

Estudio del desempeño de un catalizador Au/TiO₂/SiO₂ en la reacción de oxidación de CO

J.A. García-Macedo*, R. Arreola-Sánchez, M.A. Ríos-Enríquez, V.M. Rentería-Tapia, y G. Valverde-Aguilar

Departamento de Estado Sólido, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,

Circuito Exterior Cd. Universitaria Coyoacán. México, D.F., 04510, México,

**Tel. (5255) 56225103; Fax (5255) 56161535,*

e-mail: gamaj@fisica.unam.mx

Recibido el 6 de febrero de 2010; aceptado el 3 de agosto de 2010

El presente trabajo reporta el estudio del desempeño de un catalizador con baja carga de oro depositado sobre un material compuesto de dióxido de titanio-dióxido de silicio en función de parámetros como la relación TiO₂:SiO₂, la carga de oro, el método de deposición de oro, etc., y su efecto sobre la actividad catalítica medida como conversión de CO. Con base en los resultados obtenidos se logró mejorar la actividad del catalizador consiguiendo oxidación de CO a temperatura ambiente y la estabilidad en los materiales después de 4 corridas de conversión de CO en un período de 5 días.

Descriptores: Catalizadores de oro; oxidación de CO; alta estabilidad; materiales compuestos TiO₂/SiO₂.

In this work the performance, measured as CO conversion, of a catalyst with low gold loading deposited on titanium dioxide: silicon dioxide composite was studied as function of several parameters like: TiO₂:SiO₂ ratio, gold loading, gold deposition method, etc. Based on the results obtained from the experiments an improvement of the catalytic activity of the material was achieved. CO oxidation at room temperature was reached and high long catalyst stability after 4 catalytic runs during 5 days was observed.

Keywords: Gold catalyst; CO oxidation; high long catalyst stability; TiO₂/SiO₂ composites.

PACS: 82.65.+r; 81.16.HC

1. Introducción

A pesar de que desde los años 70's se encuentran en la literatura estudios de catalizadores de oro soportados sobre óxidos [1], sólo hasta que Haruta y col. reportaron que pequeñas partículas de oro (< 5 nm) altamente dispersas sobre óxidos metálicos son muy activas en la oxidación de monóxido de carbono (CO) e H₂ a bajas temperaturas [2] se despertó un gran interés en el desarrollo de catalizadores de oro. Sin embargo, la implementación de estos catalizadores en aplicaciones prácticas ha sido lenta hasta ahora, esto debido en parte a la gran dependencia del desempeño de los catalizadores de las rutas y condiciones de síntesis durante la preparación de ellos [3]. Además, las nanopartículas de oro tienden a aglomerarse, disminuyendo su actividad catalítica conforme crece su diámetro [4]. Debido a la gran área superficial y alta estabilidad térmica de la sílice (SiO₂) esta ha sido un material muy atractivo como soporte para catalizadores, especialmente para usos industriales [5]. Sin embargo, materiales de Au/SiO₂ obtenidos mediante rutas de síntesis similares a las empleadas para obtener catalizadores de Au/TiO₂ exhiben una actividad catalítica pobre, debido a que las partículas de oro sobre materiales inertes como el SiO₂ suelen ser grandes debido a la acidez de la sílice [6]. El mejor desempeño catalítico del oro sobre óxidos reducibles, como el TiO₂ o CeO₂ se atribuye a la estabilización de las nanopartículas por las interacciones más fuertes metal-soporte [7]. Por otro lado, el TiO₂ tiene un área superficial mucho menor que la sílice, pero pertenece a la clasificación de óxidos reducibles y semiconductores tipo n. Estudios recientes reportan el efec-

to positivo de TiO₂ altamente disperso sobre sílice respecto a la estabilización de las partículas soportadas de oro [8]. En general, los estudios se realizan con altas cargas de oro, alrededor del 1 % al 3 %. Investigaciones a cargas menores son muy escasas.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

2.1.1. Preparación del soporte de dióxido de titanio depositado sobre sílice (TiO₂/SiO₂)

El depósito de TiO₂ sobre SiO₂ se realizó mediante procesos sol-gel. Para lograr el sol, a 5 mL de una suspensión coloidal comercial, (Ludox®AS-40; 40 % en agua, con diámetro de partícula de 24 nm, área superficial de 135 m²/g) o suspensión de sílice pirogénica (Sigma-Aldrich con diámetro de partícula de 7 nm, área superficial de 300 m²/g) se agregaron lentamente las cantidades correspondientes de una disolución al 20 % en isopropanol anhidro (Sigma-Aldrich) de tetra-isopropóxido de titanio (98 % Sigma-Aldrich) bajo fuerte agitación para lograr materiales con relaciones de 11 y 22 % en peso de TiO₂. Al sol resultante se le permitió la gelación por 3 semanas. El material resultante se secó a 200°C por 12 h.

2.1.2. Deposición de oro sobre el soporte

Previo a la deposición de Au sobre los materiales se preparó una disolución de HAuCl₄ (Sigma-Aldrich, 99.99 %)

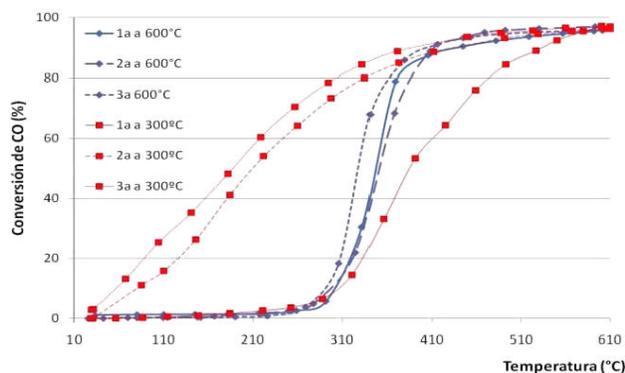


FIGURA 1. Efecto de la temperatura de activación de la muestra sobre la actividad catalítica, para muestras activadas a 300 y 600°C en atmósfera de hidrógeno.

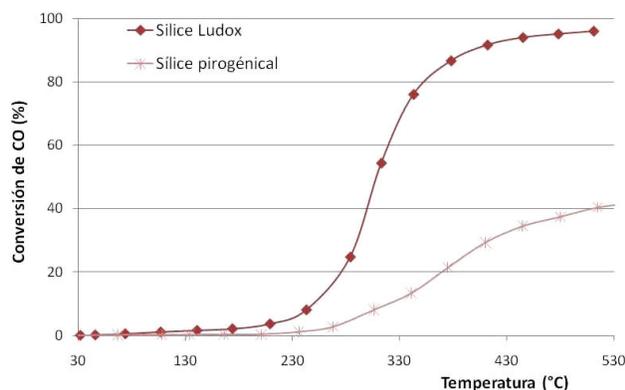


FIGURA 2. Efecto del soporte de la muestra sobre la actividad catalítica, para TiO₂ depositado sobre sílice Ludox® y sílice pirogénica.

con una concentración de 1×10^{-4} M, de NaOH 0.1 M y de urea 1.2 M.

- A) Para el método de deposición con NaOH (DP-NaOH) el valor del pH de la disolución de HAuCl₄ fue ajustado a 9.0 añadiendo lentamente pequeñas cantidades de la disolución NaOH. Acto seguido se adicionó el soporte de TiO₂/SiO₂ en una proporción de 1 g de soporte por 50 mL de disolución. La suspensión resultante se agitó vigorosamente por 2 h a temperatura ambiente, para después separar el sólido por centrifugación. La adición del soporte a la disolución disminuyó el valor de su pH, por lo que fue necesario añadir, posteriormente, pequeñas cantidades de disolución de NaOH para reajustar el valor a 9.0. El material resultante se secó a 150°C por 8 h. El material frío se almacenó en viales sin cuidados especiales [3].
- B) Para la deposición empleando urea (DP-Urea) alícuotas de las disoluciones de HAuCl₄ y la de urea se mezclaron para obtener una dilución con una concentración de 0.42 M de urea y la cantidad necesaria de Au en disolución. A esta mezcla se le agregó, bajo fuerte agitación, el soporte en una proporción de 1 g por 100 mL de disolución. Después de 24 h de agitación se

separó el sólido por centrifugación y se secó a 150°C por 8 h y se almacenó sin cuidados especiales.

2.2. Actividad catalítica

La determinación de la disminución de la concentración de CO se realizó en un microreactor de lecho catalítico de cuarzo ($\emptyset_{DI}=0.9$ mm) a presión atmosférica (585 mmHg) conectado en línea a un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Clarus 500 equipado con un detector de ionización de flama y una columna empacada. 40 mg de catalizador con una carga de 0.01 % en peso fueron colocados en el reactor y este fue alimentado con una mezcla de concentración certificada (Praxair) al 1 % de CO y 1 % de O₂ en balance de nitrógeno (v:v), con un flujo de 20 mL/min. Con el objeto de reducir el Au³⁺ del ion [AuCl₄]⁻ a Au metálico (Au⁰) las muestras del catalizador Au/TiO₂/SiO₂ se sometieron *in situ* a una corriente de hidrógeno con un flujo de 60 mL/min a 300°C y 600°C por 2 horas. El porcentaje de conversión en función de la temperatura de reacción se determinó según la Ec. (1):

$$\%Conv_{CO} = 100 * \left(1 - \frac{A_0}{A_T} \right) \quad (1)$$

Donde: % Conv_{CO} = porcentaje de conversión de CO a la temperatura de reacción T A₀ = Área cromatográfica del CO en ausencia de catalizador correspondiente a la concentración inicial A_T = Área cromatográfica del CO a la temperatura T en presencia de catalizador.

2.3. Microscopía electrónica

Microfotografías de alta resolución fueron tomadas con un microscopio JEOL JEM-2010F FasTEM con un voltaje de aceleración de 200 KV y una resolución punto a punto de 0.19 nm.

3. Resultados y discusión

Actividad catalítica

Efecto de la temperatura de activación

Muestras de catalizador con cargas del 11 % de TiO₂ y 0.01 % de Au fueron activadas en presencia de hidrógeno a 300 y 600°C por 2 h. Las muestras que fueron activadas a 300°C durante la primera corrida de oxidación de CO presentaron conversiones comparativamente menores que las muestras activadas a 600°C. Sin embargo, al emplear las muestras activadas a 300°C la curva de conversión de CO se desplazó hacia temperaturas menores logrando conversiones mayores en comparación con los resultados de la segunda corrida con la muestra activada a 600°C, como se observa en la Fig. 1. Cuando el catalizador es activado a 300°C, la cantidad de hidróxido de oro convertido a oro metálico es comparativamente menor que en el catalizador activado a 600°C,

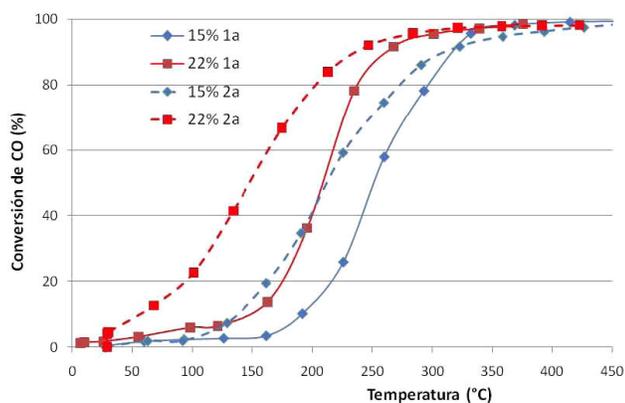


FIGURA 3. Efecto de la concentración de TiO_2 (15 y 22 %) en muestras $\text{Au/TiO}_2/\text{SiO}_2$ sobre la actividad catalítica (sílice Ludox[®]).

permaneciendo oro no reducido remanente sobre la superficie del soporte, como es reportado en la literatura [10]. Por otra parte, Haruta reporta que hidróxidos de oro pueden reaccionar con el oxígeno para producir óxidos de oro que son inestables, los cuales pueden ser reducidos fácilmente a Au^0 en presencia CO para formar CO_2 [11], respaldando esta hipótesis. Lo anterior podría explicar la mayor actividad durante el primer ciclo de oxidación y, parcialmente el mejor desempeño del catalizador activado 300°C durante la segunda corrida. Por otra parte, la muestra que fue activada a 600°C no presenta mejoría significativa, durante la segunda corrida de oxidación de CO, en su actividad catalítica. Lo anterior puede ser debido a que a mayores temperaturas se logra reducir una mayor cantidad de oro proveniente del precursor, pero al ser expuesta a una temperatura tan alta las partículas de oro tienden a aglomerarse y aumentando así su tamaño durante el proceso de calentamiento (activación) [9,11]. Si bien, al ser activadas a 300°C el proceso de reducción del precursor de oro a oro metálico es significativamente más lenta, los resultados mostrados en la Fig. 1, muestran una mejora en el desempeño catalítico del material en función del tiempo, lo cual sugiere que una reducción a temperaturas menores puede resultar en un mejor desempeño del catalizador.

Durante la tercera corrida, los resultados obtenidos con el material activado a 300°C exhiben una ligera mejoría en la respuesta, presentando un mayor porcentaje de oxidación (Fig. 1), mientras que la muestra activada a 600°C no presentó ninguna mejoría significativa. A pesar de que empleando temperaturas menores para la activación de los catalizadores, la reducción de oro parece ser más lenta y que requiere de un tratamiento en presencia de CO y O_2 para lograr su mejor desempeño catalítico, se disminuye la posibilidad del crecimiento de las partículas reduciendo la pérdida de actividad del material. Estos resultados son congruentes con la explicación anterior y con lo reportado por Haruta [11] y Zanella *et al.* [4,9] de que las partículas metálicas de oro tienden a crecer en tamaño al aumentar la temperatura. De la Fig.1 se observa que ninguno de los materiales presentó pérdida de la actividad catalítica después de tres corridas. Con base en es-

tos resultados obtenidos en estas muestras, los subsecuentes materiales fueron activados a 300°C en presencia de H_2 .

Efecto del soporte en la actividad

Los resultados de la actividad catalítica de muestras con las mismas proporciones de TiO_2 (11 %) y una carga de 0.01 % de oro soportadas sobre dos diferentes sílices se muestran en la Fig. 2, en la cual se observa una gran diferencia en la respuesta de ambas muestras. El resultado es coherente con los reportados por Moreau y Bond [12] quienes observaron que al aumentar el área superficial del soporte por arriba de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ disminuye la actividad catalítica, logrando mayor actividad cuando emplearon materiales con áreas superficiales entre 30 y $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Efecto de la concentración de TiO_2

De los resultados arriba discutidos se observa que el tipo de sílice empleada tiene un papel importante en la actividad catalítica del material final. Con base en lo anterior y con el objeto de estudiar el efecto de la cantidad de dióxido de titanio en el material sobre la actividad catalítica, se prepararon muestras empleado sílice Ludox[®] como soporte con dos proporciones diferentes de TiO_2 (15 y 22 %). Los resultados del catalizador con una carga del 22 % de dióxido de titanio muestran actividad catalítica a menores temperaturas, alrededor de 50°C por debajo, respecto al material con 15 % de TiO_2 (Fig. 3). Venezia *et al.* reportan que catalizadores de oro sobre $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ con concentraciones menores al 5 % en peso de TiO_2 tienen mayor actividad comparativamente a la de catalizadores con contenidos mayores de TiO_2 . Ellos calcinan los materiales compuestos, con el fin de eliminar el disolvente y material orgánico, antes de realizar la deposición de oro. Discuten que al aumentar la concentración de TiO_2 sobre el soporte de sílice, éste tiende a aglomerarse y formar cristales de anatasa durante el proceso de calcinación a altas temperaturas, originando un cambio estructural sobre la superficie del soporte [13]. Tai *et al.*, por su parte, explican que estos cambios estructurales sobre la superficie de los materiales compuestos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ hacen que la movilidad de las partículas metálicas de oro sea mayor, aumentando la posibilidad de coalescencia; provocando así, el aumento en el tamaño de partículas de oro y la subsecuente disminución de la actividad catalítica [15]. Así mismo, Venezia *et al.* concluyen que, con bajos contenidos de TiO_2 , menores al 5 %, éste se encuentra altamente disperso, permaneciendo de esta manera con una estructura amorfa [13]. Estas observaciones [13,14] son coherentes con los resultados de los estudios de espectroscopia de IR y de difracción de Rx realizados por Rentería *et al.*, donde se observa que el TiO_2 no forma fases cristalina por debajo de 600°C [15]. Así mismo, Rentería observa que grupos alcóxido no hidrolizados permanecen presentes en el material incluso después de haber sido tratados térmicamente por 6h a 500°C [15]. Se puede decir, con base a los resultados obtenidos por Rentería *et al.*, que el TiO_2 se

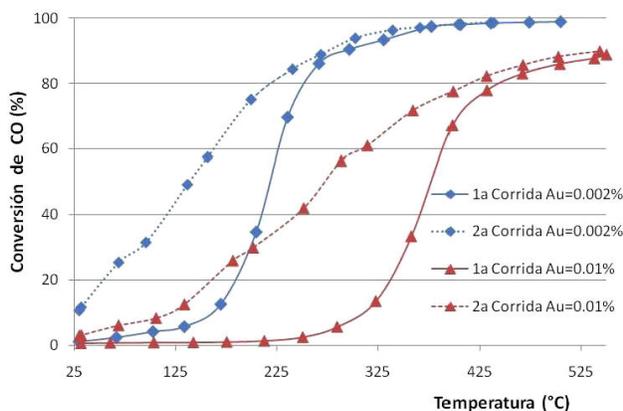


FIGURA 4. Efecto de la carga de Au (0.01 y 0.002 %) en muestras de Au/TiO₂/SiO₂ sobre la actividad catalítica (sílice Ludox®).

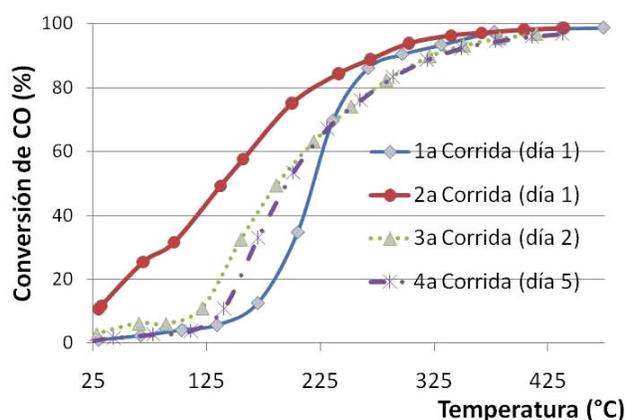


FIGURA 5. Efecto del número de corridas sobre la actividad catalítica (sílice Ludox®).

encuentra con una estructura amorfa incluso en los materiales con contenidos mayores al 20 %, debido a que las muestras de TiO₂/SiO₂ no fueron sometidos a temperaturas mayores a 150°C antes de ser probadas como catalizadores.

Se ha reportado en diversas investigaciones que la actividad catalítica depende de la carga de oro en los catalizadores [11]. Muestras de TiO₂/SiO₂ al 22 % de TiO₂ fueran depositadas con dos diferentes cargas de Au empleando el método DP-urea [8], los materiales obtenidos fueron empleados durante la oxidación de CO y como se muestra en la Fig. 4. Estos dos materiales ya presentan actividad a temperatura ambiente. En esta figura es claro que al disminuir la carga de oro en un 80 % la actividad catalítica mejora, logrando una conversión de CO del 50 % durante la segunda corrida aproximadamente a los 138°C en comparación con el material con una carga de oro de 0.01 % que alcanzó la misma conversión alrededor de los 255°C, es decir, 117°C por encima de la anterior. La disminución en la actividad catalítica está relacionada con el aumento en el tamaño de las partículas de oro sobre el catalizador, al aumentar la carga de oro, aunado a que el oro se deposita preferentemente sobre el dióxido de titanio y no sobre la sílice [13], aumentando la posibilidad de crecimiento de las partículas. La Fig. 6a muestra una micrografía de contraste Z, realizada mediante microscópica

electrónica de transmisión (TEM) de alta resolución, en ella se ve claramente como una partícula de oro se depositó sobre un pequeño casquete de TiO₂ que creció sobre una partícula de sílice Ludox®.

Está bien documentado que el tamaño de las partículas metálicas es de suma importancia en la actividad catalítica de los catalizadores de oro [11] y éste aumenta al someter el catalizador a altas temperaturas o con su empleo en la oxidación de CO [4,9,11]. La muestra con una concentración del 22 % de TiO₂ y una carga de 0.01 % de oro fue sometida a 2 corridas adicionales en un periodo de 5 días. Se observa en la Fig. 5 un desplazamiento hacia temperaturas más altas en la

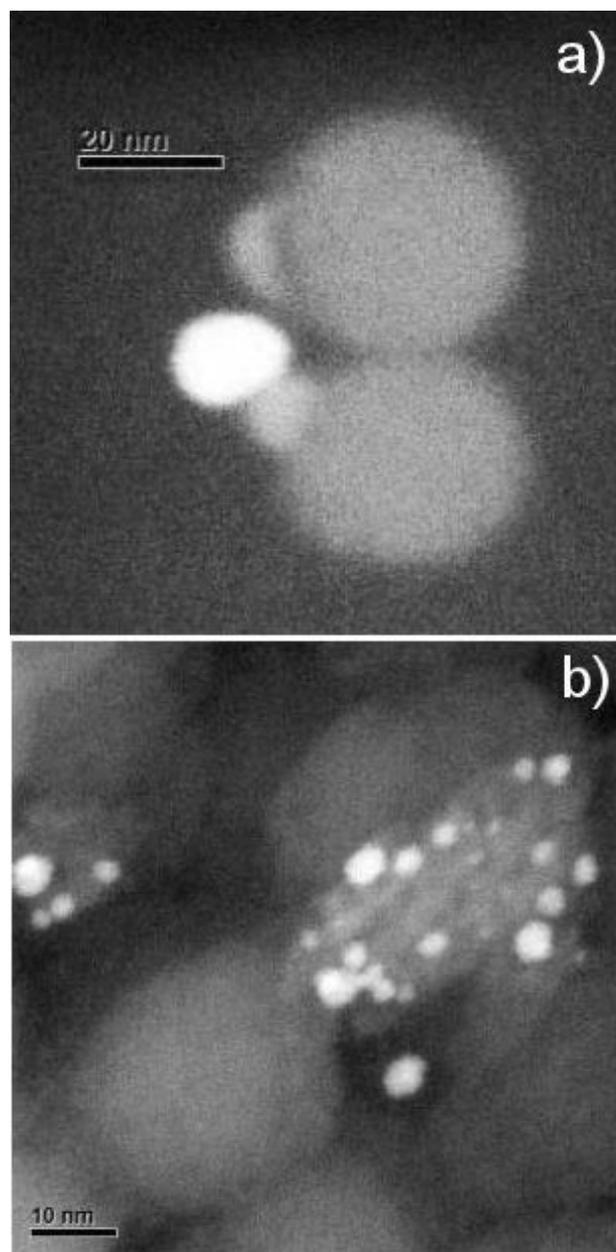


FIGURA 6. a) b) Micrografía de contraste Z de muestras de nanopartículas de oro depositadas sobre TiO₂/SiO₂; concentración de oro de 0.01 %.

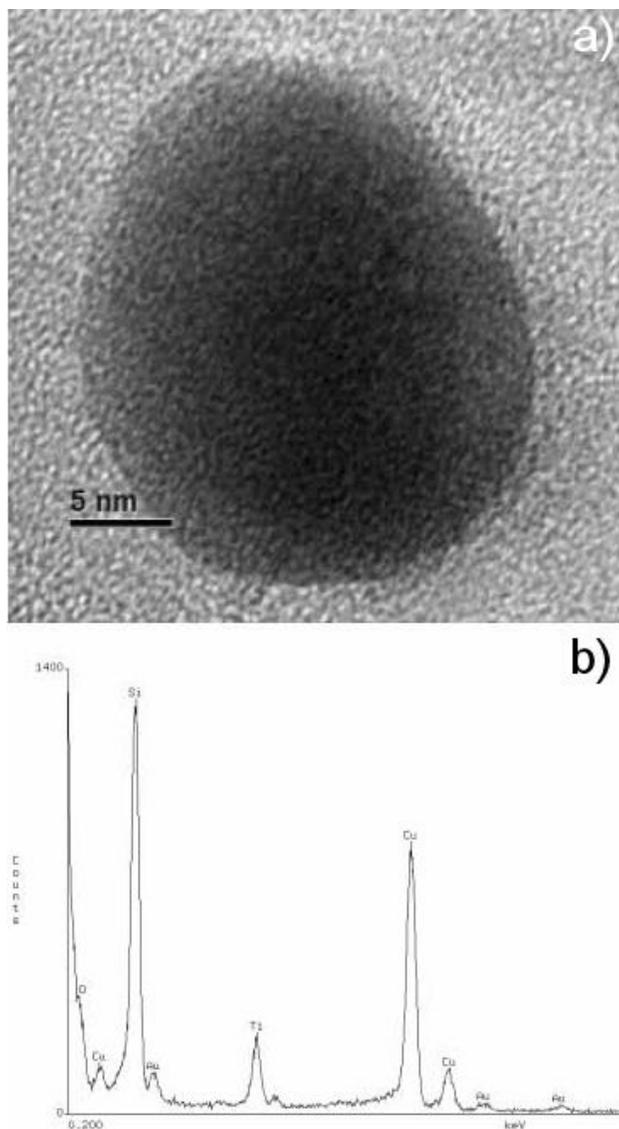


FIGURA 7. a) Micrografía de una nano partícula de oro tomada por TEM. b) Espectro de dispersión de energía (EDS) realizado en el TEM sobre la nanopartícula de oro.

tercera y cuarta corrida, de 49 y 58°C al 50 % de conversión, respectivamente; es decir, una disminución en la actividad catalítica debido, presumiblemente, al crecimiento de las partículas de oro. Comotti *et al.*, prepararon catalizadores de Au/TiO₂ partiendo de una suspensión coloidal de oro empleando alcohol polivinílico o glucosa monohidratada como agentes protectores de los coloides. Ellos observan que estos catalizadores mejoran su actividad catalítica después de varias corridas de oxidación de CO y, que a partir de la cuarta corrida se observa una caída en la actividad catalítica [16]. Estas observaciones coinciden con el comportamiento de nuestro catalizador. Comotti explica que, esta mejora en la respuesta catalítica se debe a que el catalizador requiere de un tratamiento térmico más prolongado en presencia de oxígeno, esto con el fin de eliminar los agentes protectores que tienen un efecto inhibitorio en la reacción y, para lograr la máxima activación del catalizador [16]. Por último, reali-

zan tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y observan que cuando se calientan los catalizadores por arriba de los 400°C las pérdidas en la actividad catalítica son mayores. Los estudios de espectrofotometría de IR de Rentería *et al.* [15] revelan la presencia de grupos alcóxido no hidrolizados que permanecen sobre el soporte de Au/TiO₂. Estos grupos normalmente son eliminados por calcinación a temperaturas arriba de los 500°C, con la consecuente modificación estructural del TiO₂ para formar cristales de anatasa [13,14]. Estos grupos alcóxido persistentes en nuestros materiales pueden actuar como inhibidores de la reacción de CO y ser eliminados paulatinamente en presencia de O₂ para que la actividad catalítica mejore durante las primeras corridas como se observa en la Fig. 5. El decaimiento claramente marcado de la actividad catalítica, a partir de la tercera corrida, tiene explicación en el hecho de que estos materiales durante las corridas catalíticas fueron calentados hasta los 550°C en cada una de ellas, lo cual coincide con los resultados reportados por Comotti *et al.* [16]. Lo anterior supone una explicación alternativa y complementaria del desplazamiento de las curvas hacia temperaturas más bajas.

Se plantean realizar análisis termogravimétricos y térmico diferencial para obtener datos que expliquen a detalle este comportamiento.

Cabe destacar que, los resultados obtenidos en estas dos últimas corridas son muy similares, las curvas se superponen alrededor del 60 % de conversión y la diferencia de temperatura entre la tercera y cuarta corrida al 50 % es de sólo 9°C después de 3 días, es decir, la pérdida de actividad es mucho menor, lo cual indica que el material tiende a ser estable. Debido al depósito de dióxido de titanio sobre sílice Ludox® y a que la carga de oro es muy baja, la dispersión de oro en el material no es homogénea (Fig. 6b).

De acuerdo al análisis químico hecho por TEM-EDS, la composición de la partícula mostrada en la Fig. 7, contiene oro, titanio, silicio y oxígeno, los cuales corresponden al material Au/TiO₂/SiO₂, las señales de cobre corresponden a la rejilla en la cual está montada la muestra.

4. Conclusiones

El desempeño, medido como actividad catalítica, de materiales compuestos de TiO₂/SiO₂, es sensible a parámetros como el contenido de TiO₂, contenido de oro, tipo de SiO₂ que se emplea, método de deposición de las nanopartículas de oro y la temperatura de activación de los mismos. Con base en los resultados obtenidos durante el estudio, se logró mejorar la actividad del catalizador consiguiendo actividad a temperatura ambiente y estabilidad en los materiales durante 5 días después de 4 corridas de conversión de CO.

Agradecimiento

Los autores agradecen el apoyo financiero de los proyectos: CONACYT 79781, NSF-CONACYT, PUNTA, PAPIIT IN107510 y al ICyT-DF. M. A. Ríos-Enríquez y GVA agradecen al ICyT-DF por la Beca posdoctoral.

1. G. Coco *et al.*, *J. Phy. Chem.* **83** (1979) 2527; G.B. Bond *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 444.
2. M. Haruta *et al.*, *J. Catal.* **115** (1989) 301.
3. Moreau *et al.*, *J. Catal.* **231** (2005) 105.
4. R. Zanella *et al.*, *J. Catal.* **222** (2004) 357.
5. K. Qian *et al.*, *J. Catal.* **248** (2007) 137.
6. M.S. Chen y D.W. Goodman, *Science* **306** (2004) 252; N. Lopez *et al.*, *J. Catal.* **23** (2004) 232; M.M. Schubert *et al.*, *J. Catal.* **197** (2001) 113; M. Khoudiakov *et al.*, *J. Catal.* **291** (2005) 151.
7. Venezia *et al.*, *Appl. Catal. A* **310** (2006) 114.
8. B. Schumaker *et al.*, *Catal. Lett.* **89** (2003) 109; B.K. Min, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 14609.
9. R. Zanella *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 7634.
10. O. Muller *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem* **31** (1969) 2966; Greenwood, N. Norman, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (2a Ed.), (Oxford: Butterworth-Heinemann. Woburn, Massachusetts, EE.UU.1997)
11. M. Haruta *Catal., Today* **36** (1997) 153.
12. Moreau y Bond, *Catal. Today* **122** (2007) 215.
13. M. Venezia *et al.*, *App. Catal. A* **310** (2006) 114; W. Yan *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 15489
14. Y. Tai *et al.*, *Appl. Catal. A* **268** (2004) 183.
15. V.M. Rentería *et al.*, (2010) en preparación.
16. M. Comotti *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 917.