



SÍNTESIS DE COLOIDES DE Au, Ir E Ir-Au Y SU ESTUDIO EN LA HIDROGENACIÓN DE ACROLEÍNA EN FASE GAS

COLLOID SYNTHESIS OF Au, Ir AND Ir-Au AND ITS STUDY ON HYDROGENATION OF ACROLEIN IN GAS PHASE

Hugo A. Rojas Sarmiento*
Sonia Mancipe Estévez**
José J. Martínez Zambrano***
Patricio Reyes****
María H. Brijaldo*****

Recepción 14/03/2012
Evaluación 06/06/2012
probado 17/07/2012

Resumen

Estudiamos la síntesis de catalizadores coloidales de Au, Ir e Ir-Au, soportados en TiO_2 . Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), fisisorción de nitrógeno, quimisorción de hidrógeno y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La actividad catalítica se evaluó en la hidrogenación selectiva de acroleína en fase gas. Los resultados de caracterización indicaron que las partículas metálicas no estaban completamente reducidas, por lo que fue necesario un posterior tratamiento térmico de reducción a 773 K; tratamiento que no afectó el tamaño de partícula obtenido por microscopía electrónica de transmisión. La adición de iridio a oro incrementó la capacidad de disociación de hidrógeno con respecto al catalizador de oro monometálico y mejoró su actividad catalítica en la hidrogenación selectiva del grupo C=O de la acroleína.

* Doctor en Química, Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia -UPTC-, Tunja, Colombia. Autor de correspondencia: hurojas@udec.cl

** Magister en Ingeniería y Ciencias de los materiales, Grupo de Catálisis UPTC, Tunja, Colombia.

*** Magister en Química, Grupo de Catálisis UPTC, Tunja, Colombia.

**** Magister en Química, Grupo de Catálisis, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

***** Magister en Química, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, Universidade Federal Fluminense, Niterói - RJ-Brasil.

Palabras claves: Hidrogenación, acroleína, coloides, oro, iridio, TiO_2 .

Abstract

We studied the synthesis of colloidal catalysts of Au, Ir and Au-Ir, supported on TiO_2 . The solids obtained were characterized by X ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), nitrogen physisorption, chemisorption of hydrogen and transmission electronic microscopy (TEM). The catalytic activity was evaluated in the selective hydrogenation of acrolein in gas phase. The results of characterization indicated that the metal particles were not completely reduced, so it was necessary a subsequent heat treatment of reduce at 773K. This treatment did not affect the particle size obtained by transmission electron microscopy. The addition of iridium to gold increased the dissociation capacity of hydrogen with respect to the monometallic gold catalyst and improved catalytic activity in the selective hydrogenation of C=O group of acrolein.

Keywords: Hydrogenation, acrolein, colloids, gold, iridium, TiO_2 .

Introducción

Dentro de las reducciones quimioselectivas de aldehídos α,β -insaturados, se convierte en un gran reto científico la hidrogenación del enlace C=O en la molécula de acroleína. La ausencia de sustituyentes en el enlace C=C, desfavorece la adsorción preferencial del grupo C=O, la reducción de acroleína produce una baja selectividad en comparación con las moléculas de crotonaldehído, citral y cinamaldehído [1]. Un enfoque útil es el uso de catalizadores de oro soportado, que han mostrado favorecer la conversión hacia los alcoholes insaturados en las hidrogenaciones selectivas [1 - 8]. Sin embargo, la capacidad de disociación de hidrógeno en los catalizadores de oro es menor comparada con los metales del grupo 8-10 [9, 6]. Por tanto, la modificación de partículas de oro por un segundo metal que favorezca la velocidad de disociación de hidrógeno molecular y además incremente la actividad catalítica del oro, es un aspecto interesante en catálisis heterogénea, por esto ha sido de provecho el estudio de partículas bimetalicas de Ir-Au soportadas [10, 11].



Por otra parte, el control en la formación de clusters de Au⁰, permite investigar la dependencia del tamaño de partícula en el comportamiento catalítico, generalmente los catalizadores de oro soportado son sintetizados por impregnación incipiente [12], deposición-precipitación [13] o coprecipitación [5], mostrándose en estos métodos que el soporte influye drásticamente en la formación de los clusters de oro [7]. Una metodología interesante es la síntesis de coloides metálicos [14 - 16], que por reducción química de sus sales precursoras, presentan tamaños de partícula independientes del soporte. Para prevenir la agregación de las nanopartículas metálicas, son empleados agentes estabilizantes, pero muchas veces estos interfieren en la selectividad obtenida [17]. En este sentido, debe recurrirse a métodos donde se use el soporte como agente estabilizante. Recientemente, Reyes et al., [18] informaron que es posible obtener coloides de Pt con un pequeño tamaño de partícula, usando el soporte como agente estabilizante y reduciendo el metal a altas presiones de hidrógeno en medio básico. La solubilidad del metal en la solución se incrementa y a su vez se desplaza el equilibrio de óxido-reducción a la formación del metal reducido y soportado.

En este trabajo se buscó la optimización de coloides metálicos de oro, respecto al tamaño y composición. La síntesis de coloides condujo a excepcionales selectividades hacia la reducción preferencial del grupo carbonilo en la acroleína, además fue posible la obtención de sistemas bimetálicos que incrementaron la capacidad hidrogenante del oro.

Parte experimental

Las muestras coloidales de Au (1%), Ir (1%) y Au-Ir (0.5-0.5%), se prepararon en suspensión del soporte por el método de alta presión de H₂ en medio básico, método reportado por Reyes et al., [18], para lo cual 3 g de soporte (TiO₂ Degussa P-25), una solución estequiométrica de NaOH y el precursor metálico se sometieron a una presión de H₂ de 4,13 MPa en un autoclave recubierto de teflón durante 24 h, con agitación a 1000 rpm, posterior filtración y secado bajo vacío a temperatura ambiente. Los precursores usados fueron H₂IrCl₆ (Aldrich) y HAuCl₄ (Aldrich).

El área superficial de los sólidos fue evaluada por el método del punto B en un equipo Micromeritics Autochem 2920. Los análisis de difracción de

rayos X (XRD) se realizaron en un equipo X' Pert + PRO system PANalytical (configuración: Bragg-Brentano). Los estudios de reducción a temperatura programada (TPR) se evaluaron en un equipo Micromeritics Autochem 2920, asistido por espectrometría de masas, utilizando una mezcla de 10% H₂/Ar (30 mL/min). Para determinar la dispersión metálica, se hicieron estudios de quimiadsorción de H₂, bajo la metodología de titulación oxígeno-hidrógeno a 308 K, en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para los catalizadores reducidos, se realizaron en un equipo Jeol JEM-1200 EXII. El tamaño de partícula no se vio afectado por el tratamiento térmico a 773 K.

La reacción de hidrogenación de acroleína se hizo en fase gas a 313 K, utilizando 0.2g de catalizador y una cantidad de acroleína puesta en un saturador, por el cual se hizo pasar un flujo de hidrógeno (50 ml/min), mientras la acroleína se encontraba a baja presión de vapor a condiciones estándar. El tiempo de reacción fue de 2 h. Previo a la reacción, los catalizadores fueron activados in-situ a 773 K, así de esta manera se pudo asegurar la reducción completa de los sólidos sintetizados por coloides de alta presión de hidrógeno y el efecto SMSI de los catalizadores, con lo que se favoreció la hidrogenación de acroleína. Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases Varian 3400, con el uso de una columna capilar HP Wax.

Resultados y discusión

En la Figural se pueden observar los perfiles de difracción de rayos X de los coloides sin reducir. La línea de difracción más intensa de oro aparece a 38° con plano (111), que coincide con una de las señales de TiO₂. Puede indicarse la probable presencia de especies cristalinas de partículas metálicas de Au. Una situación similar se presenta en los perfiles de difracción de los catalizadores de Ir/TiO₂ e Ir-Au/TiO₂, los cuales muestran un pico a 41° correspondiente al soporte, y cercano a una de las líneas de difracción de Ir.

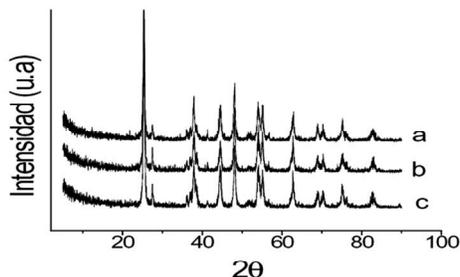


Figura 1. Perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores de (a) Ir/TiO₂, (b) Ir-Au/TiO₂, (c) Au/TiO₂.

En la Tabla 1 se evidencia que no existe una variación significativa de los valores de área superficial en el catalizador monometálico de Ir, mientras que para el sólido bimetalico de Au-Ir y el monometálico de Au, se observó un aumento en el área superficial del soporte después de la adición de las partículas metálicas. Lo que era de esperarse, considerando que el Au puede rodear a la titania, o estas partículas metálicas se pueden situar dentro de la estructura del soporte, provocando un aumento en el área superficial en estos catalizadores. La dispersión metálica que se obtuvo para los coloides por titulación O₂-H₂ a 308 K, indicó que comparando el catalizador monometálico de Ir con el catalizador bimetalico de Ir-Au, estos presentaron una relación H/Me (Me: metal) similar, y, además se observó que los tamaños de partícula medidos por quimisorción de hidrógeno y microscopía electrónica de transmisión, muestran una buena correlación, debido a que se obtuvieron tamaños promedio de partícula análogos por las dos técnicas de caracterización.

Catalizador	S _{BET} m ² /g	H/ Me	Tp, nm quimisorción	Tp, nm TEM
TiO ₂	58	-	-	-
Ir	57	0,7	1,43	1,3 ± 0,3
Ir-Au	68	0,8	1,34	1,6 ± 0,9
Au	65	-	-	4,6 ± 0,9

Tabla 1. Resultados de caracterización de fisorción de N₂, dispersión metálica (H/Me) y tamaño de partícula (Tp) obtenidos por titulación O₂-H₂ a 308 K y TEM

La Figura 2 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los coloides sin reducir. Se pudo observar que el catalizador Ir/TiO₂ presentó cuatro picos, a 373 K, 480 K con un pequeño hombro a 520 K y a 570 K. El pico a 373 K puede ser asignado a la reducción de especies de IrO₂, mientras los tres picos restantes pueden ser debidos a la reducción de especies IrO_xCl_y a especies Ir⁰, en forma similar a lo que se observa en catalizadores de Pt/TiO₂ [19]. Un perfil ligeramente diferente se observó para el catalizador bimetalico de Ir-Au/TiO₂, que pudo deberse a un decrecimiento en el pico a 480 K, que se explica por la posible formación de complejos metálicos de Ir-Au, y debido a que el catalizador bimetalico contiene el 0.5% de carga metálica con respecto a los coloides monometálicos de Ir y Au al 1%. Además se debe mencionar que distintos tipos de especies de IrO_xCl_y pueden formarse, sin embargo los complejos Ir-Au inhiben la formación de algún tipo de especies, es por esto que para el caso del catalizador bimetalico se observa la ausencia del pico a 520 K, presente en el catalizador monometálico de Ir. Para Au/TiO₂, solo dos señales son detectadas correspondientes a la reducción a oro metálico (460 K) y la reducción de especies [AuCl(OH)_x]⁻ a 570 K.

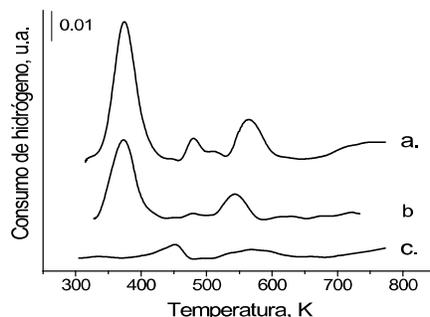


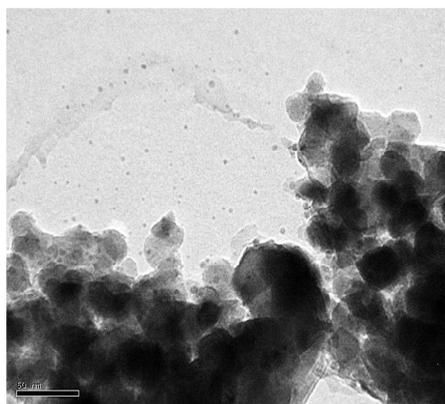
Figura 2. Perfiles de reducción de los catalizadores de (a). Ir/TiO₂, (b) Ir-Au/TiO₂, (c) Au/TiO₂.

Además, los resultados obtenidos por reducción a temperatura programada sugieren un mecanismo distinto de deposición de los coloides. Zhao Propone una secuencia de reacciones a partir de [IrCl₆]²⁻ que son hidrolizados a

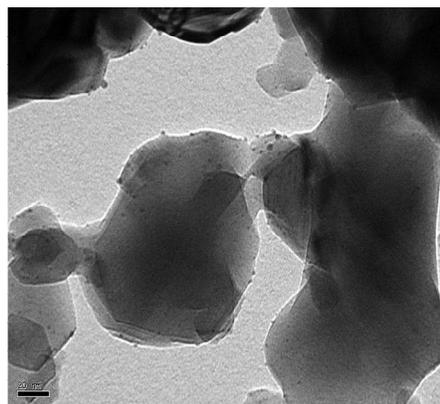
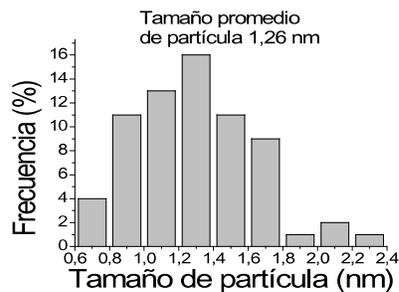


$[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$ por calentamiento en presencia de NaOH [20], los monómeros de $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$, en una concentración suficientemente alta se polimerizan parcialmente para formar $\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que se estabilizan por grupos OH⁻. Sin embargo, es posible la formación de complejos de iridio $[\text{IrCl}(\text{OH})_x]^-$ en menor proporción (picos a partir de 480 K), debido a que no es posible eliminar por completo los residuos clorados. Para catalizadores de oro, el mecanismo de deposición de coloides puede ser similar al descrito para el método de deposición-precipitación con NaOH (DP-NaOH). La deposición podría ocurrir a través de una reacción de los iones complejos de oro $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ con los grupos hidroxilo de la superficie de soporte [21]. Entonces, se pudo afirmar que el proceso de obtención de coloides metálicos en medio básico y presencia de hidrógeno a altas presiones no aseguró la reducción completa del metal, por lo cual, y de acuerdo con los resultados de TPR, se procedió a reducir a 773 K en atmósfera de hidrógeno a 30 mL/min. Los sólidos obtenidos a esta temperatura permiten que especies de TiO_{2-x} migren sobre la superficie metálica favoreciendo la actividad catalítica de los catalizadores, como previamente ha sido demostrado por varios autores [22 - 24].

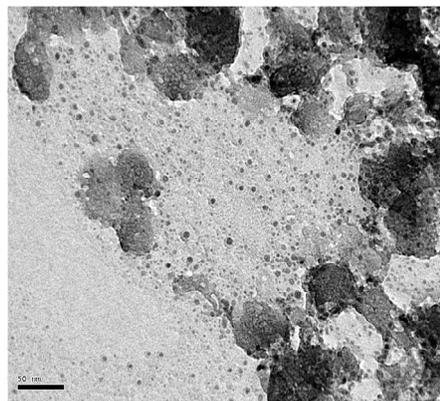
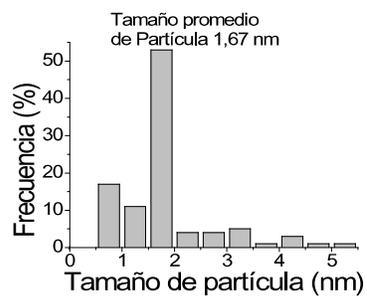
Al comparar los resultados de distribución de tamaño de partícula obtenidos por quimisorción de hidrógeno (Tabla 1) de los coloides sin reducir y de los coloides después de reducidos, teniendo en cuenta que la reducción a 773 K no altera los valores de tamaño de partícula medido por microscopía electrónica de transmisión (Figura 3), se observa que el catalizador de Ir presentó un tamaño promedio de partícula similar al bimetálico de Ir-Au. Esto es debido a que es posible obtener estructuras auto-organizadas de Au e IrO_2 , en las cuales las partículas de Au se sitúan en pilares de IrO_2 formados en sustratos como TiO_2 [25]. La interfase activa de Au/ IrO_2 incrementa la resistencia a la coalescencia de las nanopartículas de Au [26] un hecho indispensable para la obtención de nanopartículas de Au de tamaño de partícula menores a 5 nm. Aunque para Au/ TiO_2 se alcanza el mayor tamaño de partícula, la baja actividad de este catalizador se puede explicar debido a la posible sinterización de las partículas de oro por la presencia de especies de cloro provenientes del precursor metálico [27].



a



b



c

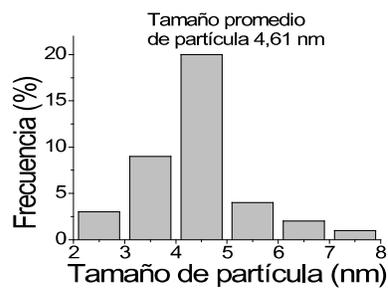


Figura 3. Imágenes obtenidas por MET y su correspondiente distribución de tamaño de partícula: (a). Ir/TiO₂, (b) Ir-Au/TiO₂, (c) Au/TiO₂.



Los resultados de la evaluación catalítica en fase gas de acroleína se resumen en la Tabla 2. La conversión a 2h fue expresada como el porcentaje de las moles transformadas con respecto al total de moles alimentadas. La energía de activación se obtuvo siguiendo una ecuación de velocidad de primer orden. La conversión se expresó a 313 K, debido a la desactivación de los catalizadores a mayores temperaturas. Se puede observar que el sólido de Au/TiO₂ presentó una menor conversión y una mayor energía de activación con respecto a los demás catalizadores, sin embargo la adición de iridio a oro incrementa substancialmente la actividad catalítica; de hecho, las energías de activación son similares para el catalizador monometálico de Ir y el bimetalico de Ir-Au, lo que puede deberse a los tamaños de partícula similares que se obtuvieron en estos dos catalizadores.

Con respecto a la selectividad en la hidrogenación de acroleína, se presenta una baja selectividad en los catalizadores monometálicos de Ir y de Au soportados con respecto al catalizador bimetalico de Ir-Au, lo cual está de acuerdo con los resultados mostrados previamente. En el catalizador bimetalico Ir-Au, el alcohol alílico es el principal producto obtenido en la hidrogenación de acroleína. Así, se sugiere que es posible incrementar la actividad catalítica del oro y favorecer la selectividad en la hidrogenación al grupo carbonilo con este tipo de sistemas bimetalicos. Resultados similares se han mostrado recientemente en reacciones de hidrogenación de moléculas más grandes, como es el caso de la molécula de cinamaldehído [28]. Además se observó que por microscopia, el catalizador bimetalico tiene un tamaño promedio de partícula pequeño, lo que favorece la conversión y selectividad hacia el alcohol insaturado, mientras que el catalizador monometálico de Au tiene un tamaño de partícula superior que no favorece la actividad catalítica de este sólido. Se destacó también el hecho de que los catalizadores al ser reducidos a 773 K, presentaron el efecto SMSI, en donde las partículas TiO_{2-x} migran hacia la superficie del catalizador favoreciendo de esta manera la orientación de la molécula de acroleína para la ruptura preferencial del enlace C=O, mientras se mantiene el enlace olefínico, y así poder obtener el alcohol insaturado (alcohol alílico).

Catalizador	Conv, %	E _{act} , KJ/mol	S _{C-O} , %
Ir/TiO ₂	32	46	9
Ir-Au/TiO ₂	26	54	38
Au/TiO ₂	7	83	26

Tabla 2. Resultados de actividad catalítica de los catalizadores estudiados

Conclusiones

Coloides de Ir-Au pueden ser obtenidos con pequeños tamaños de partícula. La deposición de los metales involucra la formación de iones complejos en los que reacciona el NaOH con el precursor metálico, por lo que es necesario reducir posteriormente los catalizadores para obtener el metal reducido, sin que esto afecte el tamaño de partícula obtenido.

Los catalizadores de Ir-Au empleados en la hidrogenación de acroleína, mostraron un incremento en la reducción preferencial del grupo carbonilo, y, por tanto, mejor selectividad hacia el alcohol insaturado respecto de los catalizadores monometálicos de Au/TiO₂ e Ir/TiO₂, debido a la obtención de pequeños tamaños de partícula y porque se trata de un sistema bimetálico en donde Ir mantiene la conversión y Au aumenta la selectividad hacia el alcohol alílico.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero otorgado por COLCIENCIAS-UPTC-SENA, al proyecto N° 110948925094.

Referencias

- [1] P. Claus, H. Hofmeister, C. Mohr. "Identification of active sites and influence of real structure of gold catalysts in the selective hydrogenation of acrolein to allyl alcohol" *Gold Bulletin*, vol. 37 (3-4), pp. 181-186, 2004.
- [2] P. Claus. "Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol 291 (1-2), pp. 222-229, 2005.
- [3] P. Claus, A. Bruckner, C. Mohr, H. Hofmeister "Supported gold nanoparticles from quantum dot to mesoscopic size scale: Effect of electronic and structural properties on catalytic hydrogenation of conjugated functional groups", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122 (46), pp. 11430-11439, 2000.
- [4] C. Milone, R. Ingoglia, S. Galvano. "Gold supported on iron oxy-hydroxides: A versatile Tool for the Synthesis of Fine Chemicals", *Gold Bulletin*, vol. 39 (2), pp. 54-65, 2006.
- [5] C. Milone, M. Tropeano, L. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S. Galvano. "Selective liquid phase hydrogenation of citral on Au/Fe₂O₃ catalysts", *Chemical Communications*, vol. (8), pp. 868-869, 2002.



- [6] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude. "Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: Structure sensitivity and mechanism", *Journal of Catalysis*, vol. 223 (2), pp. 328-339, 2004.
- [7] P. G. N. Mertens, H. Poelman, X. Ye, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, D. E. de Vos. "Au⁰ nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts in the chemoselective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and ketones to allylic alcohols", *Catalysis Today*, vol. 122 (3-4), pp. 352-360, 2007.
- [8] L. N. Protasova, E. V. Rebrov, T. S. Glazneva, A. Berenguer-Murcia, Z. R. Ismagilov, J. C. Schouten. "Control of the thickness of mesoporous titania films for application in multiphase catalytic microreactors", *Journal of Catalysis*, vol. 271 (2), pp. 161-169, 2010.
- [9] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta. "Hydrogenation of 1,3-butadiene and of crotonaldehyde over highly dispersed Au catalysts", *Catalysis Today*, vol. 74 (3-4), pp. 265-269, 2002.
- [10] A. Gómez-Corteés, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago, J. M. Saniger, "Au-Ir/TiO₂ prepared by deposition precipitation with urea: improved activity and stability in CO oxidation", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113 (22), pp. 9710-9720, 2009.
- [11] X. Bokhimi, R. Zanella, C. Angeles-Chavez. "Rutile-supported Ir, Au, and Ir-Au catalysts for CO oxidation", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114 (33), pp. 14101-14109, 2010.
- [12] M. Bowker, A. Nuhu, J. Soares. "High activity supported gold catalysts by incipient wetness impregnation", *Catalysis Today*, vol. 122 (3-4), pp. 245-247, 2007.
- [13] M. Haruta, M. Daté, "Advances in the catalysis of Au nanoparticles", *Applied Catalysis A: General*, vol. 222 (1-2), pp. 427-437, 2001.
- [14] V. I. Parvulescu, U. Endruschat, G. Filoti, F. E. Wagner, C. Kübel, R. Richards. "Characterization and Catalytic-Hydrogenation Behavior of SiO₂-Embedded Nanoscopic Pd, Au, and Pd-Au Alloy Colloids", *Chemistry – A European Journal*, vol. 12 (8), pp. 2343-2357, 2006.
- [15] S. Domínguez-Domínguez, A. Berenguer-Muercia, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. "Semihydrogenation of phenylacetylene catalyzed by metallic nanoparticles containing noble metals", *Journal of Catalysis*, vol. 243 (1), pp. 74-81, 2006.
- [16] J. A. Lopez-Sanchez, N. Dimitratos, C. Hammond, G. L. Brett, L. Kesavan, S. White, P. Miedziak, R. Tiruvalam, R. L. Jenkins, A. F. Carley, D. Knight, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, "Facile removal of stabilizer-ligands from supported gold nanoparticles", *Nat Chem*, vol. 3 (7), pp. 551-556, 2011.
- [17] H. Shi, N. Xu, D. Zhao, B. Q. Xu. "Immobilized PVA-stabilized gold nanoparticles on silica show an unusual selectivity in the hydrogenation of cinnamaldehyde", *Catalysis Communications*, vol. 9 (10), pp. 1949-1954, 2008.

- [18] C. Campos, M. Oportus, C. Urbina, G. Torres, J. L. G. Fierro, P. Reyes. "Modificación superficial de SiO₂ con cinconidina en la preparación de catalizadores de Pt usados en la reaccV. POneión de hidrogenación enantioselectiva de l fenil 1,2-propanodiona. Simposio Iberoamericano de Catálisis Chile. 2010.
- [19] C. P. Hwang, C. T. Yeh. "Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 112 (2), pp. 295-302, 1996.
- [20] Y. Zhao, E. A. Hernandez-Pagan, N. M. Vargas-Barbosa, J. L. Dysart, T. E. Mallouk, "A High Yield Synthesis of Ligand-Free Iridium Oxide Nanoparticles with High Electrocatalytic Activity", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2 (5), pp. 402-406, 2011.
- [21] G. J. Hutchings. "Supported gold and gold palladium catalysts for selective chemical synthesis", *Catalysis Today*, vol. 138 (1-2), pp. 9-14, 2008.
- [22] H. Rojas, G. Borda, P. Reyes, J. J. Martínez, J. Valencia, J. L. G. Fierro. "Citral hydrogenation over Ir/TiO₂ and Ir/TiO₂/SiO₂ catalysts", *Catalysis Today*, vol. 133 (135) pp. 699-705, 2008.
- [23] V. Ponc. "On the role of promoters in hydrogenations on metals; a,b-unsaturated aldehydes and ketones", *Applied Catalysis A: General*, vol. 149 (1), pp. 27-48, 1997.
- [24] P. Gallezot, D. Richard. "Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes", *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 40 (1-2), pp. 81-126, 1998.
- [25] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, S. Tsubota, M. Haruta. "Analytical TEM observation of Au and Ir deposited on rutile TiO₂", *Journal of Electron Microscopy*, vol. 52 (2), pp. 119-124, 2003.
- [26] Z. P. Liu, S. J. Jenkins, D. A. Kins. "Role of Nanostructured Dual-Oxide Supports in Enhanced Catalytic Activity: Theory of CO Oxidation Over Au/IrO₂/TiO₂", *Physical Review Letters*, vol. 93 (15), pp. 156102, 2004.
- [27] R. Zanella, C. Louis. "Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples", *Catalysis Today*, vol. 107-108 pp. 768-777, 2005.
- [28] K. Q. Sun, Y. C. Hong, G. R. Zhang, B. Q. Xu. "Synergy between Pt and Au in Pt-on-Au Nanostructures for Chemoselective Hydrogenation", *Catalysis, ACS Catalysis*, vol. 1 (10), pp. 1336-1346, 2011.