

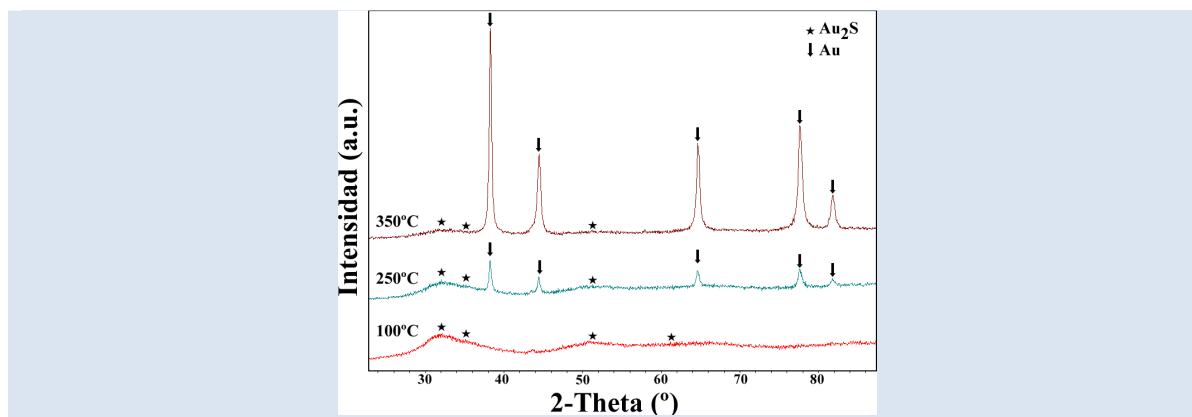
## SÍNTESIS DE NANO-Au SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE OXIDACIÓN DE CO

Juan C. Díaz<sup>1,\*</sup>, Bernardo Fontal<sup>1</sup>, Diego Combata<sup>2</sup>, Cristina Martínez<sup>2</sup>, Avelino Corma<sup>2</sup>

1: Grupo de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Código Postal 5101, Mérida, Venezuela

2: Departamento de Catalizadores, Procesos Catalíticos y Reactores Químicos, Instituto de Tecnología Química, ITQ, Universidad Politécnica de Valencia-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n, Código Postal 46022, Valencia, España

\* e-mail: juand@ula.ve



### RESUMEN

Nanopartículas de Au, Nano-Au, fueron preparadas sobre diversos soportes y usadas como catalizadores para oxidación de CO. La síntesis de Nano-Au, soportadas sobre  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se realizó por precipitación en medio no acuoso de  $\text{HAuCl}_4$ /etilenglicol en una suspensión  $\text{Li}_2\text{S}$ /óxido/etilenglicol y un mínimo volumen de  $\text{HClO}_4$ . Todos los sistemas nanoestructurados fueron caracterizados por TEM, XPS, XRD, AE, ICP y UV-Visible. Las imágenes TEM confirmaron la formación de Nano-Au/óxido, para todos los soportes. El análisis de la distribución de tamaño de partícula sugiere distintas dispersiones, siendo  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (~3,45 nm) la que mostró una menor dispersión. A través de XRD se determinó la presencia de Au/óxidos, comparando con un patron XRD y se estimó el tamaño de cristal con la ecuación de Debye-Scherrer. El análisis del espectro UV-Visible muestra una banda de absorción característica cerca de 520 nm, debido a la resonancia de plasmón en todos los sistemas sintetizados y no se observó una tendencia clara entre el tamaño de partícula y el desplazamiento en la absorbancia de dichas bandas. El análisis de XPS mostró dos señales, con ligeros desplazamientos en la energía de enlace, debidas a las transiciones  $\text{Au}4f_{7/2}$  y  $\text{Au}4f_{5/2}$ , que indica la presencia de Au(0) y  $\text{Au}^{3+}$  como  $\text{Au}_2\text{S}_3$ . La actividad catalítica de las Nano-Au en reacciones de oxidación de CO, se realizó en un reactor de lecho fijo a baja temperatura, observándose sólo conversión con  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  de hasta un 36%.

**Palabras Claves:** Nanopartículas, oxidación CO, síntesis, caracterización

### SYNTHESIS NANO-Au SUPPORTED IN OXIDES METALLIC AND CATALYTIC ACTIVITY IN OXIDATION REACTION OF CO

#### ABSTRACT

Gold nanoparticles, Nano-Au, were prepared on different supports and used as CO oxidation catalysts. Synthesis of Nano-Au, supported on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was done by precipitation in non-aqueous  $\text{HAuCl}_4$ /ethylene-glycol in a  $\text{Li}_2\text{S}$ /oxide/ethylene-glycol suspension in a minimum  $\text{HClO}_4$  volume. All the nano-structured systems were characterized by TEM, XPS, XRD, AE, ICP and UV-Visible methods. The TEM images confirm Nano-Au/oxide formation on all the supports. Particle size distribution analysis suggest different dispersions, being  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (~3,45 nm) the least dispersed system. XRD analysis shows the presence of Au/oxide, compared with the XRD standard, and crystal size was estimated using the Debye-Scherrer equation. UV-visible spectra shows a characteristic band near 520 nm, due to plasmon resonance in all the synthesized systems and there was no clear tendency between particle size and the absorption band displacement. XPS analysis shows two peaks with a slight displacement in bonding energy, assigned to the  $\text{Au}4f_{7/2}$  and  $\text{Au}4f_{5/2}$  transitions due to Au(0) and  $\text{Au}^{3+}$  from  $\text{Au}_2\text{S}_3$ . The CO oxidation catalytic activity of Nano-Au was done in a static bed reactor at low temperature, obtaining a 36% conversion with  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ .

**Keywords:** Nanoparticles, oxidation CO, Synthesis, characterization

## 1. INTRODUCCIÓN

Un completo entendimiento de la relación entre la estructura y la actividad es uno de los más importantes aciertos de los estudios de la ciencia de la superficie en catalizadores heterogéneos. Los catalizadores nanoestructurados han atraído rápidamente la atención, debido a su potencial aplicabilidad en varias reacciones industriales y de interés ambiental [1,2]. Las nanopartículas soportadas de Au, han sido ampliamente investigadas en los últimos años y mucho de estos estudios se han enfocado en la inusual actividad a baja temperatura en la reacción de oxidación de CO [2,3]. Las nanopartículas metálicas en bulk y/o soportadas sobre óxidos metálicos, son de mucho interés por sus propiedades catalíticas [4]. Las mismas cubren un rango intermedio entre un régimen atómico/molecular y los sistemas metálicos [5]. Gracias a los recientes avances en preparación y caracterización de nanopartículas, hay un gran interés en estudiar la reactividad química y sus efectos del tamaño [6]. El oro en bloque es un metal noble, sin embargo, Haruta y Date [7] descubrieron que catalizadores de oro en escala nano, bien dispersos, son extremadamente activos para oxidación de CO. Se ha encontrado que la actividad catalítica del oro es marcadamente sensible al *tamaño de partícula, al método de preparación* [8] y a la *naturaleza del soporte* [9,10]. El tamaño óptimo, para tener tal actividad, de los nanocatalizadores de Au es de cerca de 3 a 5 nm [11,12]. Sin embargo, a pesar de tan importantes esfuerzos orientados a entender tan extraordinarias características catalíticas de las nanopartículas de oro, el origen de la sensibilidad estructural de la oxidación de CO en presencia de nanopartículas de Au a bajas temperaturas no ha sido del todo revelado. Diferentes posibles factores se han sugerido, incluyendo el tamaño de los clusters de Au, el estado de oxidación del oro, la naturaleza del material de soporte (estado y estructura), la interface Au/soporte, el método de preparación. El rendimiento catalítico ha sido correlacionado con los efectos electrónicos (efecto del tamaño cuántico, estado de oxidación), estructural y soporte (defectos, perímetro de la interface), pero no se ha alcanzado un consenso en que parametro u efecto determina tal actividad [13,14].

La sensacional actividad catalítica exhibida por el Au a tan bajas dimensiones [3] ha capturado la

atención general en los catalizadores nanoestructurados, que a promovido un importante aumento de artículos en este ambito en toda la comunidad científica. En los últimos años, el tamaño de partícula de las Nano-Au ha venido a menos, en determinar una alta actividad catalítica en algunas reacciones, mientras que muchas propiedades de estos materiales nanoestructurados han tomado mayor relevancia. Recientemente Chen y Goodman [15] prepararon monocapas y bicapas de Au que cubrían completamente al óxido de titanio, con el fin de eliminar los efectos del soporte y forma de la partícula. Observaron que la actividad era determinada por el tamaño pero no la forma, pero cuando el oro es usado como soporte de bicapas delgadas sobre  $\text{TiO}_2$  no solamente mantiene su actividad para oxidación de CO sino que la mejora hasta en 45 veces mas alta que los clásicos clusters soportados sobre óxido de titanio de alta área superficial.

Por otro lado, adicional al tamaño de partícula de Au, el papel del estado de oxidación ha recibido gran atención desde que se propuso que las especies de oro oxidadas eran los sitios activos para la oxidación de CO en diferentes catalizadores de Au soportados [16-19]. Especies de Au oxidadas fueron las responsables de una alta actividad catalítica en oxidación a baja temperatura de CO en una variedad de sistemas de Au soportados: oro soportado en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por el método de deposición [18,19, 20], sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por co-precipitación [8] y sobre zeolita tipo Y por intercambio iónico [19].

El principal objetivo de esta investigación es obtener nuevos materiales con actividad catalítica, que reúnan de una u otra manera las condiciones antes mencionadas que determinan una alta actividad catalítica. Para este fin, el gran potencial de los catalizadores de Au, en forma de nanopartículas soportadas ofrece una amplia posibilidad de síntesis, que puede permitir obtener materiales altamente dispersos dentro de un rango de tamaño nanométrico, que permita tener aplicaciones en reacciones de oxidación de CO a temperatura ambiente, bajo condiciones sencillas de síntesis. Para lograr esto, varios métodos de preparación, han sido propuestos en la literatura, principalmente basados en la precipitación. La preparación de pequeñas partículas en el laboratorio no es fácil debido a que involucra el control de muchos

parámetros experimentales, además de entender el modo de interacción de los precursores de Au con los óxidos inorgánicos. Una vía que resulta novedosa, es la preparación de un sulfuro de Au, en presencia del soporte y luego una reducción controlada del sulfuro, resulta en una técnica bastante “sencilla”, donde muchos de estos factores no resultan tan relevante como en otros métodos, muy usados. Quizas uno de los “inconvenientes” mas importantes es la presencia del sulfuro, pero que resulta significativo, pues su presencia permite estabilizar a los materiales, tal como ocurre cuando las Nano-Au son estabilizadas por organotioles [21], según el método de Brust-Schiffrin: se realiza la síntesis por estabilización de dos fases, donde los ligandos tioles son fuertemente enlazados al oro debido al carácter *suave* de ambos Au y S. Por otro lado, en estas condiciones de síntesis, es probable la formación de sulfuros del metal que permiten conforman materiales tipo core-shell donde la Nano-Au, son estabilizadas por una concha del sulfuro de  $Au_xS_y@Au$ . Estos efectos, permitirían que las Nano-Au sean mas resistentes termicamente, evitando el colapso de las mismas, por efecto de sinterización. Sin duda que la presencia del azufre en forma de sulfuro, S, en la superficie de las nanopartículas altera su actividad catalítica, basicamente de dos maneras: a. favoreciendo la existencia de distintos estados de oxidación que permitirían actividad en diversas reacciones, estabilizando las nanopartículas y b. desfavoreciendo, puesto que la presencia de dichos sulfuros envenenan al catalizador y disminuye su actividad catalítica.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos comerciales se usaron directamente sin previa purificación.  $HAuCl_4$  (Aldrich),  $Li_2S$  (Aldrich), etilenglicol (Aldrich),  $HClO_4$  concentrado 70% peso (Aldrich). Los soportes se usaron directamente del frasco  $TiO_2$  (Aeroxide, Degussa, 50  $m^2/g$ ),  $CeO_2$  (Rhodia, 200  $m^2/g$ ) y  $\gamma-Al_2O_3$  (Merk, 118  $m^2/g$ ).

### 2.1 Métodos de caracterización

La composición metálica de los materiales sintetizados se determinó por ICP-OES en un equipo Varian 715-ES. El análisis elemental, EA, se determinó en un analizador elemental Fisons EA1108 CHN-S-O, empleando sulfanilamida como referencia. Las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  se registrarán a  $-196\text{ }^\circ C$  en un equipo

*Micromeritics ASAP 2000*. Las muestras, aprox. 200 mg en un tamaño de *pellet* de 0,25-0,8 mm, se trataron al vacío durante 12 h antes de las medidas de adsorción. La superficie específica se calculó utilizando el método de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.). Los análisis TEM se realizaron en un microscopio Philips CM 300 FEG system 100 kV. Las muestras se prepararon por suspensión del sólido en isopropanol y tratamiento en ultrasonidos durante un minuto. Posteriormente, la suspensión se dejó decantar durante otro minuto y se extrajo una gota de la parte superior de la misma que se depositó sobre una rejilla de cobre (300 *mesh*) recubierta por una capa agujereada de carbono (*holey carbon film*). Las distribuciones de tamaño de partícula se obtuvieron a partir de la medida directa de 100-200 nanopartículas sobre diferentes micrografías tomadas en distintas posiciones de la gradilla portamuestra. El tamaño promedio de partícula se calculó como media ponderada por superficie. El análisis de XPS se realizó en un Leybold-Hereus LHS-10/10 equipado con analizador multicanal EA 200 con una irradiación  $Al\ K\alpha$  1486 eV. Para evitar la fotorreducción de las especies de oro, el analisis se realizó a 77 K y bajo flujo de rayos X (12kV y 10 mA). Todos las energías de enlace fueron corregidas con la referencia C 1s (BE 284,5 eV). La data cruda fué deconvolucionada para cuatro subespectros con las energía de enlace correspondientes a Au(0) (84,0 y 87,70 eV) y  $Au_2O_3$  (85,8 y 89,5 eV). Los espectros UV-Visible (sólido) se realizaron en un Shimadzu UV-Vis scanning. Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron a temperatura ambiente, en un difractor *Phillips X'Pert* empleando radiación monocromática correspondiente a la línea  $K\alpha$ -Cu.

### 2.2 Síntesis de Nano-Au/óxido

Un método novedoso de preparación ha sido desarrollado el cual esta basado en la formación de un precipitado del sulfuro de oro en presencia de los soportes, en medio no acuoso, y su posterior reducción controlada en presencia de  $N_2$  y  $H_2/N_2$  (10/90 en volumen). Una solución de  $HAuCl_4$ /etilenglicol (5% peso de Au), se mezcló con una suspensión de  $Li_2S$ /óxido/etilenglicol durante 1h y 1000 rpm/min, con un exceso de 20/1 S/Au en peso. La suspensión resultante es agitada durante 3h a 1000 rpm/min y es añadido una mínima cantidad de  $HClO_4$  al 70 % peso y se dejó en

agitación durante 4h a 1000 rpm/min a 25°C. La muestra es centrifugada a 10000 rpm/min durante 15 min para eliminar el solvente. El material resultante es filtrado y lavado en agitación, con suficiente solución de ácido acético, HAc, al 10% vol, con el objeto de eliminar el exceso de cloruro y sulfuro sin reaccionar. El sólido es secado en estufa por 24 h en corriente de aire y 100°C, y luego calcinado en un reactor tubular con frita de cuarzo a 350°C en corriente de N<sub>2</sub> (50 mL/min) durante 4h, con una rampa de 5°C/min, presión de cerca de 1 atm. Algunos catalizadores fueron calcinados en las mismas condiciones, salvo que se realizaron con una dilución 90/10 de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

### 2.3 Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un micro-reactor de cuarzo de lecho fijo (9 mm de d.i.), diseñado y construido en el Instituto de Tecnología Química, de la Universidad de Politécnica de Valencia, UPV – CSIC. Las condiciones de reacción fueron: ca. 100 mg de catalizador (tamaño granulométrico entre 0,25 y 0,40 mm), con caudal total de ca. 200 mL/min (1% CO, 2% O<sub>2</sub> y balance de N<sub>2</sub> y He). Los catalizadores fueron usados directamente después de la calcinación. La temperatura de reacción fue 29 °C, bajo presión atmosférica. Un cromatografo de gas Shimadzu GC-8A fué usado para el análisis de composición de la corriente de salida. Una columna Carboxy-2000 se empleó para la separación del CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He. La actividad catalítica para la oxidación de CO con O<sub>2</sub>, fue evaluada por el porcentaje de conversión de CO a CO<sub>2</sub>. La data en la actividad catalítica fue medida cuando la reacción alcanzó el estado estacionario después de 30 min.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 3.1 Composición

En la tabla 1, se muestra el análisis elemental, químico y  $S_{BET}$ , de los materiales sintetizados. La síntesis de las nanopartículas de Au, se logró por la precipitación de sulfuro de oro y posterior reducción en corriente de N<sub>2</sub>, a 350°C durante 4h con una presión de 1 atm, además de condiciones similares que se muestran en la tabla. Al adicionar la solución del tetracloroaurato AuCl<sub>4</sub>/etilenglicol, a la suspensión de sulfuro/óxido/etilenglicol, reaccionan rápidamente, formándose un precipitado ligeramente marrón que se dispersa en la suspensión que

contiene al soporte. Una vez seco y calcinado el material se observaron sus colores característicos de las nanopartículas soportadas en cada óxido (*vino* Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *vino* Au/TiO<sub>2</sub> y *verde manzana* Au/CeO<sub>2</sub>).

**Tabla 1.** Composición química, elemental, área superficial, de las Nano-Au en diversos soportes y a diversas concentraciones de la fase metálica.

Catalizador	% Au	% S	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
Au/TiO <sub>2</sub> 5%	5,01	n.o.	66,38
Au/TiO <sub>2</sub> 2%	1,96	n.o.	n.d.
Au/TiO <sub>2</sub> 1%	0,98	n.o.	n.d.
Au/TiO <sub>2</sub> 5% <sup>¥</sup>	4,98	n.o.	63,23
Au/TiO <sub>2</sub> 5% <sup>Ω</sup>	4,96	0,28	n.d.
Au/TiO <sub>2</sub> 5% N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> <sup>€</sup>	4,99	n.o.	65,56
Au/TiO <sub>2</sub> 2% N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> <sup>€</sup>	1,98	n.o.	n.d.
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%	5,03	n.o.	128,22
Au/CeO <sub>2</sub> 5%	4,99	n.o.	124,54

*Condiciones de reacción:* Todas las reacciones de síntesis se realizaron a 25°C, bajo una agitación de 1000 rpm/min. Con un protocolo de calcinación de 5°C/min, 4h de calcinación (350 °C) en corriente reductora de N<sub>2</sub> (50 mL/min), a 1 atm de presión.

<sup>¥</sup> Con un protocolo de calcinación de 5°C/min, 4h de calcinación (450 °C) en corriente reductora de N<sub>2</sub> (50 mL/min), a 1 atm de presión.

<sup>Ω</sup> Seco a 100°C, en aire.

<sup>€</sup> Con un protocolo de calcinación de 2°C/min, 4h de calcinación (350 °C) en corriente reductora de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 90/10 % en volumen (20 mL/min), a 1 atm de presión.

n.d. no determinado.

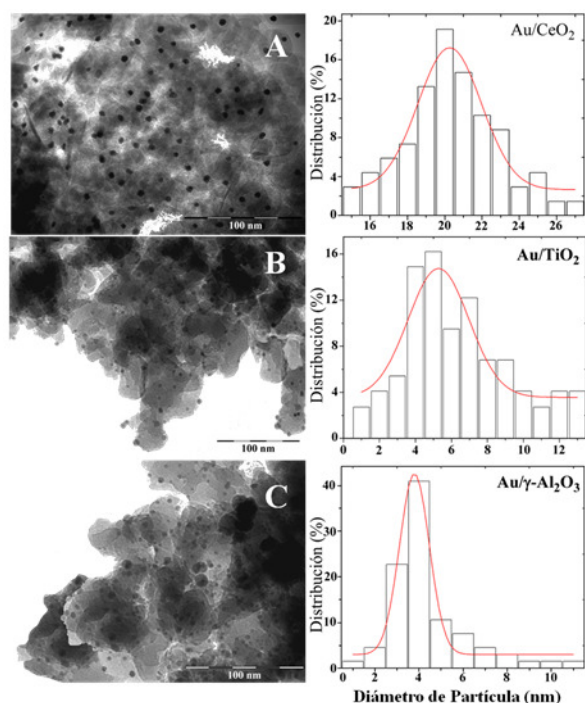
n.o. no observado.

La concentración de la fase metálica son bastante cercanas a las esperadas. En ninguno de los casos se observó la presencia de sulfuro salvo en el catalizador que no fue calcinado, tal como se esperaba.

### 3.2 TEM y Distribución de tamaño de partícula

La figura 1, muestra las micrografías TEM seleccionadas y el análisis de tamaño de partícula de las Nano-Au, soportadas en los diversos óxidos metálicos, que se registran en la tabla 2. La distribución de tamaño de partícula (a la derecha de cada micrografía) revela distintas dispersiones, donde Nano-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~3,8 nm) posee una menor dispersión, ligeramente desplazada a tamaño de partículas mas pequeños, esféricas y muy

homogéneas; Au/TiO<sub>2</sub> (~5,2 nm) y Au/CeO<sub>2</sub> (~20,2 nm) tienen dispersiones mayores, con tendencia a mayores tamaños.



**Figura 1.** TEM de nanopartículas de Au soportadas en CeO<sub>2</sub> (A), TiO<sub>2</sub> (B) y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) y distribución de tamaño de partícula a través del promedio ponderado. **A.** Nano-Au/CeO<sub>2</sub> (20,2 nm), **B.** Nano-Au/TiO<sub>2</sub> (5,2 nm) y **C.** Nano-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,8 nm).

Se observan cambios importantes del tamaño de partícula con el soporte. No se tiene claridad de que permite obtener tales diferencias, a pesar de que las condiciones de síntesis son iguales. Es probable que las diferencias de tensión superficial, condicionadas por el soporte inorgánico usado, permitan observar tales cambios. La figura 2 y la tabla 1, muestra el cambio del tamaño de partícula de Au soportadas sobre TiO<sub>2</sub>, por efecto de: a. un aumento de temperatura de calcinación (450°C), y b. de la presencia de H<sub>2</sub> en la corriente de N<sub>2</sub>. La calcinación del material a una temperatura mayor (450 °C) en corriente de N<sub>2</sub>, genera Nano-Au con mayor tamaño (ca. 49,9 nm) por efecto de la sinterización de material y la reducción del sulfuro precipitado; b. en presencia de una dilución 10/90 en volumen de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, permite la formación de nanopartículas con mayor tamaño (ca. 37,58 nm) que las obtenidas en corriente de N<sub>2</sub> (calcinada a 350°C), pero con menor tamaño que las obtenidas en corriente de N<sub>2</sub> calcinadas a 450°C. Lo que sugiere

que el tamaño de partícula depende de manera importante del protocolo de calcinación, particularmente de la temperatura de calcinación y la concentración de H<sub>2</sub>. En general, la corriente de nitrógeno, N<sub>2</sub>, actúa como agente reductor y la estabilización es determinada por el sulfuro, al igual que los organotioles [21] y el soporte presente, que evitan el colapso de las Nano-Au, por efecto de la sinterización de las mismas, que promueve la generación de partículas de mayor tamaño.

**Tabla 2.** Distribución de tamaño de partícula y de cristal, respectivamente, de las Nano-Au en diversos soportes y a diversas concentraciones de la fase metálica.

Catalizador	Distribución de Tamaño de Partícula (nm) *	Tamaño de cristal (nm) **
Au/TiO <sub>2</sub> 5%	5,2	11,6 (7)
Au/TiO <sub>2</sub> 2%	n.d.	12,8 (4)
Au/TiO <sub>2</sub> 1%	n.d.	11,5 (9)
Au/TiO <sub>2</sub> 5% <sup>¥</sup>	49,9	58,9 (17)
Au/TiO <sub>2</sub> 5% <sup>Ω</sup>	n.d.	n.d.
Au/TiO <sub>2</sub> 5% N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> <sup>€</sup>	37,6	18,5 (6)
Au/TiO <sub>2</sub> 2% N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> <sup>€</sup>	n.d.	16,8 (3)
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%	3,8	16,6 (3)
Au/CeO <sub>2</sub> 5%	20,2	25,3 (4)

*Condiciones de reacción:* Todas las reacciones de síntesis se realizaron a 25°C, bajo una agitación de 1000 rpm/min. Con un protocolo de calcinación de 5°C/min, 4h de calcinación (350 °C) en corriente reductora de N<sub>2</sub> (50 mL/min), a 1 atm de presión.

<sup>¥</sup> Con un protocolo de calcinación de 5°C/min, 4h de calcinación (450 °C) en corriente reductora de N<sub>2</sub> (50 mL/min), a 1 atm de presión.

<sup>Ω</sup> Seco a 100°C, en aire.

<sup>€</sup> Con un protocolo de calcinación de 2°C/min, 4h de calcinación (350 °C) en corriente reductora de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 90/10 % en volumen (20 mL/min), a 1 atm de presión.

\* Obtenido de la distribución de tamaño de partícula a partir de la medida directa de 100-200 nanopartículas sobre diferentes micrografías. El tamaño promedio de partícula se calculó como media ponderada por superficie.

\*\* Obtenido de los difractogramas de las muestras a través de la ecuación de Debye-Scherrer.

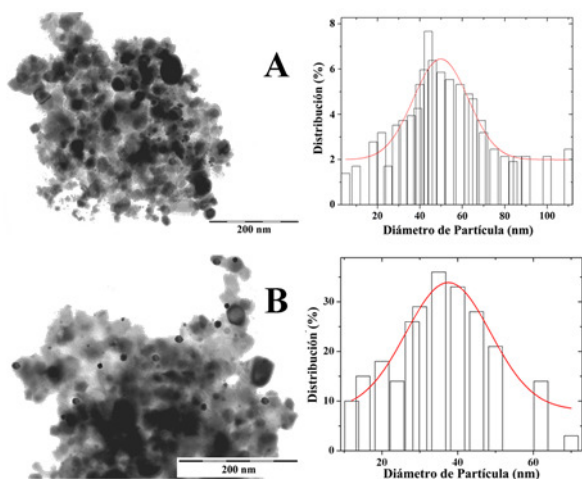
n.d. no determinado.

n.o. no observado.

### 3.3 Fase Nano-Au/óxido

La figura 3, muestra la difracción de rayos-X, de todos los catalizadores sintetizados, con una concentración de la fase metálica de 5% en peso.

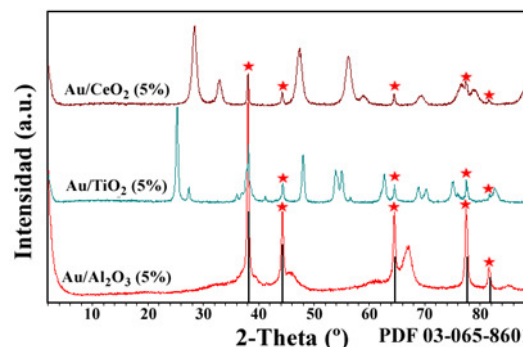
Las Nano-Au soportados en los óxidos son cristalinos con bandas definidas ligeramente ensanchadas por efecto del tamaño de los cristales, que puede ser asignada a nanopartículas de oro (PDF 03-065-8601), que se muestra en la figura. Los picos de difracción corresponden a  $38,253^\circ$  (1 1 1),  $44,462^\circ$  (2 0 0),  $64,695^\circ$  (2 2 0),  $77,718^\circ$  (3 1 1) y  $81,885^\circ$  (2 2 2). El tamaño de cristal fue determinado por la ecuación de Debye-Scherrer (tabla 2) [22]. La tendencia obtenida a través de la ecuación de Scherrer, revela que el tamaño de cristal promedio para Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esta en un orden de 16.6 nm (3), ligeramente mayor que el encontrado a través de TEM. Para el sistema Au/TiO<sub>2</sub>, se obtuvo un valor de 11,6 (7) nm y para Au/CeO<sub>2</sub> 25,3 nm (4). Las diferencias entre el tamaño de partícula y el tamaño de cristal, son consecuencia de las altas dispersiones en el tamaño de partícula, obtenidas a través de TEM.



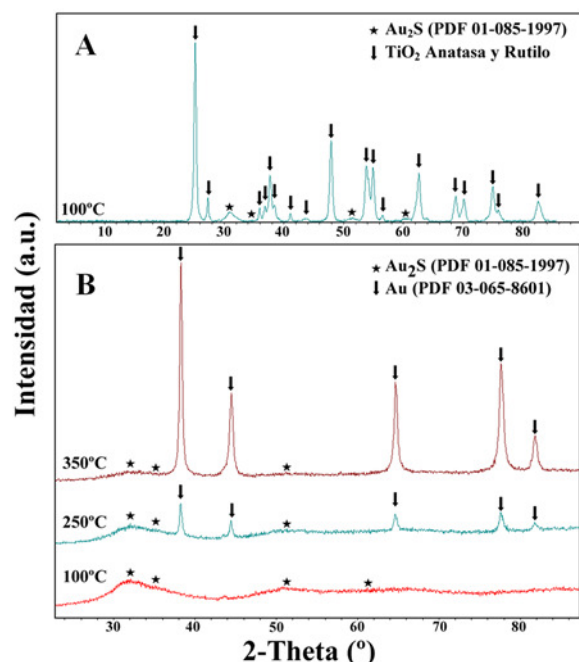
**Figura 2.** TEM de Nano-Au soportada en TiO<sub>2</sub> y su distribución de tamaño de partícula. A. Micrografías del sistema calcinado a 450°C y B. Calcinado en corriente de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10/90 en volumen a 350°C.

Por otro lado, para establecer la temperatura de calcinación y descartar la presencia del sulfuro, se realizaron dos experiencias, en tal sentido. En primer lugar, se sintetizó el catalizador con las mismas condiciones de reacción, salvo que este no fue calcinado, sólo se secó a 100°C, en una estufa en presencia de aire. El material final era de color ligeramente marrón. A través de XRD se evidenció la presencia de solo Au<sub>2</sub>S (PDF 01-085-1997), tal como lo muestra la figura 4A, cuyos picos de difracción fueron muy difusos y pobremente

cristalinos, caracterizados por bandas ensanchadas asimétricas:  $30,82^\circ$  (1 1 1),  $35,74^\circ$  (2 0 0),  $51,46^\circ$  (2 2 0) y  $61,19^\circ$  (3 1 1). No se evidenció a esta temperatura de calcinación, la presencia de Nano-Au, dado que los picos de difracción fueron solapados con los del soporte TiO<sub>2</sub> y el análisis elemental evidenció la presencia de sulfuro (0,28% S - tabla 1). Para observar la aparición de las Nano-Au en función de la temperatura de calcinación, y asegurarse de que la presencia del sulfuro era mínima, se sintetizó el Au<sub>2</sub>S en bulk en las mismas condiciones de reacción, sin la presencia del soporte, obteniéndose los difractogramas a las distintas temperaturas de calcinación (100°, 250° y 350°C), tal como se muestra en la figura 4B. A 100°C, sólo se observa la presencia de Au<sub>2</sub>S (PDF 01-085-1997). A temperaturas mayores de calcinación, se observa claramente la aparición de los picos de difracción de Au (PDF 03-065-8601) característicos: ligeramente ensanchados por efecto del tamaño de partícula, y la progresiva desaparición del Au<sub>2</sub>S, generando, a 350°C en corriente de N<sub>2</sub>, las formación de nanopartículas de Au, en la ausencia casi total del sulfuro metálico. Cuando esta experiencia de precipitación del sulfuro es realizada, en presencia del soporte, calcinando en corriente de N<sub>2</sub> a 350°C, no se observa la presencia del sulfuro de metálico (tabla 1), puesto que la dispersión del mismo, en el soporte, permite reducir con mayor facilidad al sulfuro de Au produciendo nanopartículas de oro, en la ausencia de azufre. Temperaturas de calcinación por encima de 350°C, promueve la formación de nanopartículas de oro, pero permite la sinterización del metal y en consecuencia hay un aumento importante en el tamaño de partícula, tal como se muestra en la figura 2A.



**Figura 3.** XRD de Nano-Au/óxidos con 5% en peso. Los análisis se realizaron en las muestras calcinadas a 350°C en corriente de N<sub>2</sub> y calcinado por 4h.



**Figura 4.** Difracción de rayos X, XRD de materiales calcinados a diversas temperaturas. A. Au/TiO<sub>2</sub> seco a 100°C en estufa. B. Au<sub>2</sub>S calcinado a diversas temperaturas en ausencia del soporte.

### 3.4 XPS

La espectroscopía de fotoelectrones, XPS, fue usada para obtener la composición de la superficie de las Nano-Au y el ambiente químico de las Nano-Au/soportadas, el cual fue estimado por ajuste de las curvas en los espectros de Au(0) y Au<sup>3+</sup>, correspondiente a las transiciones Au4f<sub>5/2</sub> y Au4f<sub>7/2</sub>, que se muestran en la tabla 3 y figura 5. El análisis de XPS de los tres sistemas de Nano-Au/soportadas estudiados, mostró un esquema de dos señales intensas, Au(0), correspondientes a las transiciones Au4f<sub>5/2</sub> y Au4f<sub>7/2</sub>, con ligeros desplazamientos en la energía de enlace, y dos bandas menos intensas, para los sistemas Au4f<sub>5/2</sub> y Au4f<sub>7/2</sub> de Au<sup>3+</sup>, como se señala en cada figura.

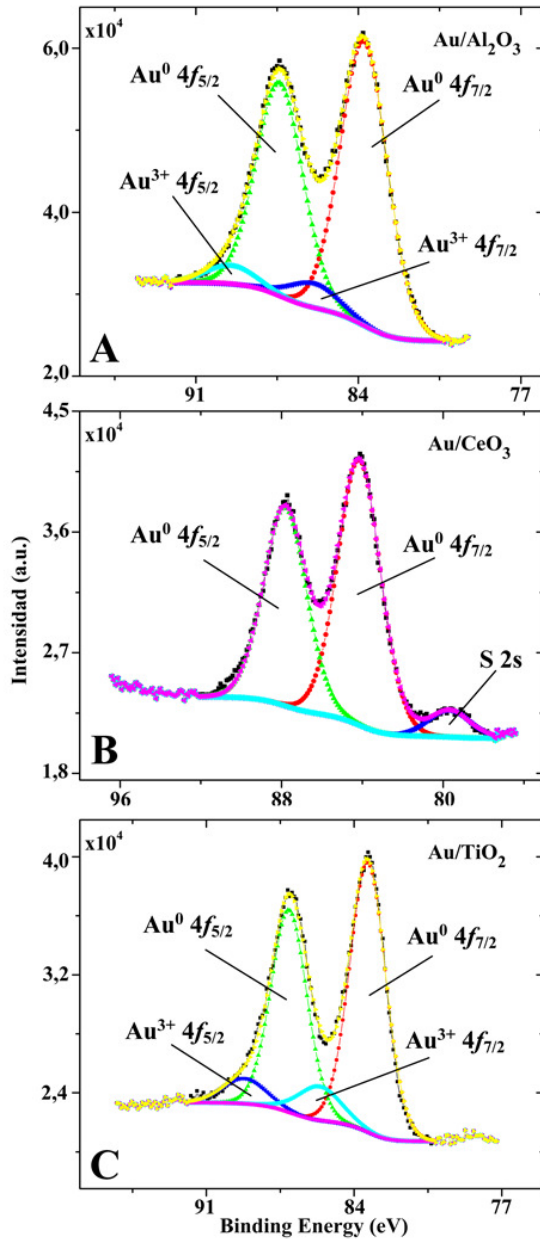
Los análisis XPS revelan características interesantes de los materiales sintetizados. Las bandas de mayor intensidad, en todos los sistemas, indica de manera inequívoca la presencia de Au(0) [23]. Los desplazamientos observados a mayor energía, no son lo bastante grandes como para sugerir la presencia de Au<sup>1+</sup>. Estos desplazamientos quizás sean consecuencia de la fuerte interacción con el soporte [24]. Estos resultados demuestran (tabla 3) que el soporte que ofrece una mayor interacción con

las Nano-Au es el dióxido de titanio, con desplazamientos de hasta 0,57 – 0,67 eV para Au(0) y 0,25 eV para Au<sup>3+</sup>. Las bandas de menor intensidad, sugiere la presencia de Au<sup>3+</sup>, como Au<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, para los sistemas Au/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>. El desplazamiento de las bandas correspondiente a Au<sup>3+</sup>, es como consecuencia de la transferencia electrónica de átomos de S con los átomos de Au, en los sulfuros de oro en la superficie, puesto que el enlace conformado en dicho sulfuro es covalente. Además, es probable, que estos desplazamientos sean consecuencia de interacciones entre las partículas de Au(0) y Au<sup>3+</sup>, con especies polisulfuro, que surgen debido a la descomposición del sulfuro de oro formado al principio de la reacción y su posterior descomposición, durante el período de calcinación en presencia de N<sub>2</sub>, que se mantienen en la superficie de la nanopartícula [24]. Por otro lado, la coexistencia de partículas de Au(0) y los sulfuros de Au, tal como Au<sub>2</sub>S o Au<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, puede permitir la transferencia electrónica, entre dichos sistemas, generando desplazamiento en la energía de enlace. Para el sistema Au/CeO<sub>2</sub>, no se observa la presencia de Au<sup>3+</sup>, y las energía de enlace son bastante menos desplazados que los demás sistemas. Conviene destacar que el sistemas Au/TiO<sub>2</sub> tiene fuerte desplazamientos de las energía de enlace, como consecuencia de la fuerte interacción de las Nano-Au con dicho soporte, dada por la transferencia electrónica desde el soporte a la partícula. El sistema Au/CeO<sub>2</sub>, presenta una pequeña banda a 74,40 eV, correspondiente a S 2S, probablemente como consecuencia de formación de sulfatos, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, en la superficie.

### 3.5 Espectroscopía UV

La figura 6, muestra los picos de absorción UV-Vis característico debido a las bandas de resonancia de plasmón para nanopartículas de Au [25]. El desplazamiento en dichas bandas es consecuencia de los diversos tamaños de partículas de cada material. Esta resonancia cerca de 530 nm, es consecuencia, principalmente, de la absorción de las nanopartículas con tamaños en el orden de 10 nm, es por ello que la intensidad de las bandas de absorción de Au/TiO<sub>2</sub> y Au/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son mayores, dado que los tamaños de partícula y de cristal, observados por TEM y ecuación de Scherrer, respectivamente, están dentro de este rango. La banda de absorción para Au/CeO<sub>2</sub>, presenta menor intensidad, pues hay menor distribución de nanopartículas de Au en el

rango de 5-20 nm. El tamaño promedio de Nano-Au/soportadas es de 20,2 nm, pero con una tendencia a partículas de mayor tamaño. Por otro lado, el desplazamiento del máximo de las bandas con el incremento del diámetro de la partícula es consecuencia del efecto bacterocrómico, sin una tendencia clara. Las bandas productos de los sulfuros no se muestran, pues son de muy baja intensidad y están por encima de los 800 nm.



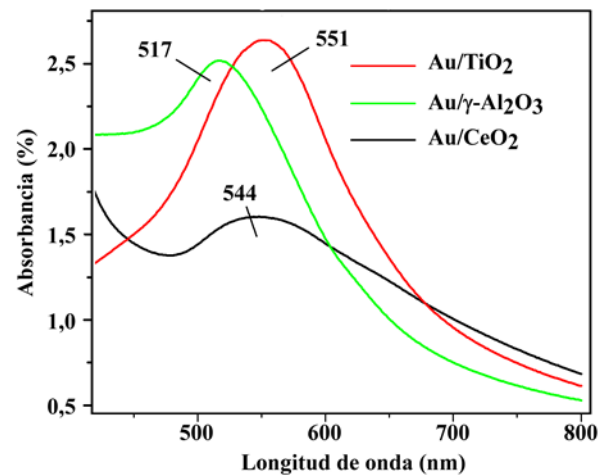
**Figura 5.** XPS de las Nano-Au soportadas en los diversos óxidos metálicos. Se muestra la deconvolución para cuatro subespectros con las energías de enlace correspondientes a Au(0) y Au<sup>3+</sup>.

**Tabla 3.** Energía de enlace de los sistemas Nano-Au/soporte y desplazamientos (shift) determinado por XPS, para Au(0) y Au<sup>3+</sup>.

Sistema Au(0)	4f <sub>5/2</sub>	Shift	4f <sub>7/2</sub>	Shift
	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
Au/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,39	-0,31	83,79	-0,21
Au/TiO <sub>2</sub>	87,13	-0,57	83,33	-0,67
Au/CeO <sub>2</sub>	87,81	+0,11	84,21	+0,21
Sistema Au <sup>3+</sup>				
Sistema Au <sup>3+</sup>	4f <sub>5/2</sub>	Shift	4f <sub>7/2</sub>	Shift
	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
Au/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,59	+0,09	86,19	+0,39
Au/TiO <sub>2</sub>	89,23	-0,27	85,73	-0,07
Au/CeO <sub>2</sub>	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.

n.o. no se observó.

Los análisis de XPS se realizaron a las muestras calcinadas a 350°C en corriente de N<sub>2</sub> durante 4h.



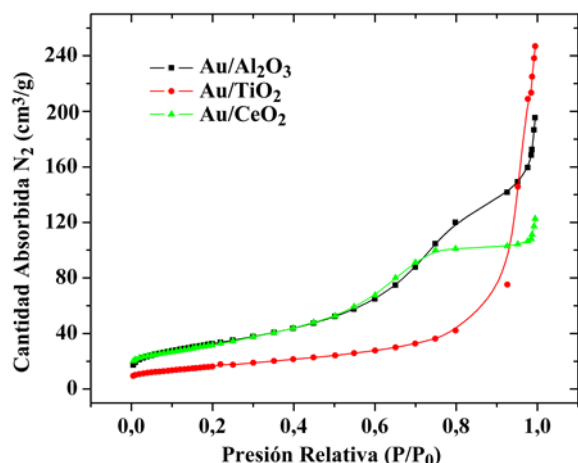
**Figura 6.** UV-Visible de Nano-Au/óxidos. La absorbancia observada cerca de los 520 nm es consecuencia del efecto plasmón.

### 3.6 S<sub>BET</sub>

La figura 7 (tabla 1), muestra las isothermas de adsorción-desorción obtenidas para los catalizadores sintetizados, cuya temperatura de calcinación fué de 350°C en corriente de N<sub>2</sub>, para los diversos soportes. En la tabla 1, se muestran las S<sub>BET</sub> de cada sistema Au/óxido obtenida. Las isothermas de adsorción-desorción de las nanopartículas soportadas, no muestran cambios significativos, con respecto a los soportes. El área superficial en todos los casos muestra un aumento relativo pequeño de S<sub>BET</sub>, salvo



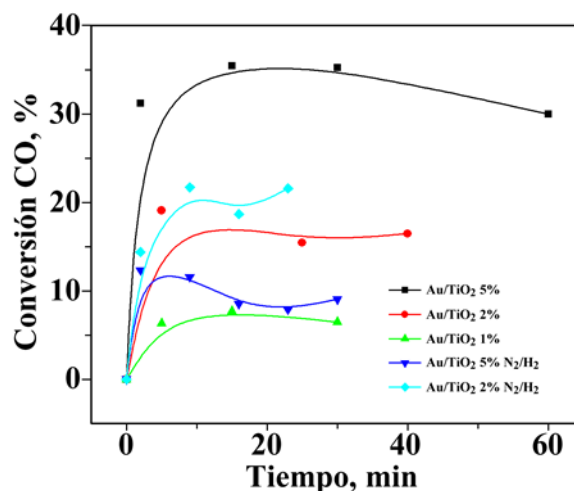
en el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>, donde hay una importante pérdida de área. El proceso de sinterización de los materiales calcinados a mayor temperatura (450°C) en corriente de N<sub>2</sub> y los obtenidos por calcinación en corrientes diluida a H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10/90 en volumen a 350°C, muestran una mínima disminución de área por efecto de sinterización de las nanopartículas de oro.



**Figura 7.**  $S_{BET}$  de las nanopartículas de Au soportadas en diversos óxidos, con carga metálica de 5%, con un protocolo de calcinación de 5°C/min, a 350°C y 4h de calcinación en corriente reductora de N<sub>2</sub> (50 mL/min), a 1 atm de presión

### 3.7 Pruebas Catalíticas

Se realizaron pruebas catalíticas en la oxidación de CO, en un microreactor de cuarzo de lecho fijo, con todos los materiales sintetizados a 29°C y se observó actividad sólo en las nanopartículas de oro soportadas en TiO<sub>2</sub>. En los demás sistemas (Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/CeO<sub>2</sub>), aún con diversas cargas metálicas de Au, no se observó ninguna actividad. La figura 8, muestra la actividad catalítica observada para el sistema Au/TiO<sub>2</sub> calcinado a 350°C en corriente de N<sub>2</sub>, con diversas cargas de Au (5, 2 y 1%) y para los catalizadores sintetizados y calcinados a 350°C en corriente de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10/90 en volumen. El cambio en el protocolo de calcinación se hizo con el fin de eliminar cualquier traza de sulfuro de Au y lograr la reducción completa hasta Au(0). Estos últimos fue usado este protocolo, con el fin de eliminar cualquier traza de sulfuro de Au y lograr una reducción completa hasta Au(0). Dichos materiales fueron preparados usando la misma técnica previamente detallada.



**Figura 8.** Actividad catalítica de Au/TiO<sub>2</sub> con diversas cargas metálicas. Se muestra la actividad de una serie de catalizadores sintetizados, calcinados con sólo N<sub>2</sub> y una serie de catalizadores calcinados con una dilución 90/10 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. La reacción se realizó a 29 °C y presión atmosférica en presencia de una mezcla de gases de 1% CO, 2% O<sub>2</sub> y balance de N<sub>2</sub> y He (200 mL/min), en un microreactor de lecho fijo con 100 mg de catalizador soportado.

Para los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> calcinado en presencia de N<sub>2</sub>, se observó mayor actividad, en el sistema con mayor carga metálica (Au 5% en peso), con una conversión de hasta 36% durante 1h a 29°C. Para este mismo catalizador, con carga metálica menor (2% en peso), se observó una disminución importante de la actividad en términos de conversión y en el tiempo, con comportamiento similar. Para los tres catalizadores, se observa actividad en los primeros 5 minutos, que disminuye lentamente. Los sistemas con menor carga metálica se observa actividad hasta cerca de 30 minutos de reacción, en las condiciones ya indicadas. Conviene destacar que cuando se compara la actividad en oxidación de CO de las nanopartículas aquí (Au/TiO<sub>2</sub>) sintetizadas, en sistemas de reacción similares (lecho fijo) [26], estas muestran actividades bastante menores, para tamaños de partículas en el mismo rango. En general, se observa actividades hasta del 90% de conversión aún a mas bajas temperaturas.

La idea de usar una dilución N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> durante el proceso de calcinación, busca, como se mencionó anteriormente, es reducir cualquier traza de sulfuro sobre la superficie de las Nano-Au y así evitar la desactivación temprana de las mismas. El espectro

de XPS demuestra la presencia de oro con estado de oxidación 3+, probablemente como consecuencia de la presencia de  $\text{Au}_2\text{S}_3$  (figura 5). Se midió también la actividad catalítica de estos sistemas Au/TiO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con cargas metálicas de 5 y 2% en la reacción de oxidación de CO y se observó una conversión importante durante los primeros 5 min, con un progresivo decaimiento de la actividad hasta cerca de 30 min de reacción, que en el mejor de los casos fue una conversión de 23%. Es importante destacar, que contrariamente al sistema antes descrito, obtenido bajo calcinación solo en presencia de N<sub>2</sub>, se observa mayor actividad en el sistema con menor carga metálica (2% en peso). Este último resultado, es probablemente como consecuencia de la sinterización de las nanopartículas metálicas, obteniéndose nanopartículas con tamaño promedio mayor, cerca de 30 nm. Esta última característica se ve magnificada por efecto de la mayor concentración del metal y es posible observar agregación de partículas con tamaños de cerca de 100 nm.

La sinterización por la reducción de Au en presencia de H<sub>2</sub> es quizás la causa de la disminución de la actividad de oxidación de CO, con respecto al mismo catalizador calcinado con N<sub>2</sub>.

#### 4. CONCLUSIONES

La interacción de complejos en solución no acuosa (etilenglicol) de oro con iones sulfuro en presencia de soportes óxidos tal como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>, produce nanopartículas de oro y nanopartículas de sulfuros de oro, los cuales muestran inusuales propiedades ópticas y fuerte interacción con los soportes. Lo que indica que el ion sulfuro es un buen reductor de iones Au<sup>3+</sup> a Au (0) y los posibles compuestos sulfurados que puedan ser formados suelen ser descompuestos en los procesos de calcinación.

Las Nano-Au/TiO<sub>2</sub> con diversas cargas metálicas, sintetizadas a través del método precipitación en solventes no acuoso, con diversas cargas metálicas, es activo en la reacción de oxidación de CO a 29 °C y presión atmosférica. La actividad de dicho catalizador es susceptible al tamaño de partícula y su actividad queda determinada por la presencia de sulfuros en la superficie. El uso de una dilución de N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>, durante la calcinación, promueve la sinterización de las nanopartículas de oro, que se agregan en tamaños mayores y en consecuencia hay

una pérdida importante de la actividad catalítica de este material en la oxidación de CO.

La presencia de azufre en la superficie de las Nano/Au/soportadas afecta la actividad inhibiendo su actividad, pero con un efecto de estabilización de las mismas.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Por financiamiento otorgado por CDCHTA a través del proyecto C-1510-07-08-B. Al ITQ-UPV-CSIC Valencia-España.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Bond GC, Thompson DT, Catal. Rev. Sci. Eng. 1999; (41): 319
- [2]. Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, Kageyama H, Genet MJ, Delmon B, J. Catal. 1993; 144: 175
- [3]. Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Lijima S, J. Catal. 1989; 115: 301
- [4]. Ponc V, Bond GC, "Catalysis by Metals and Alloys". En: Ponc V, Bond GC (eds.), Catalysis by Metals and Alloys. Amsterdam (Holanda): Elsevier, 1996, p. 175.
- [5]. Zhou B, Hermans S, Somorjai GA, En: Somorjai GA (Ed.), Nanotechnology in Catalysis, vols. 1-2, New York (EEUA): Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2004, p. 240
- [6]. Haruta M, Catal. Today 1997; 36: 153.
- [7]. Haruta M, Date M, Appl. Catal. A: Gen. 2001; 222: 427.
- [8]. Liu H, Kozlov AI, Kozlova AP, Shido T, Asakura K, Y Iwasawa, J. Catal. 1999; 185: 252.
- [9]. Schubert MM, Hackenberg S, van Veen AC, Muhler M, Plazak V, Behm RJ, J. Catal. 2001; 197: 113
- [10]. Wolf A, Schüth F, Appl. Catal. A: Gen. 2002; 226: 1.
- [11]. Valden M, Lai X, Goodman DW, Science 1998; 281: 1647
- [12]. Jia K, Haraki JN, Kondo K, Domen K, Tamaru F, J. Phys. Chem. B 2000; 104: 11153.
- [13]. M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, Science 281 (1998) 1647
- [14]. Guzzi L, Petö G, Beck A, Frey K, Geszti O, Molnar G, Daróczy C, J. Am. Chem. Soc. 2003; 125: 4332
- [15]. Chen MS, Goodman DW, Science 2004; 306: 252
- [16]. Minico S, Scire S, Crisafulli C, Visco AM, Galvagno S, Catal. Lett. 1997; 47: 273
- [17]. Kang Y-M, Wan B -Z, Appl. Catal. 1995; 128: 53

- [18]. Park ED, Lee JS, *J. Catal.* 1999; 186: 1
- [19]. Boyd D, Golunski S, Hearne GR, Magadzu T, Mallick K, Raphulu MC, Venugopal A, Scurrrell MS, *Appl. Catal., A* 2005; 292: 76
- [20]. Guzman J, Gates B, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004; 126: 2673
- [21]. Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, Nuzzo RG, Whitesides GM, *Chem. Rev.* 2005; 105: 1103
- [22]. Scherrer P, *Göttinger Nachrichten Gessell.*, 1918; 2: 98.
- [23]. Boyen HG, Kastle G, Weigl F, Koslowski B, Dietrich C, Ziemann P, Spatz JP, Riethmuller S, Hartmann M, Moller CM, Schmid G, Garnier MG, Oelhafen P., *Science* 2002; 297: 1533-1536.
- [24]. Arrii S, Morfin F, Renouprez AJ, Rousset JL, *J. Am. Chem. Soc.* 2004; 126: 199
- [25]. Mulvaney P, *Langmuir*, 1996; 12: 788-800.
- [26]. Casaletto MP, Longo A, Venezia AM, Martorana A, Prestianni A, *Applied Catalysis A: General* 2006; 302: 309