargo, en un trabajo futuro sería interesante disminuir y optimizar la cantidad de los metales en los catalizadores, con el fin de obtener catalizadores con una gran actividad catalítica y al mismo tiempo con una alta selectividad en reacciones de hidrogenación selectiva como en la de 1,3-butadieno.

Por otro lado, ya que se obtuvieron resultados muy interesantes con los catalizadores bimetálicos Ir-Au en la reacción de oxidación de propeno, estos catalizadores podrían probarse en reacciones de oxidación de otro tipo compuestos orgánicos volátiles como metanol, propanol, tolueno, benceno, etc.

En cuanto al sistema Au-Ni, se optimizaron catalizadores bimetálicos catalíticamente activos y selectivos en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno, por lo que podrían ser probados en otras reacciones de hidrogenación parcial como la hidrogenación de acetileno a etileno, la hidrogenación selectiva de crotonaldehído a alcohol crofílico, etc.

## 7. Bibliografía

- [1] G.J. Hutchings, M. Haruta, *Appl. Catal. A Gen.* 2 (2005) 295.
- [2] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* (1987) 405.
- [3] M. Haruta, *CATTECH* 6 (2002) 221.
- [4] C.K. Costello, M.C. Kung, H.-S. Oh, K.H. Kung, *Appl. Catal. A Gen.* 232 (2002) 159.
- [5] M. Daté, M. Haruta, *J. Catal.* 201 (2001) 221.
- [6] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Urgen Behm, *J. Catal.* 197 (2001) 113.
- [7] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227.
- [8] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (1989) 301.
- [9] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357.
- [10] K. Blick, T. Mitrelias, J. Hargreaves, *Catal. Letters* 50 (1998) 211.
- [11] A.C. Gluhoi, S.D. Lin, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* 90 (2004) 175.
- [12] D. Syomin, B.E. Koel, *Surf. Sci.* 498 (2002) 61.
- [13] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Appl. Catal. B Environ.* 28 (2000) 245.
- [14] S. Scire, S. Minicò, C. Crisafulli, S. Galvagno, *Catal. Commun.* 2 (2001) 229.
- [15] L. Delannoy, K. Fajerweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, C. Méthivier, C. Louis, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 117.
- [16] M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, R.M. Torres Sanchez, *Catal. Today* 29 (1996) 443.
- [17] S. Naito, M. Tanimoto, *J. Am. Chem. Soc. Faraday Trans I* 84 (1998) 4115.
- [18] S. Naito, M. Tanimoto, *Chem. Commun.* (1988) 832.

- [19] P.A. Sermon, G.C. Bond, P.B. Wells, *J. Am. Chem. Soc. Faraday Trans I* 75 (1979) 385.
- [20] D.V. Sokol'skii, A. Ualikhanova, *Russ. J. Phys. Chem.* 56 (1982) 1181.
- [21] R.P. Chambers, M. Boudart, *J. Catal.* 5 (1996) 517.
- [22] J. Erkelens, C. Kemball, A.K. Galwey, *Trans. Faraday. Soc.* 59 (1963) 1181.
- [23] C.T.H. Stoddart, C. Kemball, *J. Colloid Interface Sci.* 11 (1956) 532.
- [24] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- [25] J. Jia, K. Haraki, J.N. Kondo, K. Domen, T. K., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11153.
- [26] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Catal. Today* 74 (2002) 265.
- [27] A.Q. Wang, C.M. Chang, C.Y. Mou, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18860.
- [28] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15210.
- [29] M. Haruta, *Chem. Rec.* 3 (2003) 75.
- [30] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. Noskov, *Catal. Letters* 64 (2000) 101.
- [31] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, first ed., Imperial College Press, London, 2006.
- [32] M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 427.
- [33] P. Konova, a. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Mol. Catal. A Chem.* 213 (2004) 235.
- [34] D. Andreeva, *Gold Bull.* 35 (2002) 82.
- [35] F. Yang, M.S. Chen, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 254.
- [36] D.E. Starr, S.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund, *Top. Catal* 36 (2005) 33.
- [37] M.C. Raphulu, J. McPherson, E. Van-der-Lingen, J.A. Anderson, M.S. Scurrill, *Gold Bull.* 2 43 (2010) 334.
- [38] Y. Hao, M. Milhaylov, E. Ivanova, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, B.C. Gates, *J. Catal.* 261 (2009) 137.

- [39] Z. Zheng, J. Teo, X. Chen, H. Liu, Y. Yuan, R.R. Waclawik, Z. Zhong, H. Zhu, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 1202.
- [40] 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.
- [41] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634.
- [42] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A Gen.* 291 (2005) 62.
- [43] X. Bokhimi, R. Zanella, C. Angeles-Chavez, *J. Phys. Chem. C* (2010) 14101.
- [44] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12463.
- [45] R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, V.A. Basiuk, *J. Phys. Chem. B* (2006) 8559.
- [46] W.H.R. Shaw, J.J. Bordeaux, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4729.
- [47] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* 54 (1999) 381.
- [48] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Letters* 56 (1998) 195.
- [49] G.C. Bond, *Gold Bull.* 34 (2001) 117.
- [50] A.T. Bell, *Science* 299 (2003) 1688.
- [51] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175.
- [52] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647.
- [53] M.C. Raphulu, J. McPherson, G. Patrick, T. Ntho, L. Mokoena, J. Moma, E. Van-der-Lingen, *Gold Bull.* 42 (2009) 328.
- [54] M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2129.
- [55] M. Haruta, *Faraday Discuss* 152 (2011) 11.
- [56] A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella, *J. Catal.* 281 (2011) 40.

- [57] A. Sandoval, L. Delannoy, C. Methivier, C. Louis, R. Zanella, *Appl. Catal. A Gen.* (2015).
- [58] A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella, *Appl. Catal. B. Environ.* 140-141 (2013) 363.
- [59] M. Chen, D. Kumar, C.-W. Yi, D.W. Goodman, *Science* 310 (2005) 291.
- [60] C.-W. Yen, M.-L. Lin, A. Wang, S.-A. Chen, J.-M. Chen, C.-Y. Mou, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 17831.
- [61] C. Wang, H. Yin, R. Chan, S. Peng, S. Dai, S. Sun, *Chem. Mater.* 21 (2009) 433.
- [62] Y. Iizuka, T. Miyamae, M. Okumura, M. Daté, M. Haruta, *J. Catal.* 262 (2009) 280.
- [63] J.-P. Chou, W.W. Pai, C.-C. Kuo, J.D. Lee, C.H. Lin, C.-M. Wei, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 13151.
- [64] X. Liu, A. Wang, X. Yang, T. Zhang, C.-Y. Mou, D.-S. Su, *Chem. Mater.* 21 (2008) 410.
- [65] C. Wang, H. Yin, S. Dai, S. Sun, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3277.
- [66] S. Rojluetchaai, S. Chavadej, J. Schwank, V. Meeyoo, *Catal. Commun.* 8 (2007).
- [67] H. Zhang, J. Okuni, N. Toshima, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 131.
- [68] S. Tokonami, N. Morita, N. Takasaki, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10336.
- [69] Z. Liu, L. Huang, L. Zhang, H. Ma, Y. Ding, *Electrochim Acta* 54 (2009) 7286.
- [70] M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, H. Kusuda, A. Kubo, Y. Kueahara, *J Electroanal Chem* 590 (2006) 37.
- [71] K.N. Kim, J. Lee, D.H. Kim, J.-S. Yoo, H.J. Kwon, *Bioorganic Med. Chem Lett* 15 (2005) 77.
- [72] S. Ajaikumar, J. Ahlqvist, W. Larsson, A. Shchukarev, A.R. Leino, K. Kordas, *Appl. Catal. A* 392 (2011) 11.
- [73] H.-L. Jiang, T. Umegaki, T. Akita, X.-B. Zhang, M. Haruta, Q. Xu, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 3132.

- [74] M.A. Keane, S. Gómez-Quero, F. Cárdenas-Lizana, W. Shen, *Chem Cat Chem* 1 (2009) 270.
- [75] G. Yuan, C. Louis, L. Delannoy, M. Keane, *J. Catal.* 247 (2007) 256.
- [76] X. Liu, A. Wang, X. Wang, C.-Y. Mou, *Chem. Commun.* (2008) 3187.
- [77] F.-W. Chang, T.-C. Ou, L.S. Roselin, W.-S. Chen, S.-C. Lai, H.-M. Wu, *J Mol Catal A* 313 (2009) 55.
- [78] A. Venugopal, J. Aluha, M.S. Scurrrell, *Catal. Letters* 90 (2003) 1.
- [79] R.J. Chimentao, F. Medina, J.L.G. Fierro, J. Llorca, J. Sueiras, Y. Cesteros, *J. Mol. Catal. A* 274 (2007) 159.
- [80] J. Llorca, M. Domínguez, C. Ledesma, R.J. Chimentao, F. Medina, J. Sueiras, *J. Catal.* 258 (2008) 187.
- [81] C. Della Pina, E. Falleta, M. Rossi, *J. Catal.* 260 (2008) 384.
- [82] F.-W. Chang, L.S. Roselin, T.-C. Ou, *Appl. Catal. A* 334 (2008) 147.
- [83] A. Gómez-Cortez, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. C* (2009) 9710.
- [84] Z.P. Liu, S.J. Jenkins, D.A. King, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 156102.
- [85] R.J. Chimentao, G.P. Valenca, F. Medina, J. Pérez-Ramírez, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5888.
- [86] S. Zhou, H. Yin, V. Schwartz, Z. Wu, D. Mullins, B. Eichhorn, S.H. Overbury, S. Dai, *Chemphyschem* 9 (2008) 2475.
- [87] A. Wang, X.L. Liu, C.-Y. Mou, T. Zhang, *J. Catal.* 308 (2013) 258.
- [88] R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston, *Chem. Rev.* 108 (2008) 845.
- [89] F. Besenbacher, B.S. Chorkendorff, B. Clausen, B. Hammer, A.M. Molenbroek, J.K. Nørskov, I. Stensgaard, *Science* (80-. ). 279 (1998) 1913.
- [90] M. Okumura, N. Masuyama, E. Konishi, S. Ichikawa, T. Akita, *J. Catal.* 208 (2002) 485.
- [91] A. Berko, F. Solymosi, *Surf. Sci.* 411 (2010).
- [92] R. Burch, *Catal. Today* 35 (1997) 27.

- [93] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Electron Microsc.* (Tokyo). 52 (2003) 119.
- [94] H. Hasen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New York, 1958.
- [95] *Bull. Alloy Phase Diagr.* 4 (1984) 381.
- [96] J. Knudsen, L.R. Merte, G. Peng, R.T. Vang, A. Resta, E. Laegsgaard, J.N. Andersen, M. Mavrikakis, F. Besenbacher, *ACS Nano* 4 (2010) 4380.
- [97] A. Ranjbar, M. Rezaei, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 6356.
- [98] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B Environ.* 27 (2000) 179.
- [99] J.-C. Chen, G.-C. Fang, S.-S. Shi, *Int. J. Environ. Pollut.* 37 (2009) 86.
- [100] R. Prasad, P. Singh, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 54 (2012) 224.
- [101] W.A. Bone, G.W. Andrew, *Proc. R. Soc. Lond. A* 109 (1925) 459.
- [102] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Appl. Catal. B Environ.* 28 (2000) 245.
- [103] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A* 234 (2002) 65.
- [104] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Appl. Catal. B Environ.* 40 (2003) 43.
- [105] S.T. Qi, B.A. Cheney, R.Y. Zheng, W.W. Lonergan, W.T. Yu, J.G.G. Chen, *Appl. Catal. A Chem* 393 (2011) 44.
- [106] K. Pattamakomsan, E. Ehret, F. Morfin, P. Gelin, Y. Jugnet, S. Prakash, J.C. Bertolini, J. Panpranot, *F.J.C.S. Aires, Catal. Today* 164 (2011) 28.
- [107] A. Primo, P. Concepcion, A. Corma, *Chem. Commun.* 47 (2011) 3613.
- [108] J. Fu, X.Y. Lu, P.E. Savage, *ChemSusChem* 4 (2011) 481.
- [109] A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7896.
- [110] M.C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Rev.* 97 (1997) 511.
- [111] C.F. Shaw, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2589.

- [112] M.C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293.
- [113] B.K. Min, C.M. Friend, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2709.
- [114] A.S.K. Hashmi, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3180.
- [115] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.* 223 (2004) 328.
- [116] Y. Zhang, X. Cui, F. Shi, Y. Deng, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2467.
- [117] G.C. Bond, P.A. Sermon, *Gold Bull.* 6 (1973) 102.
- [118] G.C. Bond, P.A. Sermon, G. Webb, D.A. Buchanan, P.B. Wells, *J. Am. Chem. Soc., Chem Commun.* (1973) 444.
- [119] A.C. Krauth, G.H. Bernstein, E.E. Wolf, *Catal. Letters* 45 (1997) 177.
- [120] D.A. Buchanan, G. Webb, *J. Am. Chem. Soc. Faraday Trans I* 71 (1975) 134.
- [121] A. Hugon, L. Delannoy, C. Louis, *Gold Bull.* 41 (2008) 127.
- [122] M.L. Derrien, *Stud. Surf, Sci. Catal* 27 (1986) 613.
- [123] L. Piccolo, A. Piednoir, J.C. Bertolini, *J.C.Surf.Sci.* 592 (2005) 169.
- [124] A. Hugon, L. Delannoy, J.-M. Krafft, C. Louis, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10823.
- [125] X. Zhang, H. Shi, B.Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7132.
- [126] X. Zhang, H. Shi, B.Q. Xu, *Catal. Today* 122 (2007) 330.
- [127] X. Zhang, H. Shi, B.Q. Xu, *J. Catal.* 279 (2011) 75.
- [128] Z.P. Liu, C.M. Wang, K.N. Fan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 6865.
- [129] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* (2002) 7634.
- [130] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* 107-108 (2005) 768.
- [131] M.J. Yacaman, J.R. Gasga, *Microscopía Electrónica, Una Visión Del Microcosmos*, 1a ed., Fondo de Cultura Económica, 1998.
- [132] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 62.

- [133] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J.L. Blin, L. Gigot, B.L. Su, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 25.
- [134] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J.M. Saniger, *J. Mol. Catal. A* 278 (2007) 200.
- [135] A. Gómez-Cortés, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 9710.
- [136] P. Reyes, D. Salinas, P. Campos, M. Oportus, J. Murcia, H. Rojas, G. Borda, J.L.G. Fierro, *Quim. Nov.* 33 (2010) 777.
- [137] J.A. Reyes-Esqueda, A. Bautista-Salvador, R. Zanella, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 3843.
- [138] O.G. Morales-Saavedra, R. Zanella, *Mater. Chem. Physiscs* 124 (2010) 816.
- [139] S. Kundu, H. Liang, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 597.
- [140] H. Baida, P. Diao, *Rare Met.* 31 (2012) 523.
- [141] Y. Lee, D. Kim, S. Shin, S. Oh, *Mater. Chem. Physiscs* 100 (2006) 85.
- [142] J. Sun, S. Fujita, F. Zhao, M. Hasegawa, M. Arai, *J. Catal.* 230 (2005) 398.
- [143] A.C. Gluhoi, X. Tang, P. Marginean, B.E. Nieuwenhuys, *Top. Catal* 39 (2006) 1.
- [144] M. Mihaylov, H. Knözinger, K. Hadjiivanov, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem.* 79 (2007) 795.
- [145] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 21273.
- [146] F. Bocuzzi, A. Chiorino, T. Tabakova, *J. Catal.* 185 (1999) 176.
- [147] E. Roze, E. Gravejat, E. Quinet, J.L. Rpusset, D. Bianchi, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1037.
- [148] F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Mazoli, *Surf. Sci.* 454/456 (2000) 942.
- [149] M. Daté, H. Imai, S. Tsubota, M. Haruta, *Catal. Today* 122 (2007) 222.
- [150] F. Solymosi, J. Rasko, *J. Catal.* 62 (1980) 253.
- [151] F. Solymosi, E. Novak, A. Molnar, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7250.

- [152] Y.M. López-De Jesús, A. Vicente, G. Lafaye, P. Marecot, C.T. Williams, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 13837.
- [153] C.R. Guerra, J.H. Schulman, Surf. Sci. 7 (1967) 229.
- [154] I. Bukhardt, D. Gutschick, H. Landmesser, H. Miessner, in: E. P.A. Jacobs (Ed.), Zeolite Chem. Catal., Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 215.
- [155] P. Gelin, A. Auroux, Y. Ben Tarit, P. Gravelle, Appl. Catal. 46 (1989) 227.
- [156] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, Adv. Catal. 47 (2002) 307.
- [157] N.E. Kolli, L. Delannoy, C. Louis, J. Catal. 297 (2013) 79.
- [158] P. Chen, J.-Q. Lu, G.-Q. Xie, G.-S. Hu, L. Zhu, L.-F. Luo, W.-X. Huang, M.-F. Luo, Appl. Catal. A 433-434 (2012) 236.
- [159] P. Reyes, H. Rojas, J.L.G. Fierro, J. Mol. Catal. A 203 (2003) 203.
- [160] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, Appl. Catal. A 234 (2002) 65.
- [161] L. Delannoy, K. Fajerweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, C. Méthivier, C. Louis, Appl. Catal. B. Environ. 94 (2010) 117.
- [162] P. Lakshmanan, L. Delannoy, V. Richard, C. Méthivier, C. Potvin, C. Louis, Appl. Catal. B. Environ. 96 (2010) 117.
- [163] L. Ilieva, G. Pantaleo, J.W. Sobczak, I. Ivanov, A.M. Venezia, D. Andreeva, Appl. Catal. B. Environ. 76 (2007).
- [164] A. Yoshida, Y. Mori, T. Ikeda, K. Azemoto, S. Naito, Catal. Today 203 (2013) 153.
- [165] J. France, P.J. Hollins, J. Electron Microsc. (Tokyo). 64 (1993) 251.
- [166] F. Gao, Y.L. Wang, D.W. Goodman, J. Am. Chem. Soc. Phenom. 131 (2009) 5734.
- [167] X. Bokhimi, R. Zanella, C. Angeles-Chavez, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 14101.
- [168] G. Yuan, C. Louis, L. Delannoy, M. Keane, J. Catal. 247 (2007) 256.
- [169] K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariai, K.-I. Aika, J. Catal. 232 (2005) 268.

- [170] G. Garbarino, S. Campodonico, A. Romero Perez, M.M. Carnasciali, P. Riani, E. Finicchio, G. Busca, *Appl. Catal. A* 452 (2013) 163.
- [171] G. Garbarino, E. Finicchio, A. Lagazzo, I. Valsamakis, P. Riani, V. Sanchez Escribano, G. Busca, *Appl. Catal. B. Environ.* 147 (2014) 813.
- [172] Y. Segura, N. López, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* 247 (2007) 383.

# **Anexos**



Cite this: DOI: 10.1039/c5cp00590f

# Synergistic effects of Ir–Au/TiO<sub>2</sub> catalysts in the total oxidation of propene: influence of the activation conditions†

 Antonio Aguilar-Tapia,<sup>a</sup> Rodolfo Zanella,<sup>\*a</sup> Christophe Calers,<sup>bc</sup> Catherine Louis<sup>bc</sup>  
and Laurent Delannoy<sup>bc</sup>

Iridium was added to the Au/TiO<sub>2</sub> system to try to enhance its catalytic activity in the reaction of propene oxidation, performed under conditions close to those used in the studies of decomposition of volatile organic compounds (1200 ppm propene and 9 vol% O<sub>2</sub> in He). Titania supported Ir–Au (Ir/Au = 1) was prepared by sequential deposition–precipitation with urea (DPU) of Ir then Au. The effect of the activation conditions (hydrogen or air at 400 °C) was investigated. The study of the activation conditions of Ir–Au/TiO<sub>2</sub> showed that activation under hydrogen at 400 °C generated a catalyst more active than the monometallic ones, while Ir–Au/TiO<sub>2</sub> activated in air remained as poorly active as Au/TiO<sub>2</sub>. TEM characterization showed the formation of metallic particles of similar size (2–3 nm) in both monometallic Au/TiO<sub>2</sub> and bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub>. Characterization especially by DRIFTS using CO as a probe molecule suggests the presence of Ir–Au interaction, IrO<sub>2</sub>–Au<sup>0</sup> interaction when the sample is calcined and Ir<sup>0</sup>–Au<sup>0</sup> bimetallic particles when it is reduced. XPS and TPR characterization techniques showed that gold hinders to some extent the reoxidation of iridium in the reduced bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub> catalyst. The enhanced catalytic activity of the reduced bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub> catalyst is attributed to a surface Ir<sup>0</sup>–Au<sup>0</sup> synergism.

Received 30th January 2015,  
Accepted 9th March 2015

DOI: 10.1039/c5cp00590f

www.rsc.org/pccp

## 1. Introduction

Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOC) has been widely studied over nano-sized gold particles supported on a wide variety of metal oxides, such as CeO<sub>2</sub>, FeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and tested with different molecules like toluene, benzene, *n*-hexane, propane, propene, methanol highly diluted in air or oxygen.<sup>1–7</sup>

In a previous work, Delannoy *et al.*<sup>8</sup> studied the effect of the support on gold catalysts in the reaction of propene oxidation; they showed that Au supported on CeO<sub>2</sub> was a very active catalyst, as CeO<sub>2</sub> brings its properties of lattice oxygen mobility and oxygen storage capacity, whereas Au supported on TiO<sub>2</sub> had a lower activity.

It has been shown previously that the addition of an iridium component (Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to the Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst enhanced the catalytic activity of the gold catalyst activated by calcination, for the decomposition of dioxins at temperatures below 473 K.<sup>9</sup> To determine the structure of the catalyst, the authors studied by HRTEM a model catalyst obtained by simultaneous deposition of gold and iridium on a rutile single crystal.<sup>10</sup> The HRTEM images revealed that the gold particles were deposited on the top of IrO<sub>2</sub> pillars that were in direct contact with the support. The authors claimed that the crystalline IrO<sub>2</sub> pillars resulted for the calcination of the Au–Ir complex formed during co-deposition. Density functional theory calculations performed by Liu *et al.*<sup>11</sup> with the Au/IrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> system showed that the presence of iridium oxide favored the formation of an Au/IrO<sub>2</sub> interface with respect to that of Au/TiO<sub>2</sub>, which was found to be more active in CO oxidation and to hinder the sintering of gold particles during the reaction.

More recently Gómez-Cortés *et al.*<sup>12</sup> showed that the sequential deposition–precipitation of iridium first on TiO<sub>2</sub> followed by calcination under air, then the deposition of Au is a better method than co-deposition–precipitation, and that activation under H<sub>2</sub> generates a more active Au–Ir/TiO<sub>2</sub> catalyst in CO oxidation than calcination. Rietveld refinement and micro EDS characterization<sup>13</sup> showed that the metal particles in reduced Au–Ir/TiO<sub>2</sub> were mostly bimetallic Au–Ir despite the fact that

<sup>a</sup> Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México D. F., Mexico A. P. 70-186.  
E-mail: rodolfo.zanella@ccadet.unam.mx

<sup>b</sup> Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, 4 Place Jussieu, F-75005, Paris, France

<sup>c</sup> CNRS, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, 4 Place Jussieu, F-75005, Paris, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. S1: Evolution of conversion of propene as a function of time on stream of the reaction mixture over monometallic Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> and bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub> samples activated at 400 °C under H<sub>2</sub>. See DOI: 10.1039/c5cp00590f

gold and iridium are practically immiscible in the bulk,<sup>14</sup> with also the presence of both monometallic Au and Ir particles, and that the bimetallic particles were responsible for the higher stability and catalytic activity in the oxidation of CO compared to Au/TiO<sub>2</sub>.

Based on all these previous studies, we decided to investigate the effect of iridium addition to the Au/TiO<sub>2</sub> system in the reaction of propene oxidation, for which the titania supported gold catalyst has only a poor activity. The reaction was performed under conditions of low concentration of propene and large excess of oxygen, so as to mimic the conditions of catalytic decomposition of a volatile organic compound of hydrocarbon-type. The influence of the activation conditions was also investigated, since depending on the kind of thermal pretreatment, under air (calcination) or H<sub>2</sub> (reduction), different species could be expected, and have an influence on the catalytic properties. Actually, in the case of the monometallic catalysts, it is known that the supported gold precursor thermally decomposes in air to form Au<sup>0</sup>,<sup>15</sup> hence Au<sup>0</sup> is expected after reduction or calcination. For supported Ir, activation under air leads to IrO<sub>2</sub><sup>12,16,17</sup> species while a reduction under H<sub>2</sub> to Ir<sup>0</sup>.

## 2. Experimental

### 2.1 Catalyst preparation

Titania Evonik P25 was used as a support (45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, non-porous, 70% anatase, 30% rutile, purity > 99.5%). Commercial HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O and IrCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, both from Aldrich, were used as gold and iridium precursors. Before preparation, TiO<sub>2</sub> was dried in air at 100 °C for at least 24 h.

**2.1.1 Preparation of monometallic samples.** The preparation of the 3 wt% Au/TiO<sub>2</sub> or Ir/TiO<sub>2</sub> sample was performed by deposition–precipitation with urea (DPU) in the absence of light, following a previously reported procedure.<sup>18–20</sup> Briefly, the gold precursor, HAuCl<sub>4</sub> (4.2 × 10<sup>-3</sup> M), or the iridium precursor, IrCl<sub>4</sub> (4.2 × 10<sup>-3</sup> M), and urea (0.42 M) were dissolved in 50 mL of distilled water. 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.

After deposition–precipitation, the samples were 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.<sup>20</sup> These conditions should allow to reach Au and Ir loadings of 3 wt%, *i.e.*, the equivalent of 0.4 at% for both elements. Note that the molecular masses of Ir (192.22 g mol<sup>-1</sup>) and Au (196.96 g mol<sup>-1</sup>) are almost the same.

**2.1.2 Preparation of bimetallic samples.** A sequential deposition method was used to prepare the bimetallic catalyst Ir–Au (3–3 wt%). Iridium was first deposited on TiO<sub>2</sub> by deposition–precipitation with urea as described above. After drying at 80 °C for 2 h, the Ir/TiO<sub>2</sub> sample was calcined in air at 500 °C for 2 h at a heating rate of 2 °C min<sup>-1</sup>, before gold was deposited by deposition–precipitation. The same procedure of washing and drying as above was applied.

### 2.2 Catalytic activity

The reaction of propene oxidation was carried out in a micro-reactor in pyrex. It is important to note that since the atomic mass of Ir and Au is almost the same, there are twice as much of metal atoms in the bimetallic than the monometallic catalysts (Table 1). As a consequence, a mass of 150 mg was employed for the monometallic supported Au and Ir catalysts while the mass of the bimetallic Ir–Au catalyst used was only 75 mg to which 75 mg of TiO<sub>2</sub> was added to ensure a constant number of metal atoms in the catalytic bed and the same space velocity as for the monometallic catalysts.

The catalysts were activated *in situ* under extra dry synthetic air (calcination) or ultra-high purity H<sub>2</sub> (reduction) (100 mL min<sup>-1</sup>) from RT to 400 °C (2 °C min<sup>-1</sup>) with a 2 h plateau at the final temperature, this temperature arises from a series of tests performed with the bimetallic sample activated under H<sub>2</sub> at different temperatures, which showed that activation at 400 °C resulted in the most active catalysts for this reaction (results not shown). The catalysts were cooled down to RT under the same gas, and the reaction mixture consisting of 1200 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and 9 vol% O<sub>2</sub> in He was introduced at a flow rate of 150 mL min<sup>-1</sup> which corresponds to a GHSV = 7800 h<sup>-1</sup>. The reaction temperature was increased stepwise from room temperature to the temperature corresponding to 100% of conversion (*i.e.* up to a maximum of 325 °C) at a heating rate of 1 °C min<sup>-1</sup>. The heating rate was intentionally slow to perform the test at the quasi-steady state. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> consumption and CO<sub>2</sub> production were monitored using a Varian Micro GC QUAD CP4900 equipped with two analysis channels (Molsieve 5A for O<sub>2</sub> and CO detection and Poraplot Q for CO<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> detection).

### 2.3 Characterization techniques

Chemical analysis of Au and Ir in the samples to determine the actual loadings was performed by X-ray fluorescence (XRF) using a spectrometer XEPOS HE (AMETEK). The Au and Ir weight loadings were expressed in grams of each metal per gram of the sample.

Table 1 Theoretical and experimental Au and Ir loadings in the studied catalysts

Catalyst	Metal loading, wt%		Nominal Au loading	Experimental Au loading	Experimental Au/Ir atomic ratio
	Nominal Ir loading	Experimental Ir loading			
Au/TiO <sub>2</sub>	—	—	3	3	—
Ir/TiO <sub>2</sub>	3	2.9	—	—	—
Ir–Au/TiO <sub>2</sub>	4.2	2.7	3	2.8	1 : 1

After *ex situ* thermal treatment under the same conditions as for the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidation reaction, the samples were examined by transmission electron microscopy in a Jeol-2010 FasTem analytical microscope equipped with a Z-contrast annular detector. The average size of particles and the histograms of particles sizes were established from the measurement of 800 to 1000 particles. The size limit for the detection of the metal particles on TiO<sub>2</sub> was about 0.6 nm. The average particle diameter  $d_s$  was calculated with 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:  $\sigma = \left[ \sum (d_i - d_s)^2 / \sum n_i \right]^{1/2}$ .

Diffuse reflectance UV-Visible spectra of the catalysts were obtained using a CARY5000 spectrophotometer equipped with a Praying Mantis and a high temperature reaction chamber (Harrick).

The spectra were recorded from 300 to 800 nm during thermal treatment under hydrogen. In each experiment, approximately 25 mg of the dried sample was packed in the sample holder and pretreated *in situ* under hydrogen flow (30 mL min<sup>-1</sup> and 2 °C min<sup>-1</sup>) up to 400 °C, followed by a 30 min-plateau. A spectrum of Teflon (from Aldrich) was used as reference.

The hydrogen temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) study of the dried catalysts was performed in a Micromeritics-Autochem 2910 unit under a flow of the 5% H<sub>2</sub>-Ar gas mixture (25 mL min<sup>-1</sup>) and at a heating rate of 7.5 °C min<sup>-1</sup>, from room temperature to 900 °C. H<sub>2</sub>O produced during the reduction process was trapped before the TCD detector.

XPS spectra were collected on an Omicron (ESCA+) X-ray photoelectron spectrometer, using an Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) X-ray source powered at 14 kV and 20mA. After collection, the binding energies were calibrated with respect to the C-C/C-H components of the C 1s peak (binding energy = 284.8 eV). Spectral processing was carried out using the Casa XPS software package.

CO adsorption was followed by DRIFT spectroscopy to characterize the metallic surface. The experiments were carried out in a Nicolet 670FT-IR spectrophotometer equipped with a Praying Mantis and a low/high temperature reaction chamber by Harrick. In each experiment, approximately 40 mg of the dried sample was packed in the sample holder and pretreated *in situ* in hydrogen or air flow (40 mL min<sup>-1</sup>, a heating rate of 2 °C min<sup>-1</sup>) up to 400 °C followed by a plateau for 1 h. After thermal treatment, the sample was cooled down to room temperature (RT) under the same gas flow and then purged with N<sub>2</sub> before the introduction of 5% CO in N<sub>2</sub> (40 mL min<sup>-1</sup>). A spectrum recorded under N<sub>2</sub> was used as reference and then a spectrum was recorded after 5 min under CO flow.

## 3. Results

### 3.1 Elemental analysis

Let us remind that the nominal metal loadings of the monometallic catalysts were 3 wt% for Au and Ir, which corresponds to 0.4 at% for both samples. Table 1 compares the nominal and

the measured gold and iridium loadings in wt% and the Au/Ir atomic ratio for the Ir-Au sample. As expected from former studies on gold catalysts,<sup>18,21,22</sup> the experimental gold loadings are very close to the theoretical value (3 wt%) whether the catalyst is mono or bimetallic. In the case of Ir/TiO<sub>2</sub>, almost all the iridium was deposited on TiO<sub>2</sub> (2.9 wt%), which confirms that Ir can be deposited by the method of deposition-precipitation with urea.<sup>13,23</sup>

However the experimental Ir loading in the bimetallic sample was lower than the nominal loading, probably because of iridium leaching during Au deposition. As a consequence, we had to increase the nominal Ir loading to 4.2 wt% to obtain an Ir one close to 3 wt% and an Au : Ir atomic ratio close to 1 (Table 1).

### 3.2 Size of the nanoparticles after activation

Fig. 1 shows typical HAADF images of Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> and Ir-Au/TiO<sub>2</sub> activated at 400 °C under H<sub>2</sub> or air, and Table 2 reports the corresponding average metal particle sizes. The average particle sizes of the reduced samples were slightly smaller than those of the calcined ones. For Au/TiO<sub>2</sub> the average size was 2.1 nm after reduction and 3.2 nm after calcination; for the bimetallic Ir-Au/TiO<sub>2</sub> catalyst, the average size was 2.3 nm after reduction and 2.9 after calcination, for the Ir/TiO<sub>2</sub> catalyst the particles were smaller, 1.3 nm after reduction and 1.7 nm after calcination. It is worth noting that there is no big difference between the average particle size of the reduced Au/TiO<sub>2</sub> and Ir-Au/TiO<sub>2</sub> catalysts, but both are larger than the one of Ir/TiO<sub>2</sub>.

Note that the lattice parameters of gold and iridium are very similar, so it has not been possible to establish the bimetallic character of the particles in the Ir-Au/TiO<sub>2</sub> catalyst by HRTEM.

### 3.3 Reducibility of gold and iridium in as-prepared samples

**3.3.1 TPR characterization.** The reducibility of the as-prepared samples was studied by TPR. As a reference, the TPR profile of TiO<sub>2</sub> (Fig. 2A) does not show any appreciable peaks associated with the reduction of Ti species. The reduction profile of Au/TiO<sub>2</sub> (Fig. 2B) appears as a single peak between 100 and 170 °C with a maximum at 130 °C; this reduction peak has been assigned to the reduction of the Au<sup>III</sup> precursor formed during the DP urea process.<sup>24,25</sup> Three peaks are present in the TPR profile of Ir/TiO<sub>2</sub> calcined at 500 °C (Fig. 2C), at about 145, 180 and 300 °C. The weaker peaks at 145 and 180 °C can be assigned to the reduction of large iridium oxide particles, whereas the peak at 300 °C can be attributed to iridium oxide species with higher interaction with the support.<sup>23,26</sup> The TPR profile of Ir-Au/TiO<sub>2</sub> (Fig. 2D) shows a shift of all the reduction peaks towards higher temperature compared to the ones of the monometallic samples: the reduction of gold occurs now at 150 °C, and the reduction of iridium appears as a broad peak between 270 and 510 °C.

After TPR (up to 800 °C), the Ir/TiO<sub>2</sub> and Ir-Au/TiO<sub>2</sub> samples were exposed to air for one week under ambient conditions and subjected to a second TPR so as to detect a possible reoxidation of the metallic species.

A very small hydrogen consumption peak is observed between 70 and 140 °C for the Ir/TiO<sub>2</sub> sample (Fig. 2E),

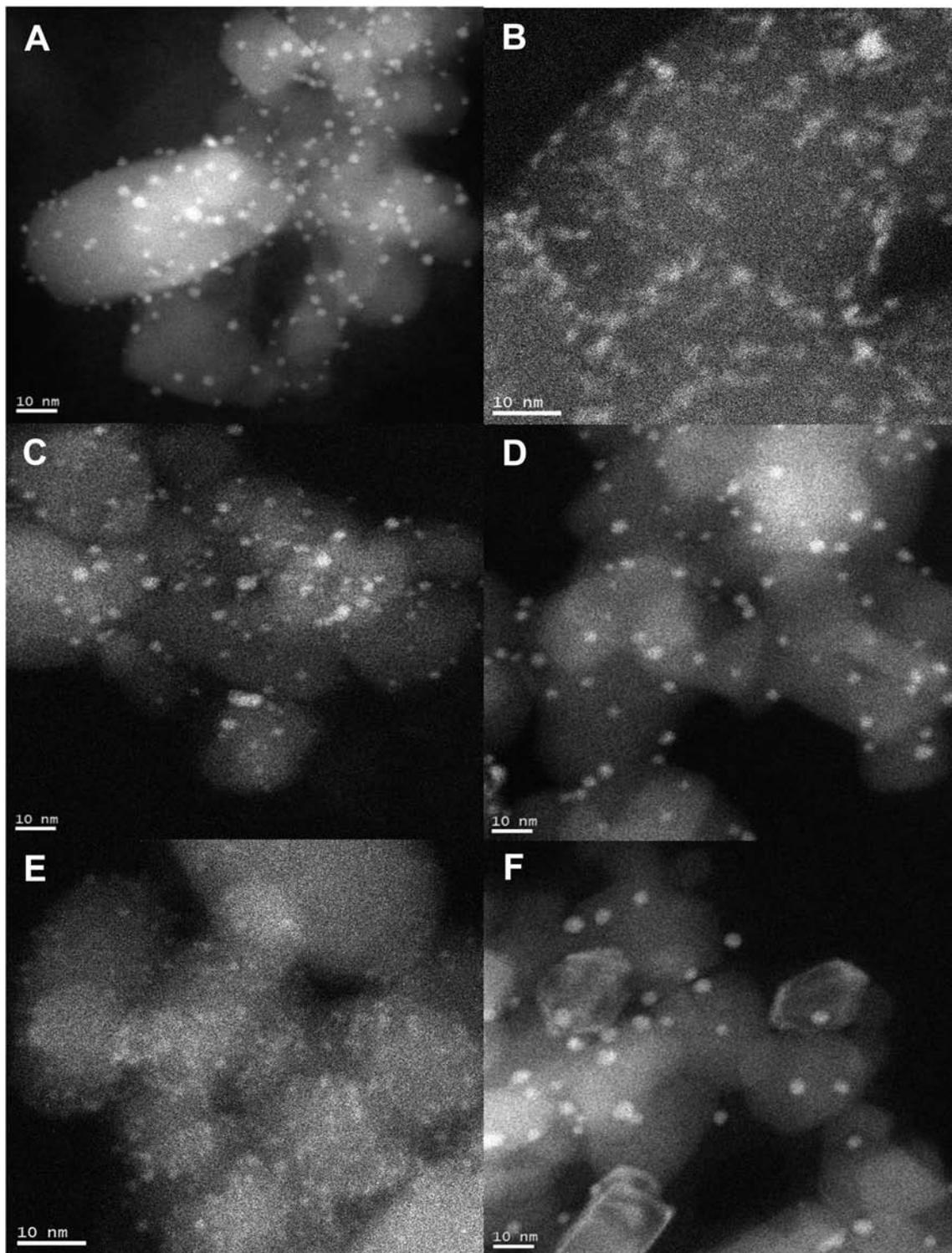


Fig. 1 HAADF images of Au/TiO<sub>2</sub> (A) reduced and (B) calcined, Ir/TiO<sub>2</sub> (C) reduced and (D) calcined and Ir–Au/TiO<sub>2</sub> (E) reduced and (F) calcined.

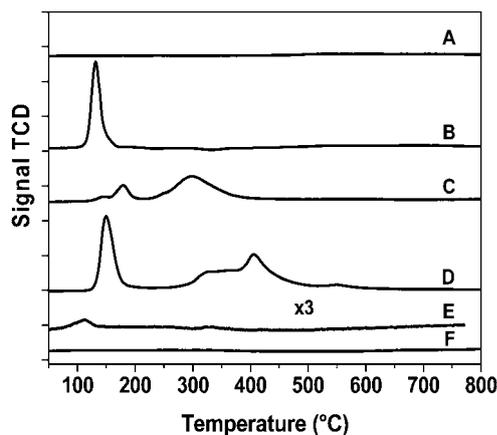
indicating surface reoxidation of iridium particles during air contact; this is not observed with the bimetallic Ir–Au sample (Fig. 2F).

**3.3.2 UV-Visible characterization.** The UV-Visible spectra of the as-prepared Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub>, and Ir–Au/TiO<sub>2</sub> samples were recorded during *in situ* reduction under hydrogen at increasing

temperature between RT and 400 °C (Fig. 3). The monometallic Au sample (Fig. 3A) develops a broad band between 400 and 800 nm that increases in intensity as reduction temperature increases. The band centered at ~542 nm is associated with the surface plasmon resonance (SPR) of metallic gold;<sup>27–29</sup> the color of the sample changed from yellow at RT to violet after

**Table 2** Average metal particle size determined by TEM in the catalysts activated in H<sub>2</sub> or air at 400 °C

Catalyst	Activated in hydrogen		Activated in air	
	Average particle size (nm)	Standard deviation (nm)	Average particle size (nm)	Standard deviation (nm)
Au/TiO <sub>2</sub>	2.1	0.68	3.6	1.19
IrAu/TiO <sub>2</sub>	2.3	0.68	2.9	1.04
Ir/TiO <sub>2</sub>	1.3	0.32	1.7	0.48



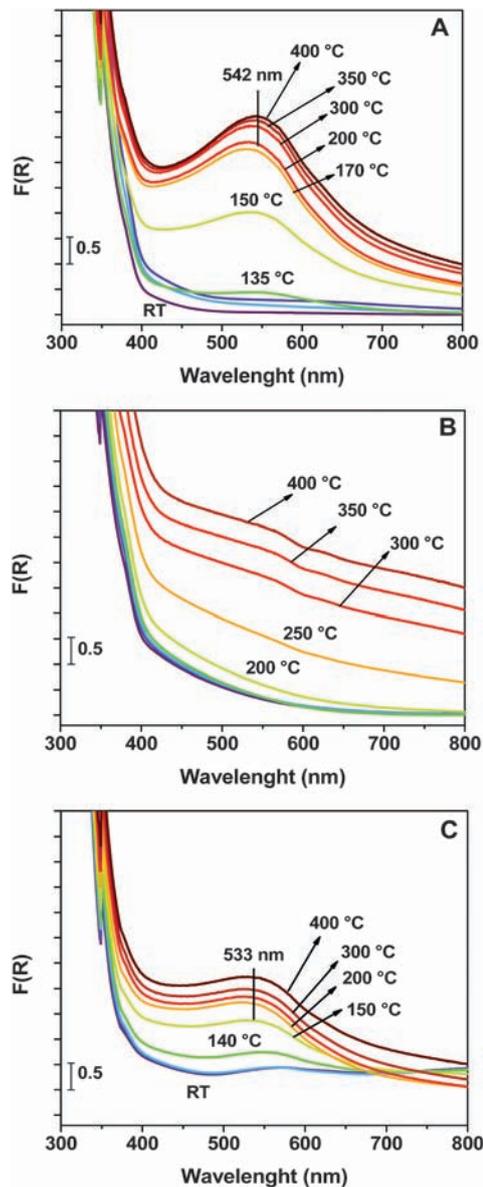
**Fig. 2** TPR profiles of (A) the TiO<sub>2</sub> support, (B) Au/TiO<sub>2</sub>, (C) Ir/TiO<sub>2</sub> calcined at 500 °C, (D) Ir–Au/TiO<sub>2</sub>, (E) Ir/TiO<sub>2</sub> exposed to air for one week after the TPR test and (F) Ir–Au/TiO<sub>2</sub> exposed to air for one week after the TPR test.

treatment above 135 °C, confirming the reduction of gold observed by TPR. In the case of the monometallic Ir/TiO<sub>2</sub> sample (Fig. 3B), there is an increase of the absorbance in the visible region that can be associated with the change of color of the sample from beige at RT to a dark grey, indicating the reduction of iridium during the treatment as already observed during Ir colloid preparation.<sup>30,31</sup> For the bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub> sample (Fig. 3C) the plasmon band of Au<sup>0</sup> is visible with a maximum at ~533 nm and its intensity increases with temperature while the color changes from strong dark grey at RT (due to the color of calcined Ir/TiO<sub>2</sub>, see Section 2.1.2) to violet above 150 °C, indicating the reduction of gold in the sample.

It is known that the plasmon band shape and position are dependent on particle size, shape and the surrounding environment.<sup>32–35</sup> Since the metal particles in Au/TiO<sub>2</sub> and Ir–Au/TiO<sub>2</sub> samples have almost the same size (Table 2), the shift in the position of the SPR band of the Ir–Au sample (Fig. 3C) and the attenuation of its intensity, compared to that of the Au sample, could be due to the presence of Ir and its interaction with gold in the particles.

### 3.4 Propene oxidation

**3.4.1 Influence of the activation treatment.** Fig. 4 reports the comparison of the propene conversion as a function of the reaction temperature of monometallic Au/TiO<sub>2</sub> and Ir/TiO<sub>2</sub> and bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub> activated at 400 °C under air (Fig. 4A) or H<sub>2</sub> (Fig. 4B).



**Fig. 3** UV-Visible spectra of samples reduced *in situ* under hydrogen at increasing temperatures for as-prepared (A) Au/TiO<sub>2</sub>, (B) Ir/TiO<sub>2</sub> and (C) Ir–Au/TiO<sub>2</sub> samples.

Let us remind that the total number of metal atoms in the catalytic bed was maintained constant by diluting the bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub> catalyst with bare TiO<sub>2</sub> (see Section 2.2) and the bare TiO<sub>2</sub> support does not show any activity between RT and 500 °C.<sup>8</sup> Note also that for all the catalysts and whatever the reaction temperature, the propene is fully converted into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O with no detectable trace of CO. Fig. 4A shows that all of the calcined samples are poorly active below 250 °C, and the bimetallic catalyst shows an activity with a T<sub>50%</sub> (temperature corresponding to 50% conversion of propene) of 285 °C, which is intermediate between T<sub>50%</sub> of the two monometallic catalysts (270 °C for Ir/TiO<sub>2</sub> and 295 °C for Au/TiO<sub>2</sub>).

In contrast, when the samples are activated under H<sub>2</sub> (Fig. 4B), the Ir/TiO<sub>2</sub> and Ir–Au/TiO<sub>2</sub> catalysts show a strong

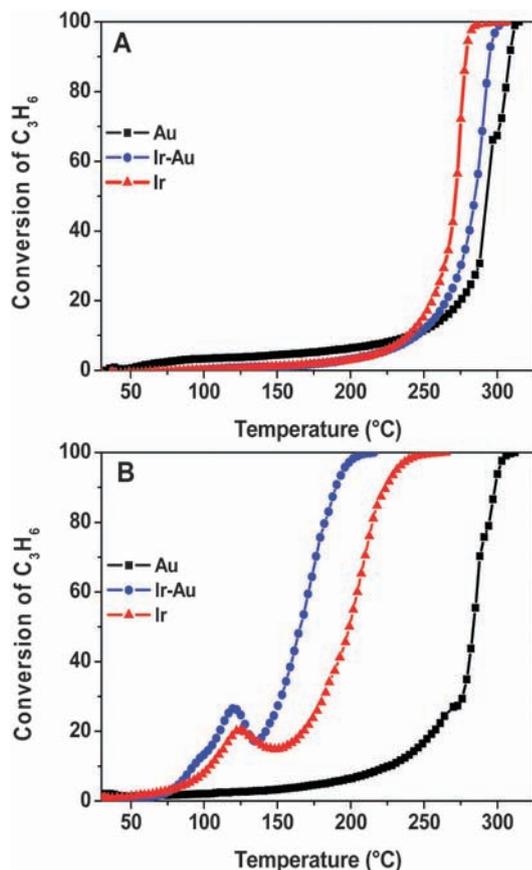


Fig. 4 Propene oxidation light-off curves of monometallic Au/TiO<sub>2</sub> (square) and Ir/TiO<sub>2</sub> (triangle) and bimetallic Au–Ir/TiO<sub>2</sub> (circle) catalysts activated at 400 °C (A) under air (B) under H<sub>2</sub>.

increase in catalytic activity compared to the calcined samples while the activity of gold remains almost unchanged ( $T_{50\%} = 285$  °C). Both Ir/TiO<sub>2</sub> and Ir–Au/TiO<sub>2</sub> start to be active below 100 °C with a hump of conversion (~20%) around 120 °C. Then Ir–Au/TiO<sub>2</sub> clearly exhibits a higher activity ( $T_{50\%} = 165$  °C) than monometallic Ir/TiO<sub>2</sub> ( $T_{50\%} = 200$  °C) and *a fortiori* than Au/TiO<sub>2</sub>, which means that the bimetallic Ir–Au sample shows a synergistic effect. Hence, the nature of the gas of activation is much more significant for monometallic Ir/TiO<sub>2</sub> and bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub> catalysts than for Au/TiO<sub>2</sub>, the thermal treatment under H<sub>2</sub> produces more active Ir-based catalysts in the reaction of propene oxidation, and the addition of Ir to the Au/TiO<sub>2</sub> catalyst enhances its activity provided that the catalyst is activated under H<sub>2</sub>.

In order to observe some possible changes in the catalytic behavior of the samples after a first run in propene oxidation, the Ir–Au/TiO<sub>2</sub> (Fig. 5A) and Ir/TiO<sub>2</sub> (Fig. 5B) catalysts were subjected to a second catalytic test (after cooling down to RT under the reaction mixture). These experiments show that in the second reaction run, the hump of activity at temperature below 150 °C has disappeared and that the catalyst shows a slight decrease in activity at temperature above 150 °C, which is more pronounced for the monometallic Ir/TiO<sub>2</sub> catalyst.

The samples activated under hydrogen were subjected to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> stream for 24 h in order to determine their stability

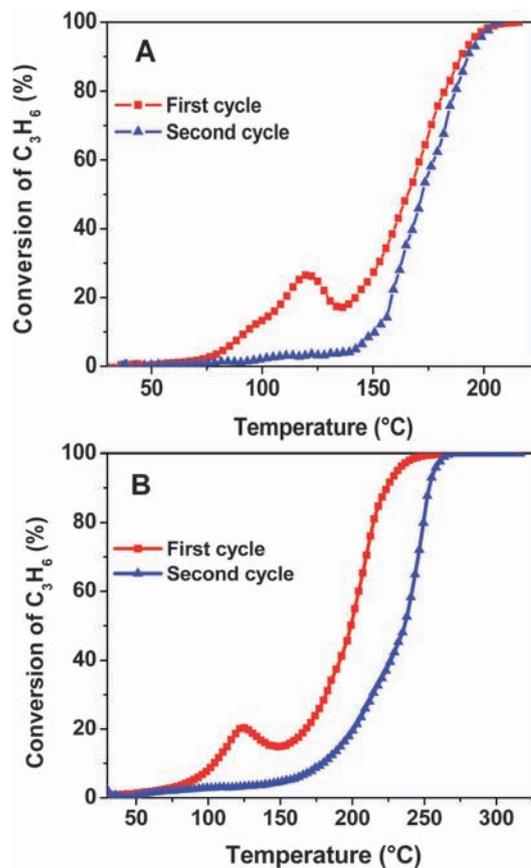


Fig. 5 Propene oxidation light-off curve of bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub> (A) and Ir/TiO<sub>2</sub> (B) catalysts activated at 400 °C under H<sub>2</sub> (square) followed by a second reaction run (triangle).

(see ESI<sup>†</sup>). Fig. S1 (ESI<sup>†</sup>) shows that all the samples were stable during the period of the test.

### 3.5 XPS results

XPS measurements were performed in order to determine the evolution of the oxidation state of gold and iridium in mono and bimetallic samples during the reaction of propene oxidation. Fig. 6 and 7 show the XPS spectra of the Ir 4f core level of Ir/TiO<sub>2</sub> and Ir 4f and Au 4f core levels of Ir–Au/TiO<sub>2</sub>, respectively, after *ex situ* reduction, during propene oxidation up to 150 °C (after the hump of activity) and after reaction up to 250 °C, *i.e.*, after the catalysts have reached 100% conversion of propene; note that a contribution of Ti 3s at ~62 eV from the support appears in the Ir 4f region. Table 3 summarizes the observed binding energies of the studied catalysts. It is worth noting that before characterization by XPS, the samples were exposed to air during the transfer in the XPS equipment; hence surface reoxidation could have occurred.

Fig. 7D, E and F shows that the Au 4f<sub>7/2</sub> core level of the Ir–Au sample remains unchanged after *ex situ* activation (83.6 eV), after reaction up to 150 °C (83.4 eV) or up to 250 °C (83.3 eV), corresponding to Au<sup>0</sup>,<sup>1,8,36,37</sup> indicating that gold remains completely reduced at all of the stages of the reaction.

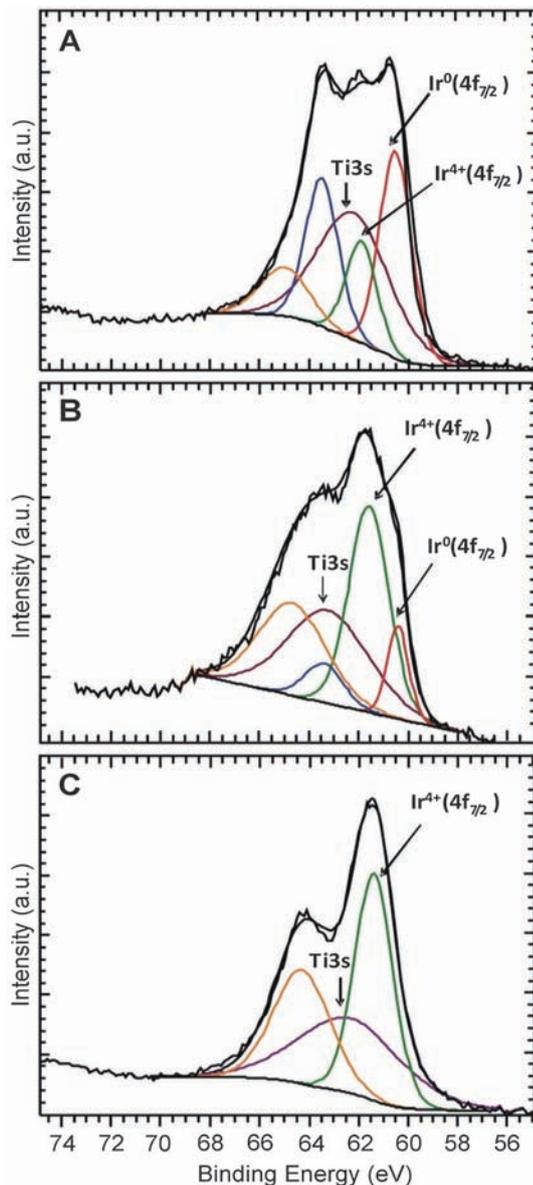


Fig. 6 XPS spectra of as-prepared Ir/TiO<sub>2</sub> after (A) *ex situ* activation under H<sub>2</sub>, (B) after propene oxidation reaction up to 150 °C and (C) up to 250 °C at 100% conversion.

After *ex situ* reduction at 400 °C, the monometallic Ir/TiO<sub>2</sub> sample (Fig. 6A) exhibits an Ir 4f<sub>7/2</sub> peak at 60.5 eV corresponding to Ir<sup>0</sup> (64%)<sup>38,39</sup> and another one at 61.8 eV assigned to Ir<sup>4+</sup> (36%).<sup>40</sup> The spectrum of the reduced bimetallic Ir-Au sample (Fig. 7A) shows a major contribution corresponding to Ir<sup>0</sup> at 60.3 eV (70%) and a minor one related to Ir<sup>4+</sup> at 62.1 eV (30%). It can be anticipated that the contribution of the oxidized iridium (36%, Table 3) in both samples results from a reoxidation of the particles during air transfer. According to TPR, the Ir<sup>0</sup> particles in Ir/TiO<sub>2</sub> are superficially reoxidized in air (Fig. 2E); this was not observed for Ir-Au/TiO<sub>2</sub> (Fig. 2F), but it must be underlined that these TPR experiments were performed after a first TPR performed up to 800 °C, and it is possible that activation under H<sub>2</sub> at 400 °C generated smaller

particles, more sensitive towards reoxidation during contact with air. At this stage, it can be considered that Ir is completely reduced after reduction at 400 °C for 2 h, whatever the sample is. For the monometallic Ir/TiO<sub>2</sub> sample (Fig. 6B), the contribution of the oxidized iridium (Ir<sup>4+</sup> 80%) has increased drastically (Table 3) whereas for the Ir-Au/TiO<sub>2</sub> sample (Fig. 7B and Table 3), the metallic iridium contribution remained the main one (Ir<sup>0</sup> 68%).

The spectra were also recorded after propene oxidation reaction up to 150 °C, *i.e.*, after the hump of activity at ~120 °C (Fig. 4B), and large differences were observed between the two samples even considering that some oxidation may have happened during air transfer.

After propene oxidation reaction up to 250 °C, the Ir/TiO<sub>2</sub> sample shows a single Ir 4f<sub>7/2</sub> contribution at 61.9 eV indicating that iridium is completely oxidized at the end of the reaction (Fig. 6C and Table 3) whereas, there is still a large amount of metallic iridium (Ir<sup>0</sup> 42%) in the bimetallic sample, as shown in Fig. 7C and Table 3.

### 3.6 Surface composition of the catalysts by CO-DRIFTS

To investigate the surface composition of the particles, CO adsorption on the Ir-Au catalyst was studied by DRIFTS after *in situ* activation under hydrogen or air at 400 °C and compared with the monometallic Au and Ir samples.

Fig. 8A compares the DRIFT spectra recorded after 5 min CO exposure at RT of Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> and Ir-Au/TiO<sub>2</sub> *in situ* reduced under H<sub>2</sub> at 400 °C. The introduction of CO on Au/TiO<sub>2</sub> leads to the appearance of a single carbonyl band at 2100 cm<sup>-1</sup> attributed to CO adsorbed on low coordinated surface Au<sup>0</sup> atoms.<sup>29,41,42</sup> Monometallic Ir/TiO<sub>2</sub> presents an intense band with a maximum at 2064 cm<sup>-1</sup> and a broad contribution in the low frequency side with two shoulders at 2032, 2000 and other weaker contributions at lower wavenumbers. The CO absorption bands in the 2065–2000 cm<sup>-1</sup> region can be assigned to CO linearly adsorbed on different Ir<sup>0</sup> sites,<sup>43–45</sup> and the contributions at lower wavenumbers than 2000 cm<sup>-1</sup> can be assigned to bridging CO adsorbed on two Ir<sup>0</sup> sites.<sup>46</sup> In the case of the Ir-Au/TiO<sub>2</sub> catalyst, the band at 2104 cm<sup>-1</sup> assigned to CO adsorbed on Au<sup>0</sup> is visible. There is also a contribution in the same region as monometallic Ir/TiO<sub>2</sub> at 2051, 2032 and 2000 cm<sup>-1</sup> but the component below 2000 cm<sup>-1</sup> observed in the case of Ir/TiO<sub>2</sub> is not visible, which may indicate that the proportion of bridging CO species on Ir is smaller on Ir-Au/TiO<sub>2</sub>. This could be an additional indication that bimetallic Ir-Au particles exist in Ir-Au/TiO<sub>2</sub>, as alloying of iridium with gold would result in the disappearance of contiguous Ir sites. Moreover, the intensity of the bands of CO linearly adsorbed on Au<sup>0</sup> and Ir<sup>0</sup> are less intense than the ones observed for the monometallic counter-parts (Fig. 8A). This also suggests the existence of an interaction of both metals in the reduced Ir-Au catalyst.

DRIFTS experiments were also performed after *in situ* calcination at 400 °C. Fig. 8B compares the DRIFT spectra of calcined Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> and Ir-Au/TiO<sub>2</sub> after 5 min CO exposure at RT. The exposure of Au/TiO<sub>2</sub> to CO leads to the appearance of a band at 2107 cm<sup>-1</sup> of CO linearly adsorbed on Au<sup>0</sup>, as in the reduced sample. There is no visible band for Ir/TiO<sub>2</sub>, which could be expected since Ir<sup>4+</sup> species

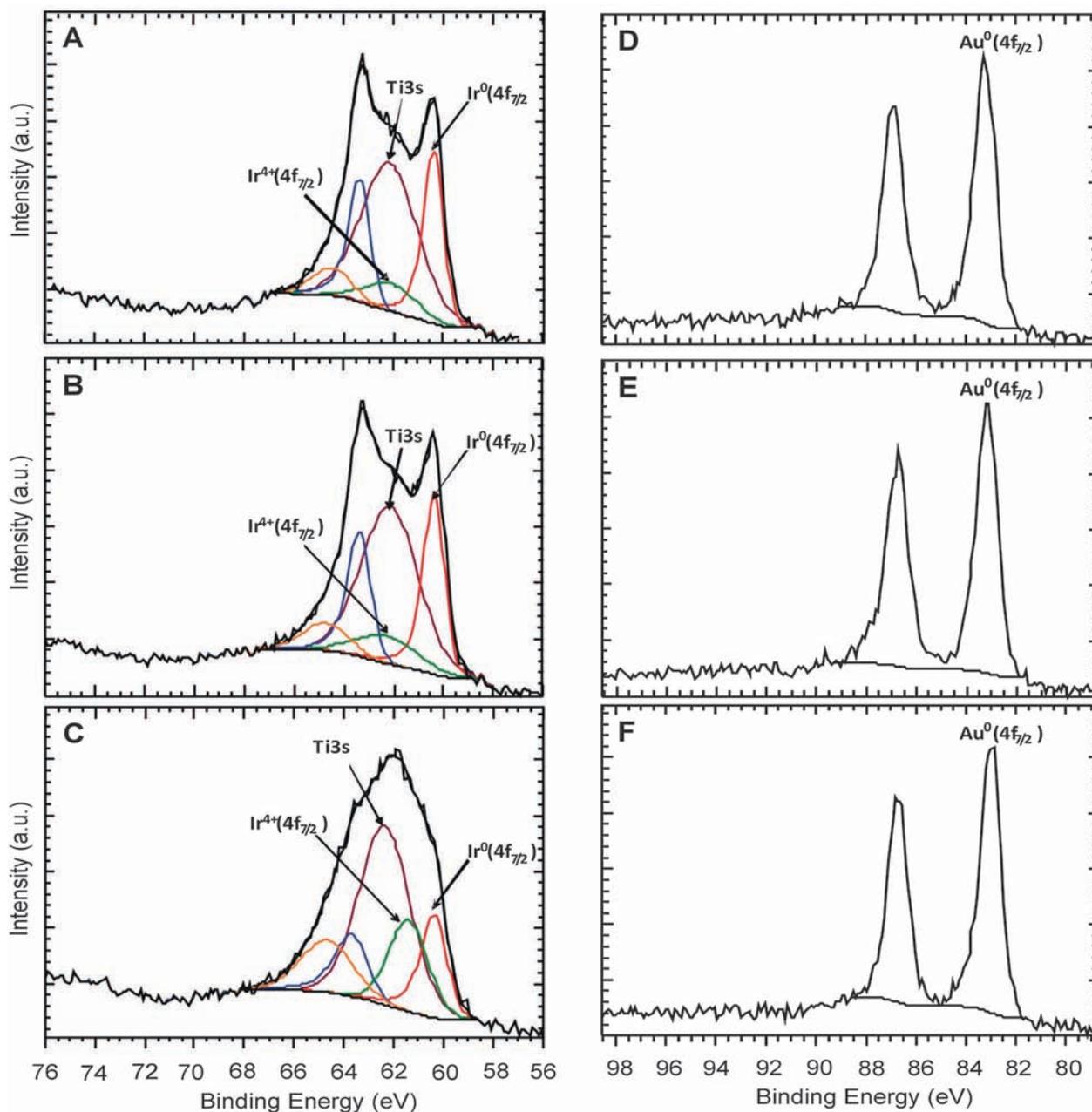


Fig. 7 XPS spectra of Ir–Au/TiO<sub>2</sub> at the Ir(4f) core level (A) after *ex situ* activation under H<sub>2</sub> at 400 °C, (B) after propene oxidation reaction up to 150 °C and (C) after 100% conversion of propene oxidation and at the Au(4f) core level (D) after *ex situ* activation under H<sub>2</sub> at 400 °C, (E) after propene oxidation reaction up to 150 °C and (F) up to 250 °C at 100% conversion.

are not known to form stable carbonyls.<sup>44,47–49</sup> For the bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub> catalyst, only a very weak band at 2109 cm<sup>−1</sup> assigned to CO on Au<sup>0</sup> is observed. The very low intensity of the band could be the result of interaction between the metallic gold and IrO<sub>2</sub> particles since the particles are smaller than those in Au/TiO<sub>2</sub> (Table 2).

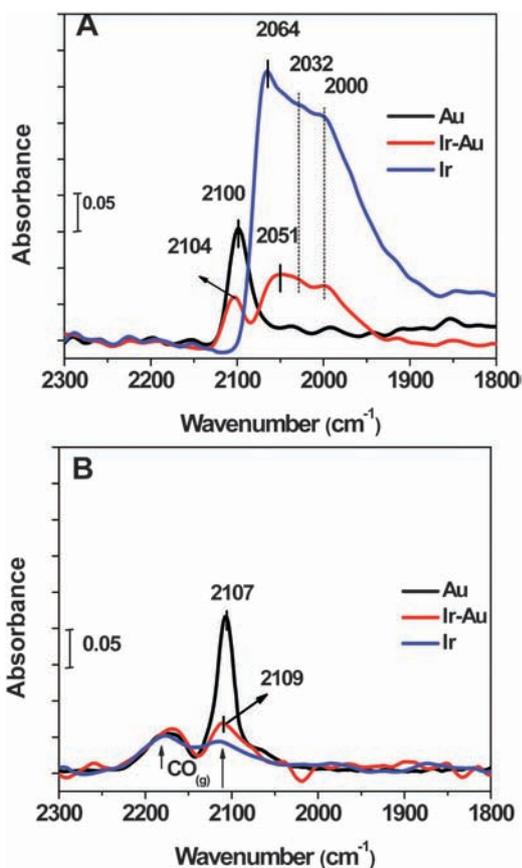
## 4. Discussion

The various characterization methods performed bring some information on the effect of combining Ir and Au in bimetallic

samples. After reduction, according to the results of TPR (Fig. 2F) there is a limited reoxidation of the Ir species when gold and iridium are present in the same sample, indicating that gold certainly interacts with iridium and stabilizes Ir against oxidation, at least to some extent as shown by XPS. Moreover, the shift in the position of the SPR band of the reduced Ir–Au sample (Fig. 3C) and the attenuation of its intensity, compared to that of the Au sample (Fig. 3A), also attest for interaction between gold and iridium in the particles. The results of CO-DRIFTS experiments on the reduced samples are also consistent with this interpretation (Fig. 8A), since even

**Table 3** Binding energies and relative surfaces of the XPS Ir 4f<sub>7/2</sub> and Au 4f<sub>7/2</sub> peaks of Ir/TiO<sub>2</sub> and Ir–Au/TiO<sub>2</sub> after *ex situ* activation and after different stages of the reaction of propene oxidation; transfer to XPS was performed in air

Sample	Treatment	Ir <sup>0</sup>		Ir <sup>4+</sup>		Au <sup>0</sup>	
		BE (eV)	%	BE (eV)	%	BE (eV)	%
Ir	H <sub>2</sub> /400 °C	60.5	64	61.8	36	—	—
	Reaction up to 150 °C	60.5	20	61.7	80	—	—
	Reaction up to 250 °C	—	0	61.9	100	—	—
Ir–Au	H <sub>2</sub> /400 °C	60.3	70	62.1	30	83.6	100
	Reaction up to 150 °C	60.3	68	62.2	32	83.4	100
	Reaction up to 250 °C	60.3	42	61.4	58	83.3	100



**Fig. 8** DRIFT spectra after 5 min of CO adsorption on as-prepared Au/TiO<sub>2</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> and Ir–Au/TiO<sub>2</sub> catalysts activated *in situ* at 400 °C under hydrogen (A) and under air (B).

though there is the same amount of iridium in the mono and bimetallic samples, the intensity of the iridium contribution in the bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub> catalyst is much lower than the one in the Ir/TiO<sub>2</sub> sample.

In light of these characterization methods, we can discuss the catalytic results that also demonstrate the influence of the conditions of thermal pretreatment at 400 °C, calcination or reduction, on the catalyst behavior in the reaction of propene oxidation. When the bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub> catalyst is calcined, the sample exhibits almost no activity below 250 °C (Fig. 4A);

as mentioned above, calcination at 400 °C generates Au<sup>0</sup> and IrO<sub>2</sub> in the bimetallic sample, and their interaction attested by the DRIFTS results does not improve the catalytic activity compared to the monometallic Au samples. This could indicate that IrO<sub>2</sub> in interaction with gold does not behave as a better support than TiO<sub>2</sub> for propene oxidation.

In contrast, activation under H<sub>2</sub> has a positive effect on the catalytic activity of monometallic Ir/TiO<sub>2</sub> and a much stronger one for bimetallic Ir–Au/TiO<sub>2</sub>. This indicates that metallic iridium is an active species for this reaction. Moreover, as observed by TPR (Fig. 2D), XPS (Fig. 7 and Table 3) and DRIFTS (Fig. 8), reduction at 400 °C of Ir–Au/TiO<sub>2</sub> induces the formation of Au<sup>0</sup>–Ir<sup>0</sup> bimetallic particles that lead to a higher catalytic activity than the reduced monometallic counterparts, Au/TiO<sub>2</sub> or Ir/TiO<sub>2</sub>, indicating a synergistic effect due to the interaction between both metals (Fig. 4B).

The issue of the presence of the hump when both the reduced Ir–Au/TiO<sub>2</sub> and Ir/TiO<sub>2</sub> catalysts are subjected to the first reaction run (Fig. 4), and of its absence during the second run, must be discussed. Before the first reaction run, both Ir and Au are reduced in the metallic state according to TPR whereas before the second run, Ir is fully oxidized in Ir/TiO<sub>2</sub> and partially oxidized in Ir–Au/TiO<sub>2</sub>, according to the XPS data (Table 3). Moreover after the hump observed during the first run (reaction stopped at 150 °C), Ir is extensively oxidized in Ir/TiO<sub>2</sub> and partially oxidized in Ir–Au/TiO<sub>2</sub> (Table 3). It is tentatively proposed that the hump results from the oxidation of the monometallic Ir particles present in both samples. Actually, according to a former study of some of us<sup>13</sup> mentioned in the introduction, all of the particles in the reduced Au–Ir/TiO<sub>2</sub> catalyst are not only bimetallic, and some of them are monometallic Ir particles, according to Rietveld refinement and micro-EDS analysis. Moreover these monometallic Ir particles fully reoxidized in the course of the propene oxidation reaction could explain the vanishing of the hump in the second run of reaction. On the other hand, the iridium alloyed to gold in the bimetallic particles remains reduced as Ir<sup>0</sup>–Au<sup>0</sup>, which maintains the high activity in the second cycle reaction (Fig. 5A). This raises the question for Ir/TiO<sub>2</sub>, why the reduced sample exhibits a higher activity ( $T_{50\%} = 235$  °C, Fig. 5B) in the second reaction run than the calcined one ( $T_{50\%} = 270$  °C, Fig. 4A) since in both cases Ir appears fully oxidized at the end of the first reaction run by XPS; this could be due to the formation of smaller IrO<sub>2</sub> particles during the reaction of propene oxidation than during calcination at 400 °C, because the Ir<sup>0</sup> particles that give rise to IrO<sub>2</sub> in the second reaction run are smaller (1.3 nm) than the particles formed by calcination (1.7 nm).

## 5. Conclusion

The present work shows that the addition of iridium to the Au/TiO<sub>2</sub> catalyst does not lead to a better catalyst in propene oxidation when the catalyst is activated under air in spite of the evidence of interaction between Au<sup>0</sup> and IrO<sub>2</sub>; this indicates

that IrO<sub>2</sub> is not a better support for gold nanoparticles than titania for this reaction. In contrast, the activation under hydrogen leads to a much higher activity for Ir/TiO<sub>2</sub> than for Au/TiO<sub>2</sub>, indicating that metallic iridium is an active species for propene oxidation. However, the stronger improvement of activity is observed for Ir–Au/TiO<sub>2</sub>. The different characterization methods allow assigning the high activity of Ir–Au/TiO<sub>2</sub> to a synergistic effect resulting from the formation of Ir–Au bimetallic particles. The characterization also shows that the presence of gold hinders the reoxidation of iridium in the bimetallic sample at least to some extent when the sample is exposed to air and under reaction conditions of propene oxidation, resulting in the preservation of the activity of the bimetallic catalyst during the second run of reaction.

## Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from projects PAPIIT 103513 and CONACYT 130407. They also thank the French-Mexican program ECOS-ANUIES-SEP-CONACYT for funding the collaboration between Mexico and France. Antonio Aguilar-Tapia gratefully acknowledges CONACYT for this PhD Scholarship.

## References

- M. A. Centeno, M. Paulis, M. Montes and J. A. Odriozola, *Appl. Catal., A*, 2002, **234**, 65–78.
- D. Andreeva, R. Nedyalkova and M. V. Abrashev, *Appl. Catal., A*, 2003, **246**, 29.
- A. C. Gluhoi, S. D. Lin and B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, 2004, **90**, 175.
- A. Gluhoi, N. Bogdanchikova and B. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, 2005, **232**, 96–101.
- C. Della Pina, N. Dimitratos, E. Falleta, M. Rossi and A. Siani, *Gold Bull.*, 2007, **40**, 67.
- M. I. Domínguez, M. Sánchez, M. A. Centeno, M. Montes and J. A. Odriozola, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **277**, 145.
- S. Y. Liu and S. M. Yang, *Appl. Catal., A*, 2008, **334**, 92.
- L. Delannoy, K. Fajerweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, C. Méthivier and C. Louis, *Appl. Catal., B*, 2010, **94**, 117–124.
- M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota and M. Haruta, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2129.
- T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, S. Tsubota and M. Haruta, *J. Electron Microsc.*, 2003, **52**, 119–124.
- Z. P. Liu, S. J. Jenkins and D. A. King, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 156102.
- A. Gómez-Cortez, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago and J. M. Saniger, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 9710–9720.
- X. Bokhimi, R. Zanella and C. Angeles-Chavez, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 14101–14109.
- H. Hasen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- G. C. Bond, *Gold Bull.*, 2001, **34**, 117.
- S. Liu, Y. Cong, Y. Huang, X. Zhao and T. Zhang, *Catal. Today*, 2011, **175**, 264–270.
- M. Okumura, N. Masuyama, E. Konishi, S. Ichikawa and T. Akita, *J. Catal.*, 2002, **208**, 485–489.
- R. Zanella, L. Delannoy and C. Louis, *Appl. Catal., A*, 2005, **291**, 62–72.
- R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry and C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7634–7642.
- R. Zanella and C. Louis, *Catal. Today*, 2005, **107–108**, 768–777.
- R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry and C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 7634–7642.
- A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse and R. Zanella, *J. Catal.*, 2011, **281**, 40–49.
- A. Gómez-Cortés, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago and J. M. Saniger, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 9710–9720.
- V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J. L. Blin, L. Gigot and B. L. Su, *Appl. Catal., A*, 2003, **243**, 25–39.
- A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz and J. M. Saniger, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **278**, 200–2008.
- P. Reyes, D. Salinas, P. Campos, M. Oportus, J. Murcia, H. Rojas, G. Borda and J. L. G. Fierro, *Quim. Nova*, 2010, **33**, 777–780.
- J. A. Reyes-Esqueda, A. Bautista-Salvador and R. Zanella, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, **8**, 3843–3850.
- O. G. Morales-Saavedra and R. Zanella, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **124**, 816–830.
- A. Sandoval, C. Louis and R. Zanella, *Appl. Catal., B*, 2013, **140–141**, 363–377.
- S. Kundu and H. Liang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **354**, 597–606.
- H. Baida and P. Diao, *Rare Met.*, 2012, **31**, 523–530.
- R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry and C. Louis, *J. Catal.*, 2004, **222**, 357–367.
- Y. Lee, D. Kim, S. Shin and S. Oh, *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **100**, 85.
- J. Sun, S. Fujita, F. Zhao, M. Hasegawa and M. Arai, *J. Catal.*, 2005, **230**, 398.
- A. C. Gluhoi, X. Tang, P. Marginean and B. E. Nieuwenhuys, *Top. Catal.*, 2006, **39**, 1.
- P. Lakshmanan, L. Delannoy, V. Richard, C. Méthivier, C. Potvin and C. Louis, *Appl. Catal., B*, 2010, **96**, 117–125.
- L. Ilieva, G. Pantaleo, J. W. Sobczak, I. Ivanov, A. M. Venezia and D. Andreeva, *Appl. Catal., B*, 2007, **76**, 107–114.
- P. Chen, J.-Q. Lu, G.-Q. Xie, G.-S. Hu, L. Zhu, L.-F. Luo, W.-X. Huang and M.-F. Luo, *Appl. Catal., A*, 2012, **433–434**, 236–242.
- P. Reyes, H. Rojas and J. L. G. Fierro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **203**, 203–211.
- A. Yoshida, Y. Mori, T. Ikeda, K. Azemoto and S. Naito, *Catal. Today*, 2013, **203**, 153–157.
- F. Bocuzzi, A. Chiorno and M. Mazoli, *Surf. Sci.*, 2000, **454/456**, 942–946.
- M. Daté, H. Imai, S. Tsubota and M. Haruta, *Catal. Today*, 2007, **122**, 222–225.

- 43 F. Solymosi and J. Rasko, *J. Catal.*, 1980, **62**, 253.
- 44 F. Solymosi, E. Novak and A. Molnar, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 7250.
- 45 Y. M. López-De Jesús, A. Vicente, G. Lafaye, P. Marecot and C. T. Williams, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 13837–13845.
- 46 C. R. Guerra and J. H. Schulman, *Surf. Sci.*, 1967, **7**, 229–249.
- 47 I. Bukhardt, D. Gutschick, H. Landmesser and H. Miessner, in *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. E. P. A. Jacobs, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 215.
- 48 P. Gelin, A. Auroux, Y. Ben Tarit and P. Gravelle, *Appl. Catal.*, 1989, **46**, 227.
- 49 K. I. Hadjiivanov and G. N. Vayssilov, *Adv. Catal.*, 2002, **47**, 307–511.