

# Síntesis de catalizadores bimetalicos Au-Sn/TiO<sub>2</sub> y su aplicación en la reacción de oxidación de CO\*

## Synthesis of Au-Sn/TiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts and their application in the oxidation reaction of CO

Viridiana Maturano-Rojas,\*\* Rodolfo Zanella\*\*,<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** This work presents a study on the synthesis of bimetallic Au-Sn/TiO<sub>2</sub> catalysts by deposition precipitation with urea method (DPU), through two procedures: sequential deposition and co-deposition. The catalysts were prepared using Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Sn•3H<sub>2</sub>O and SnCl<sub>2</sub> as tin precursor and HAuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O as gold precursor. For the catalysts prepared by sequential DPU, the effect of the order of deposition of the metals, and the atmosphere used during the thermal treatment after deposition of the first metal on the catalytic properties was studied. A series of four catalysts were prepared by co-deposition varying the molar ratio Au:Sn. The catalysts were evaluated in CO oxidation and characterized by different spectroscopic techniques and transmission electronic microscopy to study the influence of the synthesis methodology, the precursor and the activation conditions on their catalytic behavior.

**KEYWORDS:** bimetallic catalyst, CO oxidation, gold, tin, alloy.

**RESUMEN:** En este trabajo se presenta el estudio de la síntesis de catalizadores bimetalicos Au-Sn/TiO<sub>2</sub> mediante el método de depósito precipitación con urea (DPU), a través de dos procedimientos: el depósito secuencial y el co-deposición. Los materiales fueron preparados usando Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Sn•3H<sub>2</sub>O y SnCl<sub>2</sub> como precursores de estaño y HAuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O como precursor de oro. En el caso de los catalizadores preparados por DPU secuencial se realizaron algunas modificaciones que incluyen el orden en que se depositan los metales y un tratamiento térmico intermedio con aire o H<sub>2</sub>. Por otra parte, una serie de cuatro catalizadores fue preparada por co-deposición variando la relación molar Au:Sn. Todos los materiales fueron evaluados en la reacción de oxidación de CO y caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de transmisión (TEM) con la finalidad de estudiar la influencia de la metodología empleada en la síntesis, la selección de los precursores y las condiciones de activación en su comportamiento catalítico.

**PALABRAS CLAVE:** catalizador bimetalico, oxidación de CO, oro, estaño, aleación.

## Introducción

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad a la que una reacción química se aproxima al equilibrio, sin aparecer en el producto final y sin desaparecer durante la reacción. Un catalizador puede también modifi-

Recibido: 24 de septiembre de 2018.

Aceptado: 17 de enero de 2019.

\* Agradecemos al proyecto CONACYT-PDCPN 1216, por el apoyo financiero otorgado.

\*\* Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, C. P. 04510, Ciudad de México, México.

<sup>1</sup> Autor de correspondencia: rodolfo.zanella@icat.unam.mx



car la distribución de productos (selectividad). Normalmente, los catalizadores proporcionan un mecanismo que involucra un estado de transición diferente al del proceso no catalizado y una menor energía de activación (Zanella, 2014).

El oro es un metal que, a pesar de tener propiedades químicas muy interesantes, por mucho tiempo fue considerado como un material poco activo en catálisis. No obstante, a finales de la década de los ochenta, cuando Haruta y colaboradores mostraron que nanopartículas de oro soportadas ( $<10\text{nm}$ ) era capaces de catalizar la reacción de oxidación de CO a baja temperatura (Haruta *et al.*, 1989), se despertó un gran interés por parte de la comunidad científica por este metal en forma nanométrica. Hoy en día, los catalizadores basados en oro son objeto de una intensa investigación debido a su potencial aplicación en áreas como la catálisis (reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica) (Corti *et al.*, 2007; Ruiz *et al.*, 2011; Zanella, 2014), biología (nanopartículas de oro usadas como biosensores) (Ghazi *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2018), química (síntesis de compuestos, por ejemplo, azocompuestos aromáticos, polímeros, etc.) (Combata *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2008), ciencia de superficie (estudio de catalizadores modelo para explorar la relación estructura-propiedad de los catalizadores de polvo) (Dien *et al.*, 2019), nanotecnología (fabricación de envases resistentes a la abrasión y con propiedades antimicrobianas) (Chaudhry *et al.*, 2008), entre otras. Dentro de las reacciones de interés ambiental catalizadas por nanopartículas de oro soportadas, la oxidación de la molécula de monóxido de carbono (CO) es una de las más estudiadas, al ser uno de los contaminantes más abundantes en la atmósfera que resulta tóxico al ser respirado y puede causar múltiples afectaciones a la salud de las personas, por lo cual es muy importante transformarlo a sustancias menos tóxicas como el  $\text{CO}_2$ . Dada su relevancia, en los últimos años diversos trabajos de investigación se han enfocado en determinar la influencia que tienen factores como el soporte, el estado de oxidación del oro, la forma y el tamaño de las partículas, pues la combinación de estos y algunos otros factores como el método de síntesis y las condiciones de activación tienen una influencia importante en la actividad presentada por los catalizadores de oro. En el caso del soporte, su naturaleza ha resultado un factor sobresaliente, al poder influir indirectamente en la forma y tamaño de las nanopartículas de oro debido a las interacciones metal-soporte (Janssens *et al.*, 2006). Además, en la reacción de oxidación de CO, los óxidos reducibles pueden suministrar oxígeno y ayudar a la activación de este (Ai Qin *et al.*, 2013). Por otra parte, se ha reportado que las nanopartículas menores a 3 nm son las mayormente responsables de la actividad en reacciones catalíticas, debido a la presencia de un mayor número de sitios de baja coordinación (esquinas, bordes e imperfecciones) en la superficie de las partículas de oro (Haruta, 1997, 2003). En este aspecto, López-Acevedo y colaboradores señalaron que cúmulos de oro menores a 2 nm, también podrían adsorber  $\text{O}_2$  y por lo tanto disminuir la barrera de activación para la

oxidación de CO, beneficiando la actividad (López-Acevedo *et al.*, 2010). En cuanto al mecanismo de reacción, se sugiere que el CO es adsorbido en la superficie de las partículas de oro, en donde se oxida a CO<sub>2</sub>, mientras que la adsorción y activación del oxígeno molecular aún es un tema controversial. En general, se ha propuesto que el oxígeno puede adsorberse y activarse en: 1) partículas de oro atómico o molecular, 2) en la interfase entre las partículas y el soporte, o bien, 3) a través de oxígeno de la red del soporte de óxido metálico (Widmann *et al.*, 2016). A pesar de que los catalizadores soportados de oro han resultado efectivos para catalizar una gran cantidad de reacciones además de la oxidación de CO, su aplicación se ha visto limitada debido a ciertos factores, entre los cuales se destacan la sinterización de las partículas, el cambio del estado de oxidación del oro, sensibilidad a la humedad o el envenenamiento del catalizador (Konova *et al.*, 2004; Hao *et al.*, 2009; Dellannoy *et al.*, 2013; Haruta, 2011). Por tal motivo, la investigación de sistemas bimetálicos basados en oro ha despertado interés en los años recientes, ya que la presencia del segundo metal elimina algunas de las restricciones ya mencionadas, gracias a la presencia de efectos estructurales (ensamble) y electrónicos (ligando), que pueden actuar individual o colectivamente para proporcionar una mayor actividad, selectividad y/o estabilidad (Ai Qin *et al.*, 2013; Aguilar-Tapia, 2017). Hoy en día, un gran número de catalizadores bimetálicos son estudiados debido a su aplicación en diversas reacciones químicas, por ejemplo, el sistema bimetálico Ir-Sn ha mostrado mejorar la selectividad en la reacción de deshidrogenación de propano, el sistema Ni-Co es un catalizador efectivo para la reformación en seco del metano, mientras que el catalizador Pt-Pd es un material que ha resultado prometedor para la fotoproducción de hidrógeno (Gallo *et al.*, 2013; Horlyck *et al.*, 2018; Caudillo-Flores *et al.*, 2018). Por otra parte, los catalizadores bimetálicos basados en oro también son ampliamente investigados dada su eficiencia para catalizar diferentes reacciones, entre ellas, la oxidación de CO a baja temperatura, la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua, la hidrogenación selectiva de acetileno, etc. (Sandoval *et al.*, 2015; Darabdhara *et al.*, 2018; Pongthawornsakun *et al.*, 2018).

Por su parte, el estaño es un semimetal empleado también en el área de catálisis, ya sea como soporte (SnO<sub>2</sub>) o como promotor en reacciones de oxidación. Los sistemas bimetálicos Pt-Sn y Pd-Sn han sido los más estudiados (Urresta *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2006; Taniya *et al.*, 2012; Freakley *et al.*, 2016). En particular, algunos estudios han mostrado que la combinación Pt-Sn muestra un efecto sinérgico en la reacción de oxidación de CO a baja temperatura, el cual es resultado de la formación de sitios Sn<sup>n+</sup>-Pt, mismos que se forman *in situ* durante la reacción (Margitfalvi *et al.*, 2001; Michalak *et al.*, 2014). Por otro lado, pocos son los trabajos difundidos sobre la aplicación del sistema Au-Sn en la reacción de oxidación de CO (Wang *et al.*, 2006; Yu *et al.*, 2008). En uno de los trabajos más representativos (Sodomi *et al.*, 2009), se plantea un efecto sinérgico resultado de la presencia de nanopartículas de



óxido de estaño. Se sugiere que la reducibilidad de los óxidos de estaño modifica la densidad de carga de las partículas de oro, lo cual permite la activación del  $O_2$  y la estabilización de *clusters* pequeños de oro. A la fecha, no hay reportes relacionados con la síntesis de catalizadores Au-Sn preparados por depósito precipitación con urea (DPU) y dado que el oro y el estaño son metales miscibles entre sí, el objetivo del presente trabajo es sintetizar catalizadores bimetalicos Au-Sn/TiO<sub>2</sub> y determinar la influencia que tienen los parámetros de la síntesis en la obtención de un catalizador bimetalico que, en comparación con los respectivos monometalicos, muestre un posible comportamiento sinérgico en la reacción de oxidación de CO.

## Procedimiento experimental

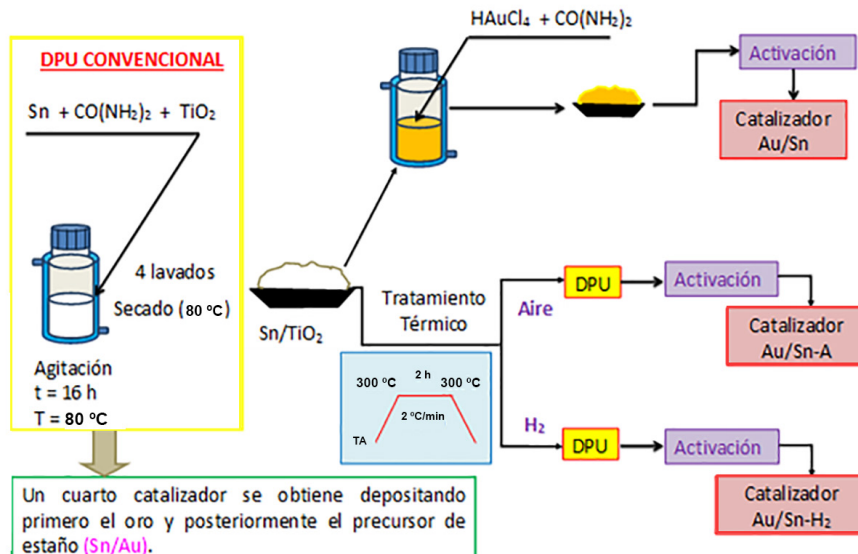
### Síntesis de catalizadores

Los catalizadores monometalicos y bimetalicos Au-Sn/TiO<sub>2</sub> fueron preparados utilizando  $Na_2O_3Sn \cdot 3H_2O$  y  $SnCl_2$  como precursores del estaño y  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  como precursor de oro (todos de la marca Sigma-Aldrich). En todos los catalizadores la carga nominal de oro fue 3% y de estaño 1.8% para mantener una relación molar 1:1 en los catalizadores bimetalicos. Los catalizadores monometalicos se prepararon por el método DPU (Zanella *et al.*, 2002 y 2004), mientras que catalizadores bimetalicos se sintetizaron siguiendo dos procedimientos, el depósito secuencial y el co-depósito. En los catalizadores bimetalicos preparados por DPU secuencial se realizaron algunas modificaciones del procedimiento: 1) el orden del metal depositado, y, 2) un tratamiento intermedio con aire o hidrógeno a 300 °C después de depositar estaño y previo al depósito del oro. Por otra parte, en los catalizadores preparados por co-depósito los precursores de los metales son colocados simultáneamente en el sistema. Una serie de 4 catalizadores preparados por este método fue preparada modificando las relaciones molares Au:Sn (1:2, 1:1, 1:0.5 y 1:0.25), en todos los casos el oro se mantuvo fijo al 3%. Las condiciones óptimas de activación se encontraron tratando térmicamente los catalizadores a diferentes temperaturas durante 2 horas bajo un flujo de aire o  $H_2$ , utilizando una rampa de 2 °C/min.

La figura 1 muestra un diagrama general del procedimiento y las modificaciones hechas a este para preparar una serie de 4 catalizadores bimetalicos preparados por DPU secuencial a partir del precursor  $Na_2O_3Sn \cdot 3H_2O$ . Otra serie de materiales fue preparada a partir de  $SnCl_2$ .

En la tabla 1, se muestra la nomenclatura utilizada para cada uno de los catalizadores preparados y se especifican las condiciones de síntesis. En el caso de los catalizadores bimetalicos preparados por depósito secuencial, su nomenclatura incluye una diagonal que separa los símbolos de cada elemento depositado y señala que el primer elemento que aparece dentro del nombre corresponde al metal que se depositó en segundo lugar. El subíndice "Cl" indica que el precursor empleado fue cloruro de estaño.

**FIGURA 1.** Esquema de la síntesis por DPU secuencial a partir de  $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y las modificaciones hechas durante el procedimiento.



Fuente: Elaboración de los autores.

**TABLA 1.** Nomenclatura de los catalizadores preparados y condiciones de síntesis.

Nomenclatura	Precursor de Sn	Método de preparación	Orden de depósito de los metales	Tratamiento térmico intermedio
Au/TiO <sub>2</sub>	-----	DPU	-----	-----
Sn/TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sn•3H <sub>2</sub> O	DPU	-----	-----
Sn <sub>Cl</sub> /TiO <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub>	DPU	-----	-----
Au/Sn	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sn•3H <sub>2</sub> O	DPU Secuencial	1) Sn 2) Au	-----
Au/Sn-A				300 °C en aire
Au/Sn-H <sub>2</sub> * Sn/Au				300 °C en H <sub>2</sub>
Au/ Sn <sub>Cl</sub> *			1) Au ; 2) Sn	-----
Au/ Sn <sub>Cl</sub> -A	1) Sn 2) Au			-----
Au/ Sn <sub>Cl</sub> -H <sub>2</sub> * Sn <sub>Cl</sub> /Au*			300 °C en aire	
			300 °C en H <sub>2</sub>	
			1) Au ; 2) Sn	-----
AuSn 1:1	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sn•3H <sub>2</sub> O	co-DPU	Simultánea mente	-----
AuSn 1:2				-----
AuSn 1:0.5				-----
AuSn 1:0.25				-----

\* Se obtuvo una coloración morada previa a la activación del material.

Fuente: Elaboración de los autores.

### Caracterización

Un microanálisis químico por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) fue realizado utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Jeol, modelo 5900-LV con un sistema de microanálisis EDS marca Oxford, modelo ISIS.

Un microscopio electrónico TEM JEOL 2010 FasTem equipado con detectores GIF (*Gatan image filter*), una unidad STEM y HAADF (*high angle annular dark fiel*) o contraste Z fue utilizado para obtener el tamaño promedio de las partículas y su distribución en el soporte.

Algunos de los materiales preparados fueron caracterizados por UV-visible haciendo uso de un equipo CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies, equipado con una celda de reflectancia difusa Praying Mantis de la marca Harrick.

La adsorción de CO en catalizadores de oro seguida por espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa mediante transformada de Fourier (DRIFTS) es una técnica en la que se emplea al CO como molécula sonda para obtener información del estado de oxidación de las especies de oro soportadas y, en este caso, la influencia del estaño en los sistemas bimetálicos. Para el desarrollo de esta técnica, el catalizador fresco fue colocado en el portamuestra de la celda DRIFT y activado *in situ* a las condiciones de estudio deseadas. Una vez concluida la activación, el sistema fue purgado con N<sub>2</sub> por 10 min. Por último, se hizo pasar un flujo de 5% CO con balance N<sub>2</sub> (40 ml/min) durante aproximadamente dos horas. Un equipo Nicolet iS50R FT-IR fue empleado para tomar espectros aproximadamente cada 2.7 min durante todo el proceso de adsorción.

### Actividad catalítica

La eficiencia de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO se determinó haciendo uso del sistema de micro-reacción en fase gas (*in situ research*, RIG-150), provisto de un reactor de cuarzo. Este sistema está acoplado a un cromatógrafo de gases (agilent technologies 7820A), el cual permite identificar los compuestos a la salida del reactor y cuantificar el grado de reacción. Para llevar a cabo el análisis, se colocaron 40 mg de catalizador fresco en el reactor de cuarzo y fueron activados *in situ* mediante un flujo de aire o H<sub>2</sub> hasta la temperatura deseada, siguiendo una rampa de 2 °C/min. La reacción consistió en hacer pasar a través del reactor una mezcla al 1% v/v CO y 1% v/v O<sub>2</sub> en balance con N<sub>2</sub> que consiste en: 60 mL/min de un gas acarreador (N<sub>2</sub>), 20 mL/min de 5% (v/v) CO en N<sub>2</sub> y 20 mL/min de 5% (v/v) O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>. La mezcla de reacción fue inyectada al cromatógrafo cada 5 minutos, para monitorear la conversión de CO a CO<sub>2</sub> respecto a la temperatura. Se utilizó un recirculador para enfriar el reactor y poder monitorear la reacción a temperatura desde -5 °C.

## Resultados y discusión

### Síntesis y caracterización de los catalizadores

Un total de 12 catalizadores bimetalicos fueron obtenidos a partir de los dos precursores de estaño seleccionados y los diferentes procedimientos de síntesis empleados.

Los resultados por EDS permiten saber qué porcentaje de cada uno de los metales fue depositado y de esta forma deducir si el método DPU es adecuado o no para depositar ambos metales. De acuerdo con la literatura (Zanella *et al.*, 2005), en los catalizadores monometálicos de oro preparados por DPU este metal se deposita completamente y de acuerdo con los resultados obtenidos, sucede lo mismo con los catalizadores de estaño monometálico preparados a partir de ambos precursores. Por otro lado, se ha observado que cuando se sintetizan catalizadores bimetalicos, la carga real de uno o de ambos metales depositados puede verse disminuida, debido a la formación de especies solubles que se pierden durante los lavados que permiten eliminar especies que no reaccionan (Sandoval *et al.*, 2011). En el caso del procedimiento para sintetizar catalizadores bimetalicos Au-Sn por co-depósito, se observa que el estaño se deposita en aproximadamente un 80% (tabla 2).

**TABLA 2.** Caracterización por EDS de los materiales preparados.

	Catalizador	Carga teórica (%peso)	Carga real (% peso)
	DPU		
	Au/TiO <sub>2</sub>	3	3
	Sn/TiO <sub>2</sub>	1.8	1.8
	SnCl/TiO <sub>2</sub>		2
	DPU Secuencial		
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sn•3H <sub>2</sub>	Au/Sn	Au=3.0 Sn=1.8	Au=3.1 ; Sn=1.8
	Au/Sn-A		Au=3.3 ; Sn=1.8
	Au/Sn-H <sub>2</sub> *		Au=3.2 ; Sn=1.9
	Sn/Au		Au=3.0 ; Sn=1.9
SnCl <sub>2</sub>	Au/Sn <sub>cl</sub> *		Au=3.4 ; Sn=1.9
	Au/Sn <sub>cl</sub> -A		Au=3.2 ; Sn=2.0
	Au/Sn <sub>cl</sub> -H2*		Au=2.5 ; Sn=1.8
	Sn <sub>cl</sub> /Au*		Au=3.5 ; Sn=2.1
	co-DPU		
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sn•3H <sub>2</sub>	AuSn 1:1	Au=3.0 ; Sn=1.8	Au=3 ; Sn=1.4
	AuSn 1:2	Au=3 ; Sn=3.6	Au=2.8 Sn=3.7
	AuSn 1:0.5	Au=3 ; Sn=0.9	Au=3 Sn=0.7
	AuSn 1:0.25	Au=3 ; Sn=0.45	Au=3.5 Sn=0.5

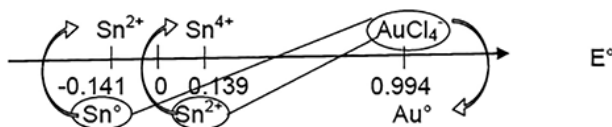
\* Color morado después del secado.

Fuente: Elaboración de los autores.



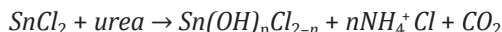
Se sabe que el catalizador monometálico Au/TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método DPU se caracteriza por presentar un color crema después de la síntesis y cambiar a morado al ser activado y obtener la fase activa (siempre y cuando se obtengan partículas pequeñas, típicamente < 3 nm). No obstante, al introducir el estaño en los catalizadores bimetalícos preparados por DPU secuencial, 4 de ellos presentaron un cambio de color previo a la activación, indicando que se lleva a cabo una reacción redox durante el proceso de síntesis, lo cual puede explicarse al analizar los potenciales de reducción de las especies de estaño y oro reportados en una escala de predicción de reacciones redox (figura 2).

FIGURA 2. Escala de predicción de reacciones redox.



Fuente: Elaboración de los autores.

En los catalizadores bimetalícos preparados a partir de SnCl<sub>2</sub>, el precursor de estaño reacciona con los productos de descomposición de la urea formando sales, mismas que pueden depositarse o bien disolverse, para formar complejos a través de las siguientes reacciones:



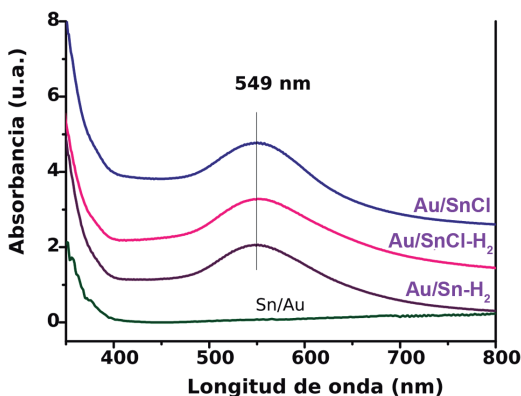
En algunas de estas sales o complejos depositados en el soporte, el Sn debe seguir manteniendo un estado de oxidación 2+, por lo cual, al reaccionar con las especies del precursor de oro, este se reduce a oro metálico. El único catalizador bimetalíco sintetizado a partir de SnCl<sub>2</sub> que no mostró un cambio de color fue aquel cuya preparación incluyó un tratamiento intermedio con aire (Au/SnCl<sub>2</sub>-A), razón por la cual, las sales o complejos de Sn<sup>2+</sup> se oxidaron obteniéndose Sn<sup>4+</sup> incapaz de reducir las especies de oro. Por otra parte, el único catalizador bimetalíco de estaño sintetizado a partir de Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Sn que cambio de color durante la síntesis fue el sometido a un tratamiento térmico intermedio con H<sub>2</sub>, lo cual provocó que las especies de Sn<sup>4+</sup> presentes se redujeran a Sn<sup>2+</sup> o incluso a estaño metálico y provocaran la reducción espontánea del oro.

Lo anterior logró corroborarse mediante la caracterización por UV-visible de estos materiales, ya que cuando las nanopartículas son irradiadas con energía en el rango del UV-visible (400 – 800 nm), los electrones oscilan colectivamente dando lugar a la llamada banda de resonancia plasmónica



(BRP), la cual es característica de cada material y en el caso de las nanopartículas metálicas de oro en solución, es observada cerca de los 520 nm (Villa *et al.*, 2016). En la figura 3, se presenta el espectro de absorción de una de las muestras que adquirieron un color crema después de la síntesis (Sn/Au), observándose que efectivamente en estos materiales no se detecta ninguna absorción en la zona característica del plasmón de oro (500-600 nm), mientras que el espectro UV-visible de los 3 catalizadores que presentaron un color morado durante la síntesis, mostraron también una banda de resonancia plasmónica en 549 nm, la cual es asociada con nanopartículas de oro metálico cuando están soportadas.

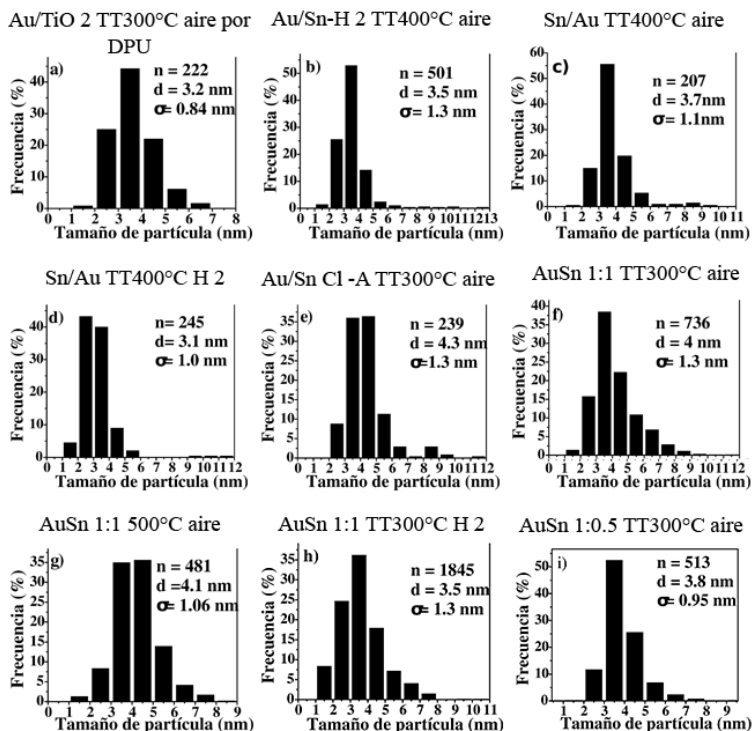
**FIGURA 3.** Espectros de UV-visible de los catalizadores bimetálicos Au-Sn/TiO<sub>2</sub> que presentaron una tonalidad morada durante la síntesis y del catalizador Sn/Au que se caracterizó por una tonalidad color crema.



Fuente: Elaboración de los autores.

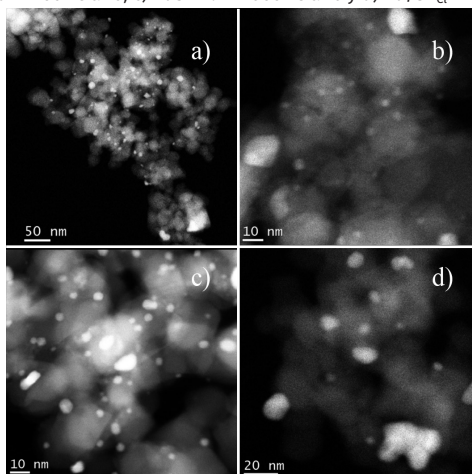
Por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron micrografías representativas de contraste Z (figura 4), a partir de las cuales se obtuvo el tamaño promedio de partícula y su distribución en los catalizadores más representativos. En general, se aprecian tamaños de partícula promedio similares, aunque también se observa que en los catalizadores preparados por co-depósito o en presencia de cloruros hay una tendencia a presentar un tamaño de partícula ligeramente mayor y una menor homogeneidad, no obstante, se puede asumir que cualquier mejora en el rendimiento catalítico podría ser atribuido a un efecto sinérgico dado por la interacción de los metales y el arreglo final de los átomos en la superficie de la partícula más que al tamaño de esta o a su interacción con el soporte. En la tabla 3, se presentan los histogramas de cada uno de los catalizadores evaluados por esta técnica y se especifica el número de partículas utilizadas para el análisis estadístico (n), el diámetro promedio de partícula (d) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) obtenida.

**TABLA 3.** Histogramas de distribución de tamaños de los catalizadores caracterizados por TEM.



Fuente: Elaboración de los autores.

**FIGURA 4.** Imágenes de contraste Z de algunos de los catalizadores más representativos: a) Au/TiO<sub>2</sub> TT300 °C aire, b) Sn/Au TT400 °C aire, c) AuSn 1:1 TT300 °C aire y d) Au/Sn<sub>Cl</sub>-A TT300 °C aire.



Fuente: Elaboración de los autores.

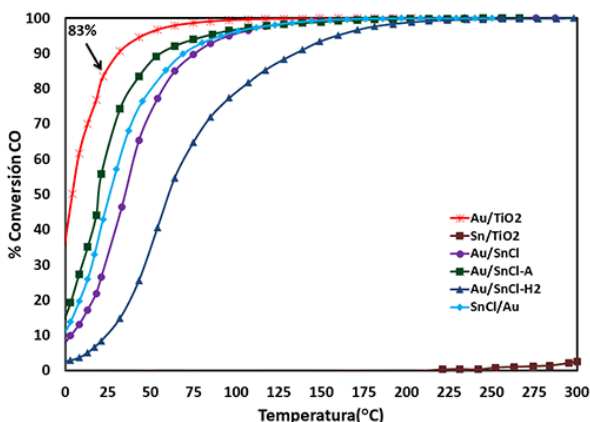
## Pruebas catalíticas

### Catalizadores preparados por DPU secuencial

El rendimiento catalítico de los catalizadores preparados está íntimamente relacionado con los precursores utilizados. En este sentido, la actividad catalítica de los catalizadores preparados a partir de  $\text{SnCl}_2$  se vio seriamente afectada, como se observa en la figura 5. Este comportamiento puede atribuirse principalmente a dos factores, ambos relacionados con la selección del  $\text{SnCl}_2$  como precursor: 1) la reducción del oro durante la síntesis (presencia de centros de nucleación previos a la activación), y, 2) la presencia de cloruros, pues si estos no son completamente eliminados durante la síntesis, pueden envenenar a los catalizadores de oro utilizados en la reacción de oxidación CO e inhibir su actividad por el envenenamiento directo del sitio activo o, como lo muestran algunos trabajos teóricos, dan lugar a una débil adsorción de  $\text{O}_2$  y una baja estabilidad del complejo intermedio  $\text{CO}\cdot\text{O}$  (Broqvist *et al.* 2004). Dentro de este grupo de catalizadores, el único que no presentó un color morado fue el catalizador  $\text{Au}/\text{SnCl}_2\text{-A}$ , en el cual se evitó la reducción del oro debido a la obtención del  $\text{SnO}_2$  durante el tratamiento intermedio con aire a  $300^\circ\text{C}$ , sin embargo, probablemente debido a la presencia de los cloruros y un tamaño promedio de partícula de  $4.3\text{ nm}$  se obtuvo una conversión de CO del 55% a temperatura ambiente con respecto al 83% alcanzado por el catalizador monometálico de oro.

La influencia que tiene el método de síntesis se observa claramente en los catalizadores preparados por DPU secuencial y las modificaciones realizadas en el procedimiento. A diferencia de los catalizadores preparados a partir de  $\text{SnCl}_2$ , los sintetizados con  $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  presentaron un mejor rendimiento catalítico, pero solo uno de ellos mostró un efecto sinérgico en la reac-

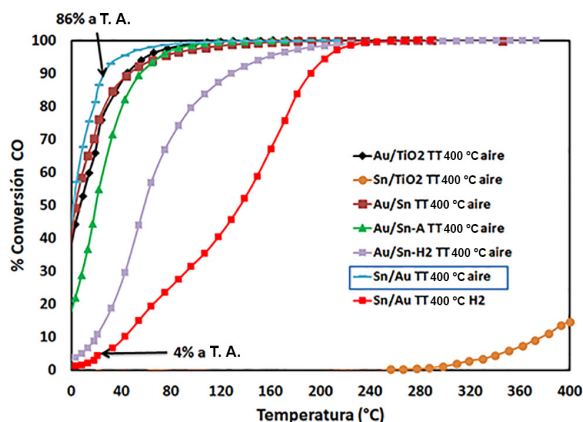
**FIGURA 5.** Conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos y bimetalicos Au-Sn/ $\text{TiO}_2$  preparados por DPU secuencial a partir de  $\text{SnCl}_2$  y activados a  $300^\circ\text{C}$  en flujo de aire.



Fuente: Elaboración de los autores.

ción de oxidación de CO. Es importante mencionar que los catalizadores fueron activados en flujo de aire a diferentes temperaturas, resultando 400 °C la temperatura óptima de activación. En la figura 6, se muestra la actividad alcanzada por estos materiales, observándose en primer lugar que el oro presenta aproximadamente 70% de conversión a temperatura ambiente, mientras que el Sn/TiO<sub>2</sub> no es activo sino hasta temperaturas por arriba de los 250 °C, de tal manera que cualquier mejora en la actividad catalítica a temperatura ambiente es resultado de un efecto de sinergia entre ambos metales más que un aporte individual. Por otro lado, se aprecia que un tratamiento intermedio no favorece la actividad catalítica e incluso se ve disminuida respecto a la referencia monometálica de oro, lo cual puede atribuirse a varios factores, entre ellos, una menor interacción Au-TiO<sub>2</sub>. En particular, al tratar térmicamente el precursor de estaño en aire, se obtiene SnO<sub>2</sub> sobre el cual se podría ver favorecido el depósito de oro en lugar de hacerlo directamente sobre el TiO<sub>2</sub>. En cambio, cuando el tratamiento intermedio se hace en hidrógeno se obtiene estaño metálico, especie que propicia la reducción espontánea del oro durante la síntesis y que se distingue por adquirir una tonalidad morada. En este caso, se obtiene un catalizador (Au/Sn-H<sub>2</sub>) que a pesar de tener en su mayoría partículas relativamente pequeñas (3.5 nm) obtuvo apenas el 10% de conversión a temperatura ambiente, por lo cual también cabe la posibilidad de que haya migración del estaño hacia la superficie del catalizador durante el proceso de activación, propiciando en cierto grado la oclusión de las nanopartículas de oro. El catalizador que presentó sinergia en la reacción fue aquel cuya síntesis consiste en depositar en primer lugar el oro y posteriormente el estaño (Sn/Au TT 400 °C en aire), observándose un ligero incremento de la actividad a temperatura ambiente (~86%), lo cual probablemente se relaciona con la formación de óxido de estaño, el cual podría estar activando el oxígeno

**FIGURA 6.** Conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometálicos y bimetalicos Au-Sn/TiO<sub>2</sub> preparados por DPU secuencial a partir de Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Sn•3H<sub>2</sub>O.



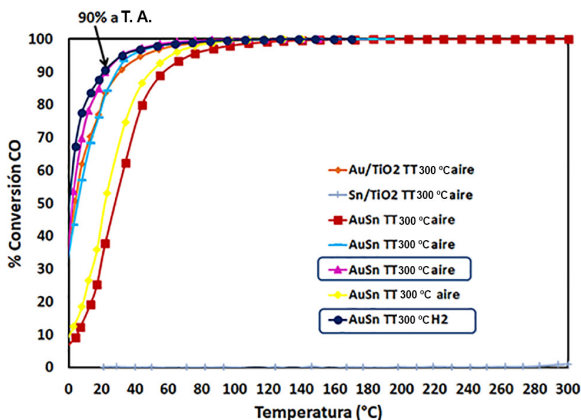
Fuente: Elaboración de los autores.

en la interfase de la nanopartícula de oro y el soporte o inclusive podría estarse comportando como una especie móvil durante la reacción de oxidación de CO. Al activar el catalizador a 400 °C en un atmósfera reductora ( $H_2$ ) en lugar de aire, se nota que a pesar de tener un menor tamaño de partícula (3.1 nm) de acuerdo con los resultados de TEM, este catalizador logra solo un 4% de conversión de CO a 22 °C, apreciándose un decremento significativo en comparación al 86% alcanzado cuando la activación se realiza con aire y se obtienen partículas con un tamaño promedio ligeramente mayor (3.7 nm), por lo cual se sugiere que al realizar la activación con  $H_2$ , el estaño se está reduciendo y segregando aleatoriamente en el catalizador obstruyendo los sitios activos de oro o quizá se está formando una aleación con una mayor proporción de átomos de estaño en la superficie de la partícula.

### Catalizadores preparados por co-DPU

El catalizador bimetalico preparado por co-depósito a partir de  $Na_2O_3Sn \cdot 3H_2O$  también presentó un efecto sinérgico en la oxidación de CO al ser activado a 300 °C en flujo de aire, presentando aproximadamente un 90% de conversión a temperatura ambiente (figura 7). No obstante, a diferencia del catalizador bimetalico preparado mediante depósito secuencial, en el cual la actividad se vio inhibida cuando la activación se realizó en una atmósfera reductora, y en cuyo caso sucedió lo opuesto, es decir, se obtuvo un catalizador que también presenta un efecto sinérgico y es equiparable al mostrado cuando la activación se realiza en aire, lo cual podría ser resultado de una mejor distribución de las especies activas en el soporte durante la síntesis y probablemente a la formación de partículas bimetalicas con una mejor distribución de átomos en superficie cuando la activación se realiza con  $H_2$ . Por otro lado, en algunos de los catalizadores bimetalicos sintetizados, la distri-

**FIGURA 7.** Conversión de CO vs temperatura de los catalizadores monometalicos y bimetalicos Au-Sn preparados por co-DPU a partir de  $Na_2O_3Sn \cdot 3H_2O$ .

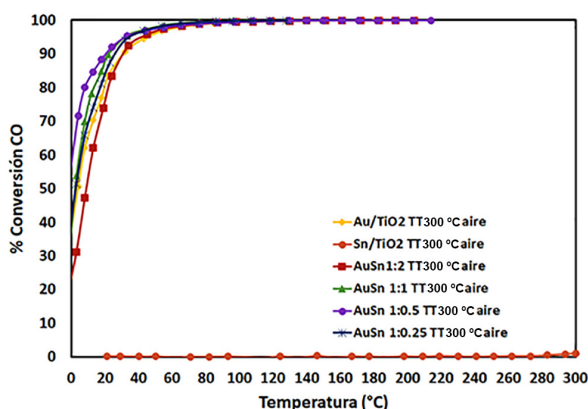


Fuente: Elaboración de los autores.

bución de tamaño de partícula también podría estar jugando un papel importante en la actividad catalítica, como es el caso de los catalizadores bimetálicos preparados por co-depósito y activados en flujo de aire a 300 y 500 °C, en los cuales se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 4 y 4.1 nm, respectivamente, con la diferencia de que, en el primero, aproximadamente el 56% de las partículas son de 3.5 nm, mientras que en el catalizador activado a 500 °C este mismo porcentaje corresponde a partículas mayores a 4-5 nm.

Al evaluar el desempeño de los catalizadores bimetálicos con diferentes relaciones molares se encontró que la actividad catalítica se ve desfavorecida cuando hay una mayor cantidad de estaño en el sistema (relación 1:2), mientras que se observa una mayor actividad a bajas temperaturas (56% de conversión a 0 °C) cuando los metales Au:Sn tienen una relación 1:0.5, es decir, hay una relación óptima de los metales que favorece la reacción de oxidación de CO (figura 8).

**FIGURA 8.** Conversión de CO vs temperatura de los catalizadores bimetálicos Au-Sn/TiO<sub>2</sub> con diferentes relaciones molares preparados por co-DPU a partir de Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Sn•3H<sub>2</sub>O.



Fuente: Elaboración de los autores.

En general, en la tabla 4, se observa de forma clara que el desempeño catalítico de los materiales no depende del tamaño de las nanopartículas y que por lo tanto la eficiencia catalítica de los materiales es resultado de otros factores como por ejemplo el arreglo estructural de los átomos de oro y estaño en cada uno de los sistemas bimetálicos.

### Caracterización superficial de los materiales

Uno de los parámetros que controlan la velocidad de la reacción, objeto de varios estudios, es el estado de oxidación de los sitios activos, mismo que a la fecha sigue siendo un tema controversial. Se han realizado estudios que incluyen la síntesis de nanopartículas de oro soportadas en óxidos no reducibles (inertes), por ejemplo, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales no son capaces de activar el oxígeno o transferir carga al soporte. Estos catalizadores han sido sometidos a

**TABLA 4.** Porcentaje de conversión de CO y su relación con el tamaño de partícula de oro.

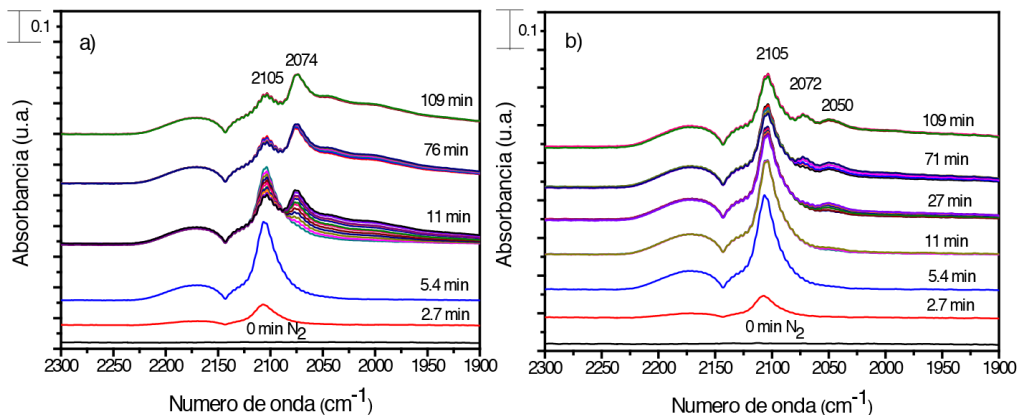
Método de síntesis	Catalizador	Conversión (%)	Tamaño de partícula (nm)
DPU	Au/TiO <sub>2</sub> TT400 °C aire	70	
	Au/TiO <sub>2</sub> TT300 °C aire	83	3.2
DPU secuencial	Sn/Au TT400 °C aire	86	3.7
	Sn/Au TT400 °C H <sub>2</sub>	4	3.1
	Au/Sn-A TT400 °C aire	54	
	Au/Sn-H <sub>2</sub> * TT400 °C aire	10	3.5
co-DPU	AuSn TT300 °C H <sub>2</sub>	89	3.5
	AuSn TT300 °C aire	90	4
	AuSn TT500 °C aire	38 %	4.1
	AuSn 1:0.5 TT300 °C aire	91	3.8
	AuSn 1:2 TT300 °C aire	83	

Fuente: Elaboración de los autores.

condiciones de presión, temperatura y presencia de atmósferas oxidantes y reductoras con la finalidad de formar especies de oro con diferentes estados de oxidación, para tratar de determinar bandas características en IR asignadas a CO adsorbido en especies específicas de oro. De manera general, se sabe que los catalizadores de oro pueden formar carbonilos con oro metálico, aniónico o catiónico, sin embargo, la asignación de algunas de estas bandas características aún es polémica (Chakarova *et al.*, 2011; Roze *et al.*, 2009). Por otro lado, al ser el DPU un método de preparación reproducible, se espera que al activar el catalizador de referencia Au/TiO<sub>2</sub> con aire a 300 y 400 °C, respectivamente, la principal diferencia aparente radique en el tamaño de partícula, pues de acuerdo con investigaciones previas, en las que catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> son sometidos a diferentes temperaturas de activación y gas de tratamiento, se ha encontrado que el tamaño de nanopartículas de oro soportado crece al incrementar la temperatura de activación y se reduce cuando el gas de tratamiento es hidrógeno en vez de aire (Mahmood *et al.*, 2014; Zanella y Louis, 2005). No obstante, hay una evidente diferencia en la forma como se adsorbe la molécula de CO en el catalizador monometálico activado a 300 y 400 °C, respectivamente (figura 9). Mientras que en la muestra monometálica activada a 300 °C se ve favorecida la adsorción en sitios Au<sup>δ-</sup>-CO, en el oro monometálico activado a 400 °C, al inicio hay una adsorción de CO preferencialmente en sitios de oro metálico que se caracteriza por el crecimiento de la banda en 2105 cm<sup>-1</sup>, misma que va disminuyendo gradualmente para dar paso a la formación de las bandas asignadas a la adsorción de CO en sitios de oro parcialmente reducido, es decir, a 400 °C, se presenta una menor transferencia de carga de molécula de CO a las partículas de oro.



**FIGURA 9.** Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente en el catalizador monometálico Au/TiO<sub>2</sub> activado *in situ* con aire: a) 300 °C, y, b) 400 °C.



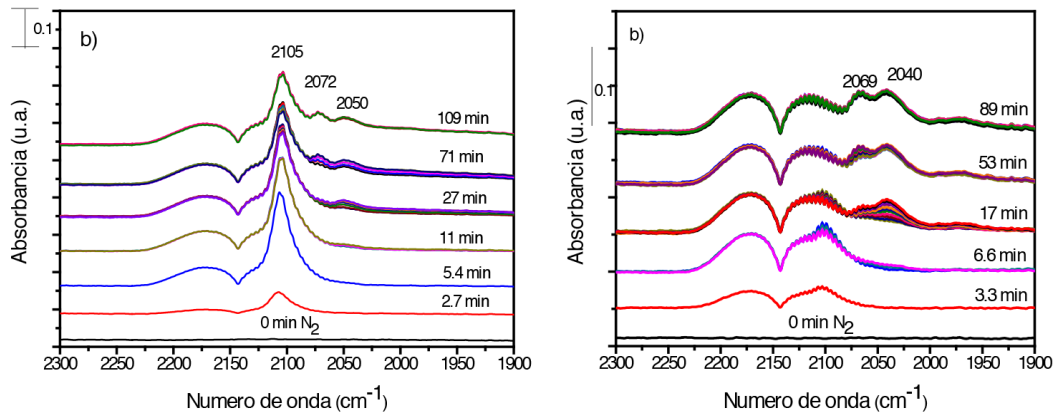
Fuente: Elaboración de los autores.

En el caso del catalizador monometálico Sn/TiO<sub>2</sub>, se ha reportado que el Sn no absorbe el CO a temperatura ambiente (Gallo *et al.*, 2013), por lo que cualquier cambio en los espectros de adsorción de CO de los catalizadores bimetalicos con respecto a las referencias monometálicas es indicio de la interacción que existe entre ambos metales.

El comportamiento del catalizador bimetalico Sn/Au, respecto a la referencia de oro, presenta un ligero incremento en la intensidad de la banda relacionada con la formación de sitios Au<sup>δ</sup>, de lo cual se podría asumir que esta banda está relacionada con partículas de menor tamaño o, bien, que la presencia del estaño favorece la transferencia de carga a la partícula de oro, por lo cual el incremento en la actividad podría ser resultado de un efecto electrónico.

No obstante, cuando el catalizador es activado en una atmósfera reductora, también se presenta un efecto estructural que en vez de potenciar la reacción, la inhibe, lo cual se aprecia en los resultados de las pruebas de reacción y se comprueba al observar los espectros DRIFT obtenidos (figura 10b), en los cuales se ve que la banda en ~2100 cm<sup>-1</sup> tiene una intensidad tan baja que no sobrepasa la de las bandas características del CO gaseoso, solo después de los primeros 15 minutos comienza a formarse una pequeña banda en 2040 cm<sup>-1</sup> y, finalmente, a aproximadamente 53 minutos aparece otra banda en 2070 cm<sup>-1</sup>, observándose que en ambos casos la intensidad es muy baja en comparación con la intensidad mostrada por la referencia monometálica. Este comportamiento sugiere que la activación en H<sub>2</sub> favorece la segregación del estaño hacia la superficie de las partículas cubriendo de esta forma los sitios activos de oro e inhibiendo la reacción de oxidación de CO.

**FIGURA 10.** Espectros DRIFT de adsorción de CO a temperatura ambiente en el catalizador bimetalico Sn/Au activado *in situ* a 400 °C en a) aire, y, b) H<sub>2</sub>.



Fuente: Elaboración de los autores.

En el caso del catalizador bimetalico preparado por co-depósito y activado tanto en aire como H<sub>2</sub>, los espectros DRIFT no fueron muy diferentes entre sí, por lo cual resulta complicado explicar cómo participa el estaño en este sistema, sin embargo, se puede concluir que su presencia modifica la forma en que el oro adsorbe el CO y esto es resultado del método de síntesis, las condiciones de activación o incluso de una suma de ambos factores.

## Conclusiones

El método DPU permite depositar estaño en TiO<sub>2</sub> utilizando como precursores tanto Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Sn·3H<sub>2</sub>O como SnCl<sub>2</sub>. En los sistemas bimetalicos sintetizados por el método secuencial, ambos metales se depositan al 100%, mientras que por co-depósito, el estaño se deposita en aproximadamente un 80% respecto a la carga teórica. La selección del precursor es el parámetro que mayor relevancia tuvo en la actividad catalítica presentada en la reacción de oxidación de CO. En particular, el SnCl<sub>2</sub> no permitió la obtención de un catalizador eficiente en la reacción de oxidación de CO con ninguno de los dos métodos empleados. En cuanto a la síntesis de los catalizadores bimetalicos preparados por depósito secuencial, se aprecia que pequeñas variaciones como el orden en que son depositados los metales o un tratamiento intermedio en una atmósfera oxidante o reductora pueden influir significativamente en el desempeño catalítico de los materiales. De los cuatro catalizadores sintetizados por este método, solo el procedimiento que consistió en depositar en primer lugar el oro y posteriormente el estaño permitió obtener un catalizador que presentó un efecto sinérgico en la reacción de oxidación de CO, el cual, dadas las condiciones de activación (400 °C en aire), se sugiere que es resultado de

la activación de  $O_2$  favorecida por la presencia de especies de óxido de estaño. Por otro lado, en los catalizadores sintetizados por co-depósito se advierte la formación de partículas bimetalicas y se observa que la relación molar entre los metales también juega un papel importante; dentro de esta serie de catalizadores, la relación óptima para catalizar la reacción de oxidación CO fue Au:Sn 1:0.5, probablemente debido a que una mayor proporción de estaño en la superficie podría provocar la oclusión de los átomos de oro y por tanto inhibir la actividad catalítica. Los resultados obtenidos por DRIFTS muestran que efectivamente hay interacción entre los metales; sin embargo, no fue posible determinar con certeza su naturaleza. Finalmente, el presente trabajo muestra que el DPU es un método viable para la síntesis del sistema bimetalico Au-Sn, el cual posee propiedades interesantes que lo hacen un prospecto para ser evaluado en otras reacciones de interés ambiental.

## Referencias

- Aguilar-Tapia, A., Zanella, R. (2017). Las nanopartículas bimetalicas y algunas de sus aplicaciones. *Mundo Nano*, 10(19): 72-92.  
<http://dx.doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2017.19.61783>
- Aiqin, W., Xiao, Y. L., Chung-Yuan, M., Tao, Z. (2013). Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*, 308: 258-271.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.023>
- Broqvist, P., Molina, L. M., Gronbecka, H., Hammer, B. (2004). Promoting and poisoning effects of Na and Cl co-adsorption on CO oxidation over MgO-supported Au nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 227: 217-226.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.07.009>
- Caudillo-Flores, U., Muñoz-Bautista, M. J., Fernández-García, M., Kubacka, A. (2018). Bimetallic Pt-Pd co-catalyst Nb-doped  $TiO_2$  materials for  $H_2$  photo-production under UV and visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238: 533-545. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.047>
- Chakarova, K., Mihaylov, M., Ivanova, S., Centeno, M. A., Hadjiivanov, K. (2011). Well-defined negatively charged gold carbonyls on Au/ $SiO_2$ . *Journal of Physical Chemistry C*, 115: 21273-21282. <http://dx.doi.org/10.1021/jp2070562>
- Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L. (2008). Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 25(3): 241-258.  
<http://dx.doi.org/10.1080/02652030701744538>
- Chen, Z., Della, C., Falletta, E., Lo M., Pasta, M., Rossi, M., Santo, N. (2008). Facile synthesis of polyaniline using gold catalyst. *Journal of Catalysis*, 259(1): 1-4.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.07.006>
- Combata, D., Concepción, P., Corma, A. (2014). Gold catalysis for the synthesis of aromatic azocompounds from nitroaromatics in one step. *Journal of Catalysis*, 311: 339-349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.014>
- Corti, C. W., Holliday, R. J., Thomson, D. T. (2007). Progress towards the commercial

- application of gold catalysts. *Topics in Catalysis*, 44(1-2): 331-343.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s11244-007-0307-7>
- Darabdhara, G., Das, M. R. (2018). Bimetallic Au-Pd nanoparticles on 2D supported graphitic carbon nitride and reduced graphene oxide sheets: A comparative photocatalytic degradation study of organic pollutants in water. *Chemosphere*, 197: 817-829. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.073>
- Delannoy, L., Chantry, R. L., Casale, S., Li, Z. Y., Borensztein, Y., Louis, C. (2013). HRTEM and STEM-HAADF characterization of Au/TiO<sub>2</sub> and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for a better understanding of the parameters influencing their properties in CO oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15: 3473-3479.  
<http://dx.doi.org/10.1039/C2CP44157H>
- Dien, L., Ishida, T., Taketoshi, A., Truong, D., Chinh, H., Honma, T., Murayama, T., Haruta, M. (2019). Supported gold cluster catalysts prepared by solid grinding using a non-volatile organogold complex for low-temperature CO oxidation and the effect of potassium on gold particle size. *Applied Catalysis B: Environmental*, 241: 539-547. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.053>
- Freakley, S., He, Q., Harry, J., Lu, L., Crole, D., Morgan, D., Ntainjua, E., Edwards, J., Carley, A., Borisevich, A., Kiely, C., Hutchings, G. (2016). Palladium-tin catalysts for the direct synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with high selectivity. *Science*, 351(6276): 965-8, febrero 26. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aad5705>
- Gallo, A., Psaro, R., Guidotti, M., Dal Santo, V., Della Pergola, R., Masih, D., Izumi, Y. (2013). Cluster-derived Ir-Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts for the catalytic dehydrogenation of propane: a spectroscopic study. *Dalton Transactions*, 42: 12714-12724.  
<http://dx.doi.org/10.1039/C3DT51144H>
- Ghazi, Y., Haddadi, F., Kamaladini, H. (2018). Gold nanoparticle biosensors, a novel application in gene transformation and expression. *Molecular and Cellular Probes*, 41:1-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcp.2018.07.002>
- Hao, Y., Milhaylov, M., Ivanova, E., Hadjivanov, K., Knozinger, H., Gates, B. C. (2009). CO oxidation catalyzed by gold supported on MgO: Spectroscopic identification of carbonate-like species bonded to gold during catalyst deactivation. *Journal of Catalysis*, 261: 137-149.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.005>
- Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., Iilima, S. (1989). Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 115(2): 301-309.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1)
- Haruta, M. (1997). Size and support dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, 36: 153-156. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8)
- Haruta, M. (2003). When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles. *Chemical Record*, 3: 75-87. <http://dx.doi.org/10.1002/tcr.10053>
- Haruta, M. (2011). Spiers Memorial Lecture Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles. *Faraday Discussions*, 152: 11-32.
- Horlyck, J., Lawrey, C., Lovell, E. C., Amal, R., Scott, J. (2018). Elucidating the impact of Ni and Co loading on the selectivity of bimetallic NiCo catalysts for dry

- reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 352: 572-580.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.009>
- Janssens, T. V. W., Carlsson, A., Puig-Molina, A., Clausen, B. S. (2006). Relation between nanoscale Au particle structure and activity for CO oxidation on supported gold catalyst. *Journal of Catalysis*, 240: 108-113.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.008>
- Konova, P., Naydenov, A., Venkov, C., Mehandjiev, D., Andreeva, D., Tabakova, T. (2004). Activity and deactivation of Au/TiO<sub>2</sub> catalyst in CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A*, 213: 235-240.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2003.12.021>
- López-Acevedo, O., Kacprzak, A. K., Akola, J., Hakkinen, H. (2010). Quantum size effects in ambient CO oxidation catalyzed by ligand-protected gold cluster. *Nature Chemistry*, 2: 329-334. <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.589>
- Ma, X., Sun M., Lin Y., Liu Y., Luo F., Guo L., Qiu B., Lin Z., Chen G. (2018). Progress of visual biosensor based on gold nanoparticles. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 46:1-10.
- Mahmood, A., Ramay, S. M., Al-Zeghayer, Y., Haider, S., Shar, M., Khalid, Y. (2014). Thermal treatment effect on catalytic activity on Au/TiO<sub>2</sub> for CO oxidation. *Applied Mechanics and Materials*, 548-549: 254-258.
- Margitfalvi, J. L., Borbáth, I., Lázár, K., Tfirst, E., Szegedi, A., Hegedüs, M., Göbölös, S. (2001). *In situ* characterization of Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts used in low temperature oxidation of CO. *Journal of Catalysis*, 203: 94-103.  
<http://dx.doi.org/10.1006/jcat.2001.3237>
- Michalak, W. D., Krier, J. M., Alayoglu, S., Shin, J-Y., K Wangjin, A., Kyriakos, K., Liu, Z., Somorjai, G. A. (2014). CO oxidation on PtSn nanoparticle catalysts occurs at the interface of Pt and Sn oxide domains formed under reaction conditions. *Journal of Catalysis*, 312: 17-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.005>
- Pongthawornsakun, B., Mekasuwandumrong, O., Santos Aires, F. J. C., Buchel, R., Baiker, A., Pratsinis, S. E., Panpranot, J. (2018). Variability of particle configurations achievable by 2-nozzle flame syntheses of the Au-Pd-TiO<sub>2</sub> system and their catalytic behaviors in the selective hydrogenation of acetylene. *Applied Catalysis A: General*, 549: 1-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.014>
- Roze, E., Quinet, E., Caps, V., Bianchi, D. (2009). Experimental microkinetic approach of the surface reconstruction of gold particles during the adsorption of CO at 300 K on 1% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, 113: 8194-8200.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp811194b>
- Ruiz, M., Lick, I., Ponzi, M., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Ponzi, E. (2011). Combustion of diesel soot in NO/O<sub>2</sub> presence. Cesium nitrate and gold catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 392(1-2): 45-56.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.024>
- Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Traverse, A., Zanella, R. (2011). Bimetallic Au-Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 281(1): 40-49.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.003>

- Sandoval, A., Delannoy, L., Méthivier, C., Louis, C., Zanella, R. (2015). Synergetic effect in bimetallic Au-Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation: New insights from *in situ* characterization. *Applied Catalysis A: General*, 504: 287-294. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.022>
- Sodomi, F., Borbáth, I., Hegedus, M., Lázár, K., Sajó, I., Geszti, O., Rojas, S., García Fierro, J. L., Margitfalvi, J. (2009). Promoting effect of tin oxides on alumina-supported gold catalysts used in CO oxidation. *Applied Surface Science*, 256: 726-736. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.08.049>
- Taniya, K., Jinno, H., Kishida, M., Ichihashi, Y., Nishiyama, S. (2012). Preparation of Sn-modified silica-coated Pt catalysts: A new Pt-Sn bimetallic model catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde. *Journal of Catalysis*, 288: 84-91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.006>
- Urresta, J., González, O., Rodríguez, J. (2014). Preparación y caracterización del óxido de estaño y su uso como catalizador en la reacción de epoxidación de es-teres grasos insaturados. *Ingeniería y Competitividad*, 16(1): 49-59.
- Villa, A., Dimitratos, N., Chan-Thaw, C., Hammond, C., Veith, G., Wang, D., Manzoli, M., Prati, L., Hutchings, G. (2016). Characterization of gold catalysts. *Chemical Society Reviews*, 45: 4953-4994. <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00350D>
- Wang, S., Huang, J., Geng, L., Zhu, B., Wang, X., Wu, S., Zhang, S., Huang, W. (2006). Tin dioxide supported nanometric gold: Synthesis, characterization, and low temperature catalytic oxidation of CO. *Catalysis Letter*, 108(1-2): 97-102. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-006-0017-y>
- Widmann, D., Behm, R. (2016). Formation and removal of active oxygen species for the non-catalytic CO oxidation on Au/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Chinese Journal of Cataly-sis*, 37: 1684-1693. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62452-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62452-X)
- Yu, K., Wu, Z., Zhao, Q., Li, B., Xie, Y. (2008). High-temperature-stable Au@SnO<sub>2</sub> core/shell supported catalyst for CO oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(7): 2244-2247. <http://dx.doi.org/10.1021/jp711880e>
- Zanella, R. (2014). Aplicación de los nanomateriales en catálisis. *Mundo Nano*, 7(12): 66-82, enero-junio.
- Zanella, R., Delannoy, L., Louis, C. (2005). Mechanism of deposition of gold precur-sor onto TiO<sub>2</sub> during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Applied Catalysis A: General*, 291: 62-72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2005.02.045>
- Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., Louis, C. (2002). Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chem-istry B*, 106:7634-7642. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0144810>
- Zanella, R., Louis, C. (2005). Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO<sub>2</sub> samples. *Catalysis Today*, 107-108: 768-777. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.008>

