



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**“Catalizadores Au/In₂O₃-TiO₂ para oxidación
de CO a baja temperatura, con alta estabilidad”**

**Actividad de Investigación
Que para obtener el título de
Ingeniera Química**

Presenta:

Lina Angélica Calzada Navarro

Asesor:

Dr. Rodolfo Zanella Specia

Cuautitlán Izcalli, Estado de México

- 2009 -



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar mi especial agradecimiento a:

- La Universidad Nacional Autónoma de México es una institución reconocida internacionalmente, la cual cuenta con diferentes facultades ubicadas estratégicamente en el Estado de México. De esta manera quiero agradecer a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, que me permitió formar parte de su comunidad y por ser el lugar donde adquirí y experimenté día con día un nuevo conocimiento.
- Mi asesor de esta investigación, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, quien me dio la oportunidad de adentrarme en el nanomundo y que con su apoyo, tiempo y conocimientos logramos esta valiosa investigación.
- Las personas del Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico. Gracias a Oco, América, Rocío y Roberto por brindarme su apoyo.
- El Proyecto Universitario de Nanotecnología Ambiental (PUNTA-IMPULSA O1), por el financiamiento y la beca otorgados que hicieron posible este trabajo.
- El proyecto PAPIIT – DGPA IN106507 de la DGAPA, por la beca otorgada para desarrollar el presente trabajo.
- El proyecto CONACYT (55154), por el apoyo financiero otorgado que permitió la realización de este trabajo.
- El soporte técnico proporcionado por Luis Rendón LCM-IF (HRTEM) e Iván Puente USAI-FQ (EDS), por su apoyo en la caracterización de las muestras.

DEDICATORIAS

Ofrezco este trabajo a todas las personas que estuvieron a mi lado durante mi formación profesional, con especial cariño a:

- Dios, por permitirme terminar con este ciclo en mi vida ☺
- Cesar, por apoyarme y creer en mí. Gracias por ser mi compañero y mi amigo ☺
- Guille y Basilio, quienes creen en mí y darme su apoyo hasta el final ☺
- Kary, Lili y Loren, por estar a mi lado siempre ☺
- Erick, Danna y Delfino, por sus enseñanzas y convivencia ☺
- La generación 28 de Ingeniería Química, por todas las aventuras vividas ☺
- Karla, Irma, Mine, Maribel, Josefina, Aldo, Araeel, Goyo y Pablo, porque con ustedes he experimentado un universo de emociones ☺
- Chiara, Alberto, Viri y Miguel, en recuerdo de esos días tan especiales, divertidos y locos ☺
- Mi asesor Rodolfo, por ser una gran persona y apoyarme pacientemente hasta el final ☺

CATALIZADORES Au/In₂O₃-TiO₂ PARA OXIDACIÓN DE CO A BAJA TEMPERATURA, CON ALTA ESTABILIDAD

Vicente Rodríguez-González^a, Rodolfo Zanella^{b*}, Lina A. Calzada^b, Ricardo Gómez^c

^aUANL, Instituto de Ingeniería Civil, Departamento de Ecomateriales y Energía, Av. Universidad S/N, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66451 México.

^bCentro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, A. P. 70-186, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México D. F. México

^cUniversidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química/Av. San Rafael Atlixco No 186, México 09340, D.F. México

* Autor para correspondencia: rodolfo.zanella@ccadet.unam.mx (R. Zanella)

Resumen

En este trabajo se reporta la preparación de catalizadores Au/In₂O₃- TiO₂ con cargas de 1, 6 y 12 % en peso de In. Los soportes In₂O₃-TiO₂ preparados por el método sol-gel, permiten la formación de sólidos con área superficial específica alta. Por medio del método depósito-precipitación con urea, se obtuvieron catalizadores basados en nanopartículas de oro soportadas en un intervalo de 2.4-3.6 nm. Los catalizadores probados en la oxidación de CO mostraron una actividad muy alta a temperatura de reacción sub-ambiente (0°C). Los catalizadores en óxido de indio (6 y 12 % en peso de In) son más activos que el catalizador de referencia Au/TiO₂. La conversión total fue obtenida a temperaturas inferiores a 150°C en Au/In-TiO₂ (6% en peso de In). En este trabajo se muestra que bajo condiciones de reacción, los catalizadores Au/In-TiO₂ son más estables que el catalizador de referencia Au/TiO₂. Este comportamiento está relacionado con el fuerte anclaje de las partículas de oro sobre el óxido de indio bien disperso y los defectos estructurales del soporte causados por el dopaje del In con el soporte anatasa.

1. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento a finales de los años ochenta, de que el oro puede ser catalíticamente activo si es dispersado en forma de pequeñas partículas (<5 nm) sobre un óxido, la preparación de catalizadores basados en oro ha sido ampliamente estudiada con el fin de obtener catalizadores activos y estables [1-3]. Los catalizadores áureos han atraído cada vez más la atención de los investigadores debido a sus aplicaciones potenciales para abatir la contaminación del medio ambiente. La aplicación más notable de oro soportado ha sido obtenida en la oxidación de CO a temperatura sub-ambiente [4]. En los catalizadores áureos soportados, se ha encontrado que las partículas de oro son más reactivas cuando están soportadas sobre óxidos metálicos reducibles como el TiO_2 , Co_3O_4 y Fe_2O_3 [5, 6]; y cuando están en un intervalo nanométrico de 2-5 nm [6-8]. Por ello, es importante estabilizar dichas nanopartículas en este intervalo de tamaño.

Es bien sabido que la mejora de la actividad catalítica de catalizadores áureos soportados depende del método de preparación [9-12], las condiciones de síntesis [9, 13, 14], los pre-tratamientos [15, 16], y la naturaleza de los soportes [17]. Una de las limitaciones más importantes en el uso de catalizadores de oro es que éstos se desactivan durante la prueba catalítica, mostrando una baja resistencia a la sinterización [18, 19].

De esta manera, el soporte desempeña un papel importante para la estabilidad de partículas de oro que dependen tanto de su estructura como de la interacción específica que ocurre entre las partículas y éste.

Se ha observado que la aglomeración de partículas ocurre incluso en catalizadores almacenados en un desecador. Las partículas metálicas de oro soportadas son muy sensibles cuando son expuestas a una fuente de luz o condiciones atmosféricas [16, 20-23]. Su alta movilidad en presencia de cloruros [24] y el bajo punto de fusión de las nanopartículas (400°C) son una desventaja que puede limitar sus aplicaciones prácticas [25-27].

Bajo condiciones de reacción, la estabilidad a largo plazo durante la oxidación de CO es también un parámetro importante, ya que la actividad disminuye progresivamente con el tiempo [28-30]. En este caso, la desactivación de los catalizadores de oro soportados es producida por la adsorción de CO en las partículas de oro o en el soporte, formando carbonatos que bloquean los sitios activos que co-participan en la reacción catalítica. [28, 29, 31, 32]. La desactivación producida de esta manera es reversible, y después de calentar el catalizador, se restaura la actividad respecto a la formación de CO₂. Además, la aglomeración de pequeñas partículas de oro genera partículas más grandes pero menos activas [28, 19, 33, 34], siendo esta una desactivación más importante e irreversible.

Se han realizado muchos estudios a fin de estabilizar las nanopartículas de oro soportadas. Se ha sugerido que el uso de mezclas binarias de óxidos como soportes podría ser una buena solución para la estabilización de las nanopartículas de oro [35]. Las partículas áureas pueden ser ancladas al soporte, lo que las estabiliza e impide su sinterización [36-45]. Por ejemplo, se ha demostrado por cálculos DFT que en los catalizadores Au/IrO₂/TiO₂, la mezcla binaria de óxidos permite la formación de una interfase activa Au-óxido, lo cual aumenta la resistencia a la sinterización de las nanopartículas de oro [35]. Yan y cols., [45] prepararon un catalizador altamente estable por impregnación de oro sobre una capa delgada de alúmina en TiO₂ (anatasa) (Al₂O₃/TiO₂), los catalizadores mostraron una alta actividad para la oxidación del CO incluso después de la calcinación del catalizador a 773 K. Las observaciones HRTEM mostraron que el tamaño de las partículas de Au aumentan notablemente a alta temperatura en TiO₂, pero ligeramente en Al₂O₃/TiO₂ [45]. Por otra parte, Venezia y cols., [44] y Tai y cols. [43] reportaron resultados similares usando mezclas de óxidos TiO₂/SiO₂ como soportes para el oro. Aunque el Al₂O₃ utilizado como un aditivo en TiO₂ [45] y como Al³⁺ en la mezcla de óxidos Al₂O₃-SiO₂ [46, 47] podrían estabilizar las partículas de oro, ningún efecto promocional significativo ha sido observado en las capas de Al₂O₃ dispersadas sobre el SiO₂ [48, 49] o en la mezcla de óxidos Al₂O₃-CeO₂ [50].

Por otra parte, se ha reportado que la adición de hierro a TiO₂, SnO₂ o CeO₂ disminuye la velocidad de desactivación [51]. Goodman y cols., [52] reportaron la

estabilización de nanopartículas de oro altamente activas por defectos superficiales a través de la sustitución de Si con Ti en una película delgada de sílice. Ma y cols., [38] reportaron que en catalizadores de Au/TiO₂ modificados por diferentes óxidos metálicos la actividad a temperatura ambiente se mantuvo en catalizadores tratados con una mezcla de O₂-He hasta 500°C. Sin embargo, ellos mostraron que no todos los aditivos son benéficos a la reacción, por ejemplo el MoO₃, WO₃, Bi₂O₃, y los óxidos P₂O₅-WO₃ producen un efecto negativo en la estabilidad del oro [38]. En catalizadores Au/In₂O₃-TiO₂, se ha observado una actividad de oxidación de CO más baja que el catalizador de referencia Au/TiO₂ (P25), sin embargo, el catalizador Au/In₂O₃-TiO₂ es altamente resistente a la desactivación irreversible debido a la sinterización incluso a temperaturas de reacción mayores a 500 °C. [39]

En el presente trabajo, se reporta la preparación de catalizadores Au/TiO₂ y Au/In₂O₃-TiO₂ con cargas de 1, 6 y 12% en peso de In a fin de estudiar su rendimiento y estabilidad catalítica en la oxidación de CO. Las nanopartículas de oro soportadas fueron obtenidas por el proceso DP-Urea, y los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno (método BET), experimentos de adsorción de CO por DRIFTS, H₂-TPR, y microscopía electrónica de transmisión de campo oscuro (HAADF). La actividad catalítica de los catalizadores en la oxidación de CO fue realizada usando un reactor acoplado a un cromatógrafo de gases.

2. EXPERIMENTACIÓN

2.1 Preparación de Catalizadores

2.1.1 Preparación de los soportes $In_2O_3-TiO_2$

La mezcla de óxidos fueron preparados por sol-gel usando butóxido de titanio (IV) (Aldrich 97%) y acetilacetonato de indio (Chemat 98%) como precursores iniciales; dos soluciones que contenían 63 ml de butóxido de titanio y acetilacetonato de indio, respectivamente, fueron agregados simultáneamente gota a gota a un recipiente que contenía 115 ml de agua destilada y 190 ml de n-butanol. Posteriormente, la solución fue mantenida bajo reflujo por 48 h hasta su gelificación para favorecer la formación de materiales nanoestructurados. Después, el sólido fue secado lentamente en aire a 70°C por 12 h y, a continuación, tratado con aire a 500°C por 4 h empleando una velocidad de calentamiento programada de 2°C/min. La cantidad de acetilacetonato de indio co-gelificado con el alcóxido de titanio fue calculado para proveer 1, 6 y 12% en peso de In en el óxido mixto final ($TiO_2-In_2O_3$). Los soportes obtenidos fueron etiquetados como In- TiO_2 (1-99), In- TiO_2 (6-94) e In- TiO_2 (12-88), respectivamente. El TiO_2 de referencia fue preparado bajo condiciones idénticas sin la incorporación del acetilacetonato de indio. Se utilizó como titania de referencia Degussa P25 (área superficial BET: 56 m².g⁻¹, no porosa, 70% de anatasa y 30% de rutilo, pureza >99.5).

2.1.2 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores fueron preparados en ausencia de luz, puesto que se sabe que la luz descompone y reduce los precursores del oro. La preparación de nanopartículas de oro fue realizada por depósito-precipitación con urea (DP Urea) [10, 9]. El precursor del oro, $HAuCl_4$ (4.2×10^{-3} M), y la urea (0.42 M) fueron disueltos en 20 ml de agua destilada; el pH inicial de la solución fue 2.4. En seguida, un gramo de titania o de los soportes indio-titania fue agregado a esta solución bajo agitación constante; después de eso, la temperatura de la suspensión fue incrementada a 80°C y se mantuvo constante por 16 h. La

descomposición de la urea permite un aumento gradual del pH de 2.4 a 7 [9]. La cantidad de oro en solución corresponde a una carga máxima de oro del 2% en peso en el catalizador soportado.

Después del procedimiento de depósito precipitación, todas las muestras fueron centrifugadas, lavadas con agua a 50°C, luego centrifugadas cuatro veces y secadas en vacío durante 2 h a 100°C. Los tratamientos térmicos fueron realizados en un reactor en U con un plato poroso de 1.5 cm de diámetro; se calcinó bajo un flujo de aire seco ($1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ mg}_{\text{muestra}}^{-1}$) a 300°C, por 2h. Todas las muestras fueron almacenadas a temperatura ambiente, a vacío en un desecador sin contacto con luz con el fin de prevenir cualquier alteración [16].

2.2 Caracterización

La adsorción física de N_2 a 196°C fue hecha usando un instrumento automático Quantachrome 3B en muestras previamente desgasificadas a 200°C. El método Brunauer Emmett-Teller (método BET) fue aplicado para calcular el área superficial específica.

Los patrones en polvo de XRD de las muestras calcinadas fueron registradas en un difractómetro Brucker D8 Advance usando radiación $\text{CuK}\alpha$ (con el rango 2θ que va de 10° a 70°). Este análisis nos permitió conocer el estado de oxidación de las partículas metálicas sobre la superficie del soporte.

El análisis químico de Au, In y Ti en las muestras para determinar la carga real fue realizado por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) usando un detector Oxford-ISIS acoplado a un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5900-LV). El tamaño promedio de los cristalitos de titania fue calculado por la ecuación de Scherer. El análisis químico fue efectuado después del tratamiento térmico de las muestras. La carga de Au, In y Ti está expresado como g/g de muestra.

Los experimentos de reducción a temperatura programada con hidrógeno (H_2 -TPR) de las muestras secas (después de tratamiento térmico) fueron hechos en una unidad RIG-150 en un flujo de mezcla de gases de 5% H_2/Ar (100 ml min^{-1}) y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de temperatura ambiente a 600°C , con esto se determinaron las especies de los metales en los catalizadores. El H_2O producido por el proceso de reducción fue atrapado antes del TCD. Una masa de CuO fue usada como referencia para la calibración de la señal TCD.

Los catalizadores tratados térmicamente fueron analizados en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) JEM 2010 FasTem equipado con un detector anular de contraste Z que permite obtener imágenes de campo oscuro a alto ángulo (HAADF). El tamaño promedio de partícula de oro fue establecido por la medición de más de 500 partículas obtenidas por observaciones HAADF.

La adsorción de CO fue seguida por espectroscopía FTIR para caracterizar la dispersión metálica. Los experimentos se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Nicolet Nexus 670 equipado con una celda de alta presión / alta temperatura Spectra Tech DRIFT con ventanas de $ZnSe$. En cada experimento, 0.025 g de muestra seca fue colocada directamente en el contenedor de la muestra y pretratado in situ bajo un flujo de aire (30 ml min^{-1}) a 300°C por 2 h. Después de este tratamiento, la muestra fue purgada con N_2 a 300°C y luego se enfrió a temperatura ambiente en la misma atmósfera de gas antes de recibir 5% CO/N_2 por 15 min. Los espectros fueron colectados bajo un flujo de N_2 a temperatura ambiente con 128 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros fueron colectados, en todos los casos, 5 minutos después de la entrada de N_2 a la celda DRIFT. En todos los casos los espectros fueron referidos al del sólido reducido antes de la adsorción de CO .

2.3 Mediciones de Actividad Catalítica

La reacción $CO + O_2$ fue estudiada en un reactor de flujo a presión atmosférica en un intervalo de temperatura entre 0 y 300°C . Para las pruebas de estabilidad la temperatura de

reacción fue 10°C. Se calcinaron 0.03 g de catalizador a 300°C mediante un flujo de aire durante 2 h antes de la prueba de actividad catalítica. La mezcla de gas reactante fue compuesta por 60 ml/min de N₂, 20 ml/min de O₂ (5%) balance N₂ y 20 ml/min de CO (5%) balance N₂, con el fin de tener una concentración de 1% vol. de CO y 1% vol. O₂. Los gases de salida fueron analizados en línea con un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N equipado con un detector FID y una columna HP Plot Q. Para evitar limitaciones de transferencia de calor y de masa, la estabilidad de las pruebas fueron obtenidas bajo condiciones diferenciales de reacción.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra las cargas reales de Au e In para los catalizadores preparados. Prácticamente, la carga nominal de oro (2% en peso) fue obtenida en todas las muestras. La carga real de In en el soporte también fue similar a la carga teórica. Las áreas superficiales específicas de las muestras son reportadas en la Tabla 1; estas se encuentran en el rango de 122-178 m²/g para la mezcla de óxidos sólidos y oro mientras que para el catalizador TiO₂ de referencia, es de 66 m²/g. La incorporación de óxido de indio a TiO₂ incrementa, por lo menos, dos veces el área superficial específica del sol-gel en comparación de la muestra TiO₂ de referencia. Áreas superficiales específicas más altas en TiO₂ dopado con In₂O₃ también han sido reportadas por Chandra y cols., quienes prepararon óxidos mixtos por sinterización en estado sólido [53], y en nuestro trabajo previo relativo a semiconductores sol-gel de TiO₂ dopado con indio [54].

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores sol-gel Au/In₂O₃-TiO₂.

Catalizador	Carga Au %p/p ⁽¹⁾	Carga In %p/p	Area BET (m ² /g)	Tamaño de cristalito de anatasa (nm)	Tamaño de partícula de oro (nm)	Desviación estándar (nm) ⁽²⁾
Au/TiO ₂	2.1	---	66	24	3.6	0.86
Au/In-TiO ₂ (1-99)	2.2	1.0	170	12	3.1	0.78
Au/In-TiO ₂ (6-94)	2.0	6.7	122	11	2.4	0.60
Au/In-TiO ₂ (12-88)	2.3	12.3	174	9	2.4	0.63

⁽¹⁾ La carga teórica de Au fue de 2% p/p.

⁽²⁾ Del tamaño de la partícula de oro.

La Tabla 1, también muestra el tamaño promedio de partícula de los catalizadores estudiados. Las partículas de oro más grandes fueron obtenidas en el soporte TiO₂ sol-gel (3.6 nm). El tamaño de partícula de oro disminuyó con el contenido de In; fueron de 3.1 nm para una carga de In de 1% en peso; y 2.4 nm cuando la carga de In fue de 6 ó 12% en peso. Esta disminución del tamaño de partícula cuando un segundo componente es añadido a TiO₂ ha sido observado previamente [38]. Se ha propuesto que el segundo componente se puede utilizar como centro de nucleación para anclar las partículas de oro [36]. Además, la

adición de un segundo material a TiO_2 puede modificar la geometría y estructura electrónica del soporte; y por lo tanto las propiedades de anclaje del oro en el soporte [55, 52].

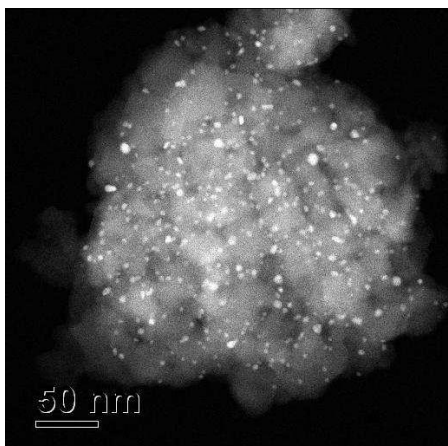


Figura 1a.

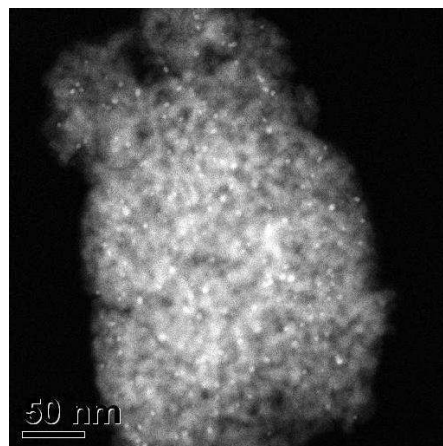


Figura 1b.

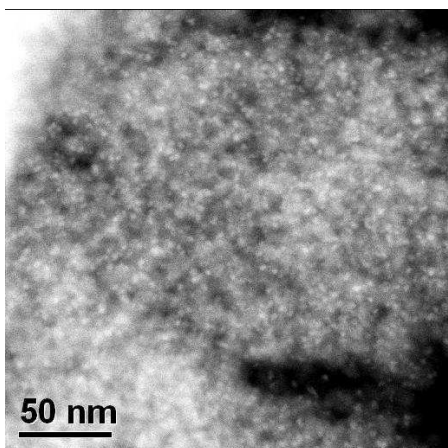


Figura 1c.

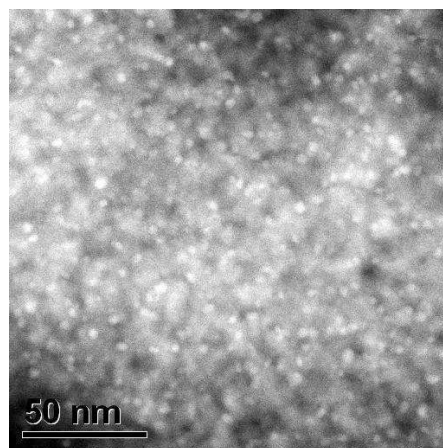


Figura 1d.

Figura 1. Imágenes HAADF de nanopartículas de oro soportadas en: a) TiO_2 , b) $\text{In-TiO}_2(1-99)$, c) $\text{In-TiO}_2(6-94)$, d) $\text{In-TiO}_2(12-88)$.

La Figura 1 muestra las imágenes de la microscopía electrónica de transmisión de campo oscuro de alto ángulo (HAADF-STEM) de nanopartículas de oro soportadas sobre TiO_2 puro y de los óxidos mixtos $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Como se puede observar en la Figura 1, cuando se añade In al TiO_2 , las partículas de oro son más pequeñas. Los patrones de difracción de rayos X para las muestras de Au/In-TiO_2 revelan la formación de anatasa como la principal fase cristalina de TiO_2 (Figura 2). Cabe señalar que los picos relacionados con la presencia de óxido de indio o nanopartículas de oro no pueden ser

observados en las muestras de In-TiO₂ (1-99) e In-TiO₂ (6-94). En la muestra In-TiO₂ (12-88), puede observarse un pico muy pequeño, 30.51 de 2 teta, correspondiente al pico de difracción (222) más intenso de In₂O₃ (PDF 03-065-3170). La ausencia de reflexiones de óxido de indio puede ser tomada como evidencia de la formación de óxido de indio con tamaño nanométrico, el cual no es detectable por XRD. Además no se observan picos de oro en la Figura 2. Como es bien sabido, la alta dispersión de nanopartículas de oro menores a 5 nm no puede ser detectada por XRD; esto concuerda bien con los resultados del HAADF (Figura 1).

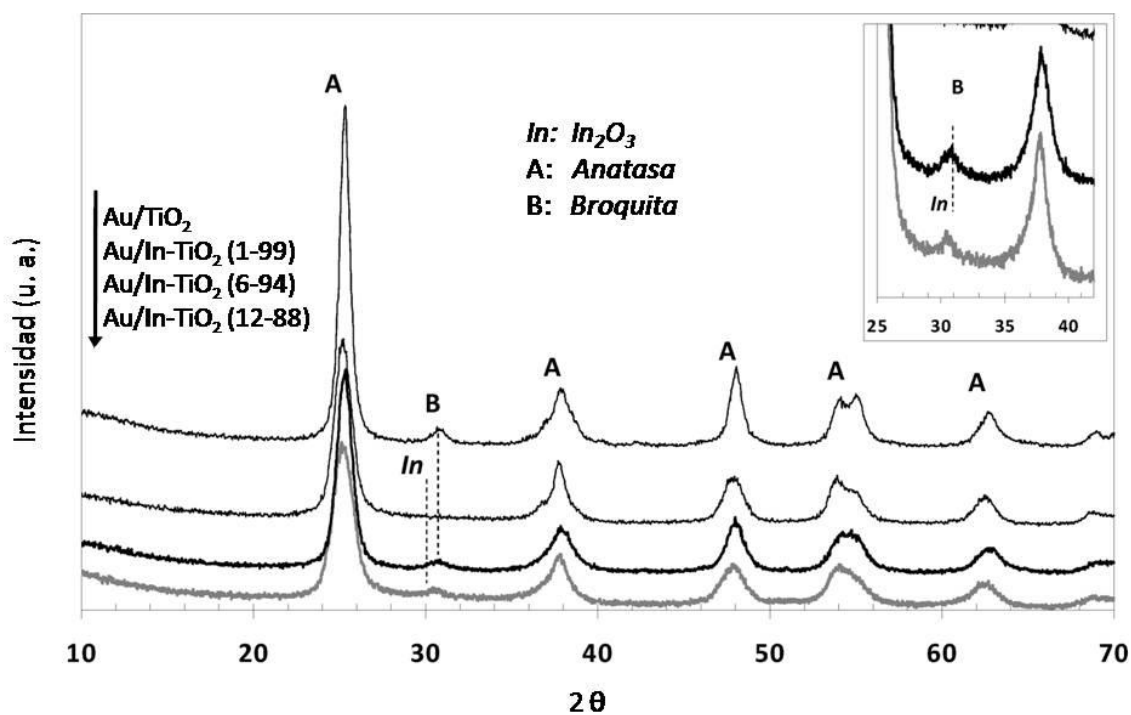


Figura 2. Espectro XRD para los catalizadores Au/In-TiO₂. Dentro del recuadro una magnificación de los espectros de In-TiO₂ (6-94) y de In-TiO₂ (12-88).

En la Figura 2, también puede observarse un ensanchamiento en los picos de anatasa para los semiconductores con alto contenido de indio. Este comportamiento indica una disminución en el tamaño de los cristales de anatasa con el dopaje de In como se muestra en la Tabla 1. En un trabajo previo, hemos demostrado que cuando la anatasa es dopada con cerio, el parámetro de la celda de la anatasa es amplificado debido a que el átomo de oxígeno fue desplazado a lo largo de la coordenada z, indicando que los átomos

de cerio fueron disueltos en la red de la anatasa sustituyendo los átomos de titanio [56]. Los cristales de anatasa tuvieron grandes microtensiones cuando fueron dopados con cerio. El incremento de microtensiones fue causado por defectos producidos por la sustitución de algún átomo de titanio por átomos de cerio en la red de anatasa. Los datos de difracción de rayos X muestran que cuando la anatasa fue dopada con indio, una parte de este fue incorporado dentro de la red; la otra parte fue segregada en la superficie cristalina como óxido de indio con un tamaño cristalino muy pequeño (Figura 2). Cuando los átomos de indio son incorporados dentro de la estructura cristalina de la anatasa el número de defectos estructurales se debe incrementar. Una gran cantidad de defectos estructurales del soporte puede servir como centro de anclaje del oro cristalino, evitando la difusión que producen cristales más grandes. La disminución del tamaño de las nanopartículas de oro con el incremento del contenido de In en los catalizadores fue causado por el gran número de defectos superficiales en la anatasa cristalina producida por la sustitución de algunos átomos de titanio por átomos de indio, los cuales evitaron el crecimiento de los cristalitas de oro. El dopaje con indio afectó la cristalografía de la fase anatasa así como las propiedades texturales de los catalizadores (Tabla 1).

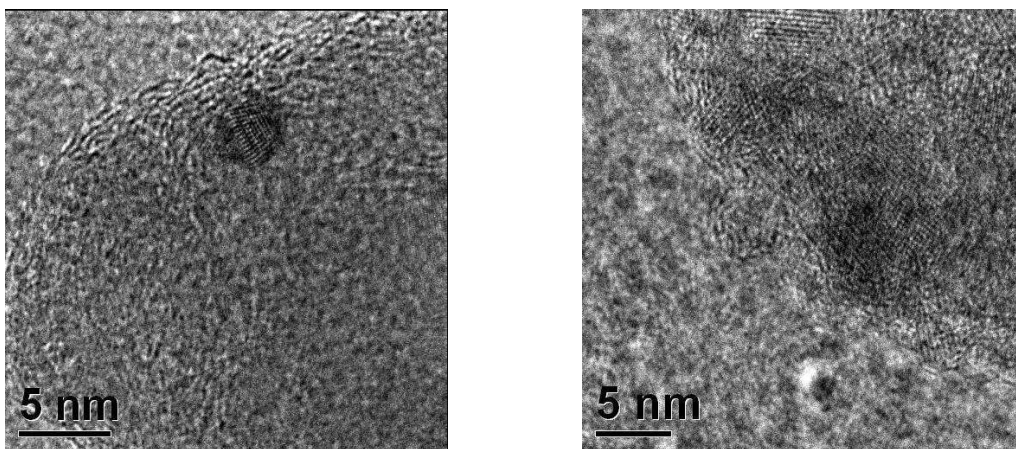


Figura 3. Imágenes HRTEM del catalizador Au/In-TiO₂ (6-94).

Las micrografías de las muestras Au/In-TiO₂ (Figura 3) revelan la presencia de una gran cantidad de defectos en los cristales de anatasa, los cuales podrían actuar como centros

de anclaje de partículas de oro, lo que evita su difusión, permitiendo producir partículas de oro más grandes. Los resultados anteriores describen un posible mecanismo para explicar el origen del tamaño de los cristales de oro más pequeños en los catalizadores basados en In-TiO₂.

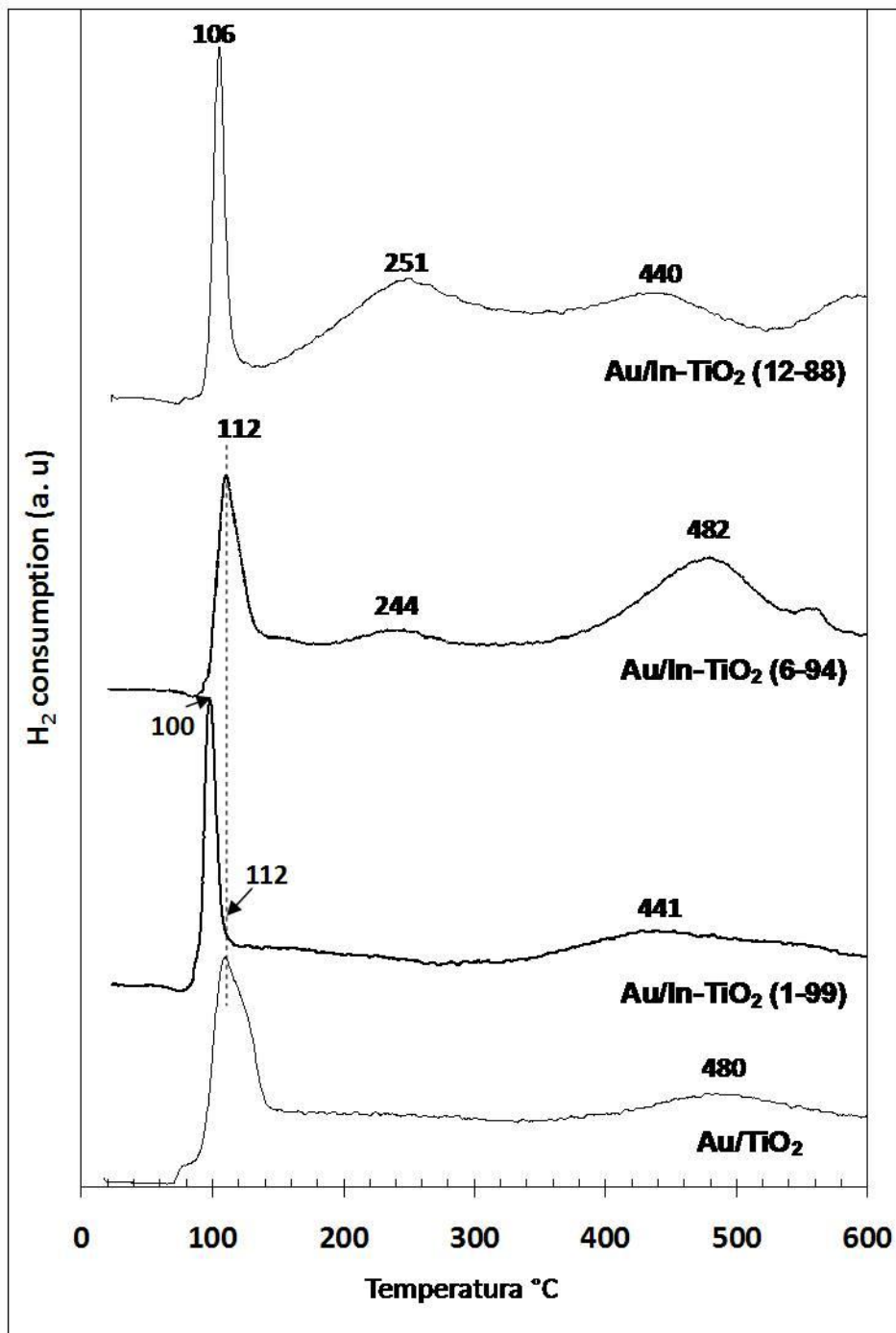


Figura 4. Perfiles H₂-TPR para los catalizadores Au/In-TiO₂.

En los catalizadores que contienen oro, las mediciones de reducción a temperatura programada (H_2 -TPR) (Figura 4) muestran un consumo de pico de hidrógeno alrededor de 110-112°C adjudicado a la reducción de iones Au^{3+} o Au^+ a nanopartículas metálicas de oro [57, 58]. Se observó un segundo pico amplio aproximadamente en 244-251°C para los catalizadores que contienen 6 y 12% en peso de In, mientras que el catalizador con 1% en peso de In y el Au/TiO_2 no presentan este pico. El pico a 244-251°C puede ser asignado a la reducción de las especies ancladas de indio parcialmente oxidadas a los conglomerados de dióxido de titanio como In_2O_3 [59] o a la reducción de las especies de TiO_2 en la interfase $In_2O_3-TiO_2$. Debe notarse que la intensidad de este pico se incrementa con el contenido de In_2O_3 . La ausencia de tal pico en la muestra con 1% en peso de In puede ser debido a la presencia del indio como In^{3+} en el dopaje del soporte de titania. El espectro de difracción XRD muestra pequeños picos atribuidos al In_2O_3 en la muestra con 12% en peso de In, lo cual es fuertemente perceptible en la muestra con 6% en peso de In; y totalmente ausente para la muestra con 1% en peso de In. El H_2 -TPR también muestra picos amplios de consumo de hidrógeno alrededor de 440 y 482°C para las muestras con 12 y 6% en peso de In, respectivamente; y muy pequeños a 441 y 480°C para las muestras de $In-TiO_2$ (1-99) y Au/TiO_2 , respectivamente. Los picos a 440-480 pueden ser relacionados a la reducción de las especies de oxígeno alrededor de las partículas de oro nanoestructuradas [60, 58]; y eventualmente, también puede ser debido a la reducción de Ti^{3+} del Ti^{4+} superficial ligado al óxido de indio [$In-O-Ti$]. Picos adicionales aparecen a 561 y 580°C; esos pueden ser atribuidos a la reducción del óxido de indio en In_2O e In^0 [61, 59].

El comportamiento catalítico para la oxidación de CO en función de la temperatura para los catalizadores basados en nanopartículas de oro soportadas sobre TiO_2 e $In-TiO_2$ se muestra en la Figura 5. A 0°C, el Au/TiO_2 convierte ya el 33% de CO; a temperatura ambiente (TA), se convierte alrededor del 70%, y la conversión prácticamente completa fue obtenida a 300°C. Un comportamiento similar fue observado para el catalizador de referencia preparado usando TiO_2 degussa P25 ($Au/P25$), sin embargo en este caso la conversión total se obtuvo a 260°C. En los óxidos mixtos de $Au/In_2O_3-TiO_2$, la conversión de CO alcanza el 56 y 65% a 0°C para los catalizadores $In-TiO_2$ (6-94) e $In-TiO_2$ (12-88),

respectivamente; a temperatura ambiente, los catalizadores alcanzan el 80% de la conversión; y a 132°C y 190°C, se obtiene la conversión completa de CO.

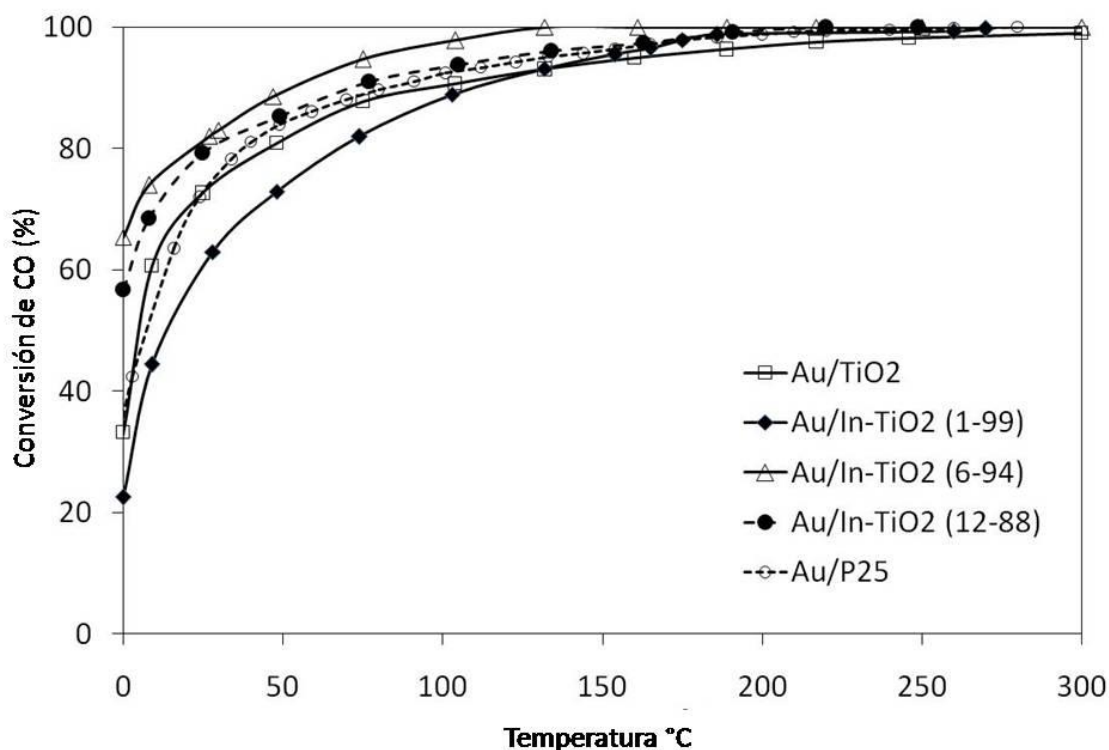


Figura 5. Oxidación de CO en los catalizadores de Au/In-TiO₂. Se incluye la muestra Au/Degussa (P25) como referencia.

Estos catalizadores son por mucho, a temperaturas de reacción más bajas, más activos que el catalizador Au/TiO₂. El catalizador Au/TiO₂ presenta el tamaño de nanopartícula de oro más grande, y como resultado, presentó una menor conversión de CO en el rango de baja temperatura estudiado (0-150°C). Cuando el óxido de indio está presente, la actividad mejora principalmente a muy baja temperatura (0°C). Sugerimos que esta actividad es debida primordialmente a la presencia de sitios de óxido de indio superficiales que anclaron los iones Au³⁺ o Au⁺, induciendo así la formación de más pequeñas nanopartículas de oro, las cuales son responsables de la más alta actividad.

La espectroscopía infrarroja de adsorción de CO fue empleada para obtener mas información acerca de la superficie reactiva en los catalizadores. Los espectros fueron tomados de catalizadores frescos calcinados *in situ* a 300°C, después de la adsorción de CO a temperatura ambiente en la celda DRIFT. La Figura 6 muestra la evolución de las bandas vibracionales en la región de los carbonilos. Una banda a aproximadamente 2106 cm^{-1} está presente en la muestra Au/TiO₂. De acuerdo a los datos en la literatura [22, 62-69], la banda a 2106 cm^{-1} es asignada a la adsorción de CO en sitios de baja coordinación de nanopartículas metálicas de oro. Esta banda cambia gradualmente al rojo cuando la carga de indio se incrementa en el soporte hasta 2100 cm^{-1} para la muestra Au/In-TiO₂ (12-88) (Figura 6). Estos resultados sugieren algún cambio estructural de las partículas metálicas de oro soportadas como fue propuesto anteriormente por Venkov y cols. [70], produciendo cambios en la intensidad de adsorción del CO. Además, se observó una banda más débil aproximadamente a 2130 cm^{-1} . La asignación de esta banda es menos sencilla por las diferentes atribuciones propuestas en la literatura. Es asignada a especies Au⁰-CO o a carbonilos formados con la participación de sitios de oro parcialmente cargados (Au^{δ+}) [70]. Una tercera banda es observada aproximadamente a 2170 cm^{-1} , la cual es atribuida a la adsorción del CO sobre cationes, es decir, las especies Au⁺ [71, 72, 64, 63] o Ti⁴⁺ del soporte [73, 74]; sin embargo el CO adsorbido sobre iones Ti⁴⁺ del soporte ha sido observada únicamente cuando se realiza la adsorción del CO es a -173°C [68].

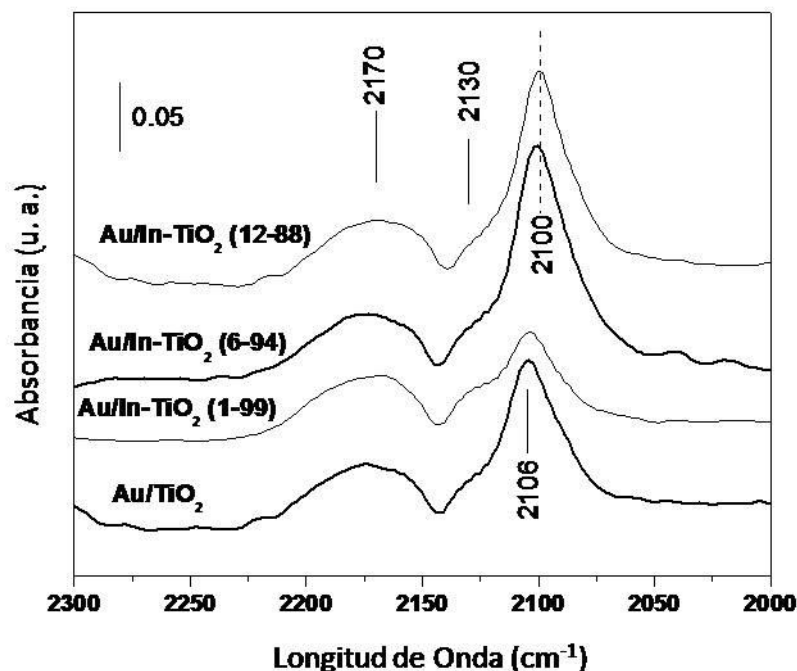


Figura 6. Espectros DRIFT de CO adsorbido en los catalizadores Au/TiO₂ y Au/In-TiO₂, a temperatura ambiente.

La Figura 6 también revela que la intensidad de la banda Au⁰-CO (a aproximadamente 2106 cm⁻¹) varía en función del soporte como sigue: In-TiO₂ (6-94) > In-TiO₂ (12-88) > TiO₂ > In-TiO₂ (1-99). De acuerdo a la intensidad de esta banda, el In₂O₃ presente en la superficie del soporte incrementa el número de coordinación de las nanopartículas metálicas de oro, mostrando un máximo en la muestra con 6% en peso de In. Como consecuencia, esta muestra nos da la actividad catalítica más alta. Los catalizadores de oro preparados en el soporte In-TiO₂ (1-99) presentan la adsorción Au⁰-CO más baja; y como resultado, una más baja actividad hacia la oxidación de CO a temperatura ambiente. Los experimentos DRIFTS muestran que la oxidación de CO podría estar relacionada con los sitios de baja coordinación del oro metálico. Sin embargo, es importante resaltar que la relación entre la intensidad de esta banda y la cantidad de sitios de baja coordinación presentados aquí es una aproximación cualitativa.

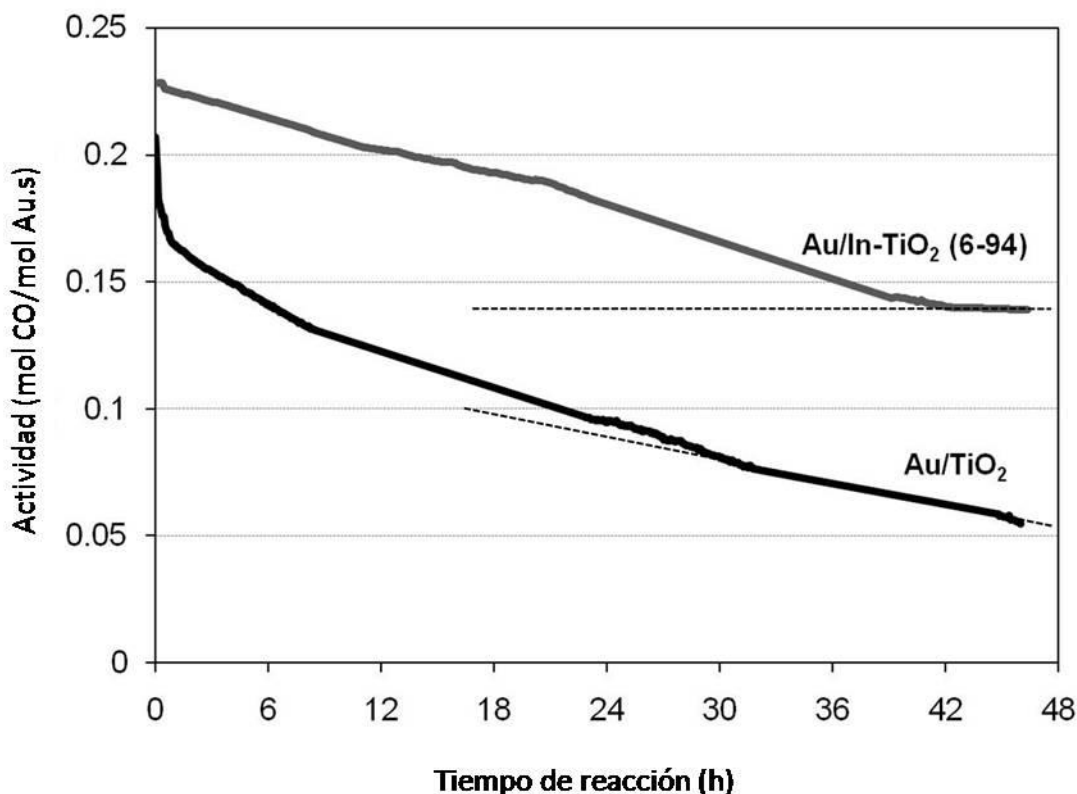


Figura 7. Evolución de la actividad hacia la oxidación del CO en función del tiempo de reacción para los catalizadores Au/TiO₂ y Au/In-TiO₂. Estos experimentos fueron realizados a 10°C con una mezcla de gas compuesta de 1% vol. CO y 1 % vol. O₂ balance con N₂ a 1 atm (100 mL min⁻¹).

Finalmente, la muestra más activa de Au/In-TiO₂, Au/In-TiO₂ (6-94), y la muestra de referencia Au/TiO₂ fueron expuestas a la reacción de oxidación de CO durante 46 h a fin de comparar su estabilidad. La Figura 7 muestra la actividad en mol CO/mol Au.s contra el tiempo de reacción. Los perfiles confirman el aumento de la estabilidad en los catalizadores Au/In-TiO₂, mientras que el catalizador Au/TiO₂ pierde cerca del 74% de su actividad después de 46 h en reacción, el Au/In-TiO₂ (6-94) sólo pierde el 37% de su actividad. Por otra parte, mientras que los catalizadores Au/In-TiO₂ (6-94) llegan a ser estables después de 40 h en reacción, como lo muestran las líneas discontinuas en la Figura 7, el catalizador Au/TiO₂ continúa desactivándose durante todo el tiempo de prueba.

Los resultados previos revelan que las nanopartículas de oro soportadas sobre óxidos mixtos In₂O₃-TiO₂ con tamaño de partícula menor a 3.0 nm exhiben una alta actividad y una notable estabilidad para la oxidación de CO a baja temperatura.

Particularmente, el catalizador Au/In-TiO₂ (6-94) exhibe una alta actividad a temperatura sub-ambiente; a 0°C, la conversión de CO es mayor al 60%; y la conversión completa de CO a temperaturas tan bajas como 150°C. Además los catalizadores de oro soportados sobre In₂O₃-TiO₂ se desactivan menos que los catalizadores de Au/TiO₂ sin dopar.

4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que los soportes $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparados por el método sol-gel permiten la formación de sólidos con un área superficial específica alta. También muestra que la incorporación de acetilacetonato para gelificar el alcóxido de titanio permite la formación de conglomerados de óxido de indio muy altamente dispersados en el soporte de titania. Utilizando el método de depósito precipitación con urea, el tamaño de las partículas de oro se encuentran en un intervalo de tamaño de partícula de 2.4 a 3.6 nm. Se encontró una actividad muy alta para la oxidación de CO a temperatura de reacción sub-ambiente (0°C) en los catalizadores mixtos de oro soportados en $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Los experimentos DRIFTS mostraron que la alta actividad en los catalizadores $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ puede ser relacionada a una mayor concentración de sitios de baja coordinación en las partículas de oro. Además, se demostró que los catalizadores Au/In-TiO_2 son más estables bajo condiciones de reacción que el catalizador de referencia Au/TiO_2 . Esto podría deberse a un anclaje más fuerte de las partículas de oro sobre el óxido de indio bien dispersado en la mezcla de óxidos $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ o sobre los defectos estructurales del soporte causados por el dopaje de la anatasa con In, que puede servir como centros de anclaje para los cristalitas de oro, evitando su difusión en la superficie del soporte. Otra posibilidad para explicar la más alta estabilidad del $\text{Au/In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ puede ser que las especies superficiales formadas durante la reacción, por ejemplo carbonatos, se forman menos rápidamente o son menos estables en presencia de los centros ácidos producidos por la presencia de las especies de In en el catalizador.

ANEXO

Article

Low-Temperature CO Oxidation and
Long-Term Stability of Au/InO₃/TiO₂ Catalysts

Vicente Rodríguez-González, Rodolfo Zanella, Lina A. Calzada, and Ricardo Gómez

J. Phys. Chem. C **2009**, 113 (20), 8911-8917 • Publication Date (Web): 29 April 2009

Downloaded from <http://pubs.aos.org> on May 14, 2009

More About This Article

Additional resources and features associated with this article are available within the HTML version:

- Supporting Information
- Access to high resolution figures
- Links to articles and content related to this article
- Copyright permission to reproduce figures and or text from this article

[View the Full Text HTML](#)



ACS Publications

High quality | High impact

pubs.acs.org

Low-Temperature CO Oxidation and Long-Term Stability of Au/In₂O₃–TiO₂ CatalystsVicente Rodríguez-González,[†] Rodolfo Zanella,^{*,‡} Lina A. Calzada,[‡] and Ricardo Gómez[§]

Departamento de Ecomateriales y Energía, UANL, Instituto de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66451, Mexico, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria A. P. 70-186, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México D. F. Mexico, and Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No 186, México 09340, D.F. Mexico

Received: November 12, 2008; Revised Manuscript Received: December 25, 2008

In the present work, the preparation of Au/In₂O₃–TiO₂ catalysts with loadings of 1, 6, and 12 wt % of In is reported. In₂O₃–TiO₂ supports prepared by the sol–gel method allow the formation of solids with high specific surface area. By means of the urea deposition–precipitation method, gold nanoparticles in the range of 2.4–3.6 nm were obtained on the supported gold catalysts. Catalysts tested in the CO oxidation showed a very high activity at the subambient reaction temperature (0 °C). The indium oxide catalysts (6 and 12 wt % of In) are more active than the Au/TiO₂ parent catalyst. Full conversion was achieved at temperatures lower than 150 °C on the Au/In–TiO₂ (6 wt % of In). It is shown that under reaction conditions, the Au/In–TiO₂ catalysts are more stable than the Au/TiO₂ parent catalyst. This behavior is related to the strong anchoring of the gold particles on the well-dispersed indium oxide and on the structural defects of the support caused by the doping with In of the anatase support.

1. Introduction

Since the discovery in the late eighties that gold could be catalytically active when it is dispersed as small particles (<5 nm) on an oxide support, the preparation of gold-based catalysts has been widely studied in order to prepare active and stable catalysts.^{1–3} Gold catalysts have increasingly attracted the attention of researchers due to their potential applications to the environmental pollution abatement. The most remarkable application of supported gold has been obtained in the CO oxidation at subambient temperature.⁴ On supported gold catalysts, it has been found that the gold particles are more reactive when they are supported on reducible metal oxides such as TiO₂, Co₃O₄, and Fe₂O₃^{5,6} and when they are in the nanometric range of 2–5 nm.^{6–8} Thus, it is important to stabilize the gold nanoparticles in this size range.

It is well-known that the improvement of the catalytic activity of supported gold catalysts depends on the preparation method,^{9–12} the synthesis conditions,^{9,13,14} the pretreatments,^{15,16} and the nature of the supports.¹⁷ One of the most important limitations in the use of gold catalysts is that they deactivate during the catalytic test, showing low resistance to sintering.^{18,19} In this way, the support plays a major role for the stability of the gold particles that depends on both its structure and the specific interaction occurring between the gold particles and it.

It has been observed that the sintering of gold particles occurs even in stored catalysts. Supported gold metal particles are very sensitive when they are exposed to a light source or atmospheric conditions.^{16,20–23} Their high mobility in the presence of chlorides²⁴ and the low melting point of gold nanoparticles (400 °C) are drawbacks that may constrain their practical applications.^{25–27}

Under the reaction conditions, the long-term stability during the CO oxidation is also a key feature since the activity progressively decreases with time.^{28–30} In this case, the deactivation of gold-supported catalysts is produced by the adsorption of CO on either the gold particles or the support, forming carbonates that block the active sites participating in the catalytic reaction.^{28,29,31,32} The deactivation produced in this way is reversible, and after heating the catalyst, the activity concerning the formation of CO₂ is restored. Additionally, the agglomeration of the small Au particles giving larger but less active particles^{19,28,33,34} produces, in this case, an irreversible and more important deactivation.

Many studies have been done in order to stabilize the supported gold nanoparticles. It has been suggested that the use of binary mixed oxides as gold supports could be a good solution for the stabilization of gold nanoparticles.³⁵ The gold particles can be anchored to the support, which stabilizes them and prevents their sintering.^{36–45} For example, it has been shown by DFT calculations that in Au/In₂O₃/TiO₂ catalysts, the binary mixed oxide allows the formation of an active Au–oxide interface, which increases the resistance of the gold nanoparticles to be sintered.³⁵ Yan et al.⁴⁵ prepared a highly stable catalyst by impregnation of gold over an alumina thin layer on TiO₂ (anatase) (Al₂O₃/TiO₂); the catalysts showed high activity for the CO oxidation even after calcination of the catalyst at 773 K. The HRTEM observations showed that the size of the Au particles increases markedly at high temperatures on TiO₂ but slightly on Al₂O₃/TiO₂.⁴⁵ On the other hand, Venezia et al.⁴⁴ and Tai et al.⁴³ reported similar findings using TiO₂/SiO₂ mixed oxides as gold supports. Although Al₂O₃ used as an additive on TiO₂⁴⁵ and as Al³⁺ in the Al₂O₃–SiO₂ mixed oxide^{46,47} could stabilize the gold particles, no significant promotional effect has been observed on Al₂O₃ coatings dispersed on SiO₂^{48,49} or on Al₂O₃–CeO₂ mixed oxides.⁵⁰

On the other hand, it has been reported that addition of iron to TiO₂, SnO₂, or CeO₂ diminishes the deactivation rate.⁵¹

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: rodolfo.zanella@ccadet.unam.mx. Tel.: +52(55)56228602, ext. 1115. Fax: +52(55)56228651.

[†] Instituto de Ingeniería Civil.

[‡] Universidad Nacional Autónoma de México.

[§] Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Goodman et al.⁵² reported the stabilization of highly active Au nanoparticles by surface defects via the substitution of Si with Ti in a silica thin film. Ma et al.,³⁸ on Au/TiO₂ catalysts modified by different metal oxides, reported that the activity at ambient temperature was maintained even on catalysts treated in O₂-He at 500 °C. However, they showed that not all of the additives are beneficial to the reaction; for example, the MoO₃, WO₃, Bi₂O₃, and P₂O₅-WO₃ oxides produce a negative effect on the gold stability.³⁸ On Au/In₂O₃-TiO₂ catalysts, a CO oxidation activity lower than that of the benchmark Au-TiO₂ (P25) catalyst has been observed; however, the former catalyst is highly resistant to the irreversible deactivation due to sintering even after reaction temperatures up to 500 °C.³⁹

In order to study their catalytic performance and stability in the CO oxidation, in the present work, the preparation of Au/TiO₂ and Au/In₂O₃-TiO₂ catalysts with 1, 6, and 12 wt % of In loading is reported. The Au supported nanoparticles were obtained from the DP-Urea process, and the catalysts were characterized by X-ray diffraction, nitrogen physical adsorption (BET method), DRIFTS CO adsorption experiments, H₂-TPR, and high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF). The catalytic activity of the catalysts in the CO oxidation was performed using a reactor coupled to a GC analytical apparatus.

2. Experimental Section

2.1. Catalyst Preparation. 2.1.1. Preparation of the In₂O₃-TiO₂ Supports. The sol-gel mixed oxides were prepared by using titanium(IV) butoxide (Aldrich 97%) and indium acetylacetonate (Chemat 98%) as initial precursors; two solutions containing 63 mL of titanium butoxide and indium acetylacetonate-acetone, respectively, were simultaneously added dropwise to a vessel containing 115 mL of distilled water and 190 mL of *n*-butanol. Afterward, the solution was maintained under reflux for 48 h until gelling to favor the formation of nanostructured materials. After, the solid was slowly dried in air at 70 °C for 12 h and was then air treated at 500 °C for 4 h by using a programmed heating rate of 2 °C/min. The quantity of indium acetylacetonate cogelled with the titanium alkoxide was calculated to provide 1, 6, and 12 wt % of In in the final TiO₂-In₂O₃ mixed oxide. The obtained supports were labeled as In-TiO₂(1-99), In-TiO₂(6-94), and In-TiO₂(12-88), respectively. The bare TiO₂ was prepared under identical conditions without the incorporation of indium acetyl acetonate. As reference, titania Degussa P25 was used (BET surface area: 56 m² g⁻¹, nonporous, 70% anatase and 30% rutile, purity >99.5%).

2.1.2. Preparation of the Catalysts. The catalysts were prepared in the absence of light since it is known that light decomposes and reduces the gold precursors. The preparation of the gold nanoparticles was performed by deposition-precipitation with urea (DP Urea).^{9,10} The gold precursor, HAuCl₄ (4.2 10⁻³ M), and the urea (0.42 M) were dissolved in 20 mL of distilled water; the initial pH of the solution was 2.4. Then, 1 g of the titania or titania-indium supports was added to this solution under constant stirring; thereafter, the suspension temperature was increased to 80 °C and kept constant for 16 h. The urea decomposition led to a gradual rise in pH from 2.4 to 7.⁹ The amount of gold in the solution corresponded to a maximum gold loading of 2 wt % on the supported catalyst.

After the deposition-precipitation procedure, all of the samples were centrifuged, washed with water at 50 °C, and then centrifuged four times, and dried under vacuum for 2 h at 100 °C. The thermal treatments were performed in a U reactor with

a fritted plate of 1.5 cm in diameter; the calcination under a flow of dry air (1 mL min⁻¹ mg_{sample}⁻¹) was performed at 300 °C, for 2 h. All of the samples were stored at room temperature under vacuum in a desiccator away from light in order to prevent any alteration.¹⁶

2.2. Characterization. The physical adsorption of N₂ at -196 °C was done using a Quantachrome 3B automatic instrument on samples previously outgassed at 200 °C. The Brunauer-Emmett-Teller method (BET method) was applied to calculate the specific surface area. The XRD powder patterns of the calcined samples were recorded on a Bruker D8 Advance diffractometer by using Cu K α radiation (within the 2 θ range going from 10 to 70°).

The chemical analysis of Au, In, and Ti in the samples to determine the actual loading was performed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) using an Oxford-ISIS detector coupled to a scanning electron microscope (JEOL JSM-5900-LV). The titania average crystallite size was calculated by the Scherer equation. The chemical analysis was performed after the thermal treatment of the samples. The Au, In, and Ti loading is expressed as g/g sample.

Hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR) experiments of the dry samples (before thermal treatment) were performed in a RIG-150 unit under a flow of a 5% H₂/Ar gas mixture (100 mL min⁻¹) and a heating rate of 10 °C/min, from room temperature to 600 °C. The H₂O produced by the reduction process was trapped before the TCD. Bulk CuO was used as a reference for the calibration of the TCD signal.

High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) observations of the calcined catalysts were performed in a JEM 2010 FasTem analytical microscope equipped with a Z-contrast annular detector that allows one to obtain high-angle annular dark-field scanning (HAADF) images. The average gold particle size was established from the measurement of more 500 particles obtained by HAADF observations.

The CO adsorption was followed by FTIR spectroscopy to characterize the metallic surface. The experiments were carried out in a Nicolet Nexus 670 spectrophotometer equipped with an environmentally controlled high-pressure/high-temperature Spectra Tech DRIFT cell with ZnSe windows. In each experiment, 0.025 g of the dried sample was directly packed in the sample holder and pretreated in situ under air flow (30 mL min⁻¹) at 300 °C for 2 h. After this treatment, the sample was purged with N₂ at 300 °C and then cooled to room temperature in the same gas atmosphere. A reference spectrum of the solid was collected under N₂ flow before admitting 5% CO/N₂ (30 mL min⁻¹) for 15 min. The spectra were collected under N₂ flow at room temperature from 128 scans with a resolution of 4 cm⁻¹. The spectra were collected in all cases 5 min after the N₂ admittance to the DRIFT cell. In all cases, spectra were referenced to the spectrum of the freshly reduced solid prior to CO adsorption.

2.3. Catalytic Activity Measurements. The CO + O₂ reaction was studied in a flow reactor at atmospheric pressure in the temperature range between 0 and 300 °C. For the stability tests, the reaction temperature was 10 °C. Typically, 0.03 g of catalyst was calcined at 300 °C in air flow for 2 h before the catalytic run. The reactant gas mixture was 1% vol of CO and 1% vol of O₂ balanced with N₂ (total flux: 100 mL/min). The exit gases were analyzed with an online gas chromatograph (Agilent Technologies 6890N) equipped with a FID detector and a HP Plot Q column. To avoid heat- and mass-transfer limitations, the stability tests were conducted under differential reaction conditions.

TABLE 1: Characterization of the Sol-Gel Au/In₂O₃-TiO₂ Catalysts

catalyst	au loading wt % ^a	in loading wt %	BET area (m ² /g)	anatase crystallite size (nm)	gold particle size (nm)	standard deviation (nm) ^b
Au/TiO ₂	2.1		66	24	3.6	0.86
Au/In-TiO ₂ (1-99)	2.2	1.0	170	12	3.1	0.78
Au/In-TiO ₂ (6-94)	2.0	6.7	122	11	2.4	0.60
Au/In-TiO ₂ (12-88)	2.3	12.3	174	9	2.4	0.63

^a Theoretical gold loading of 2 wt %. ^b Of gold particle size.

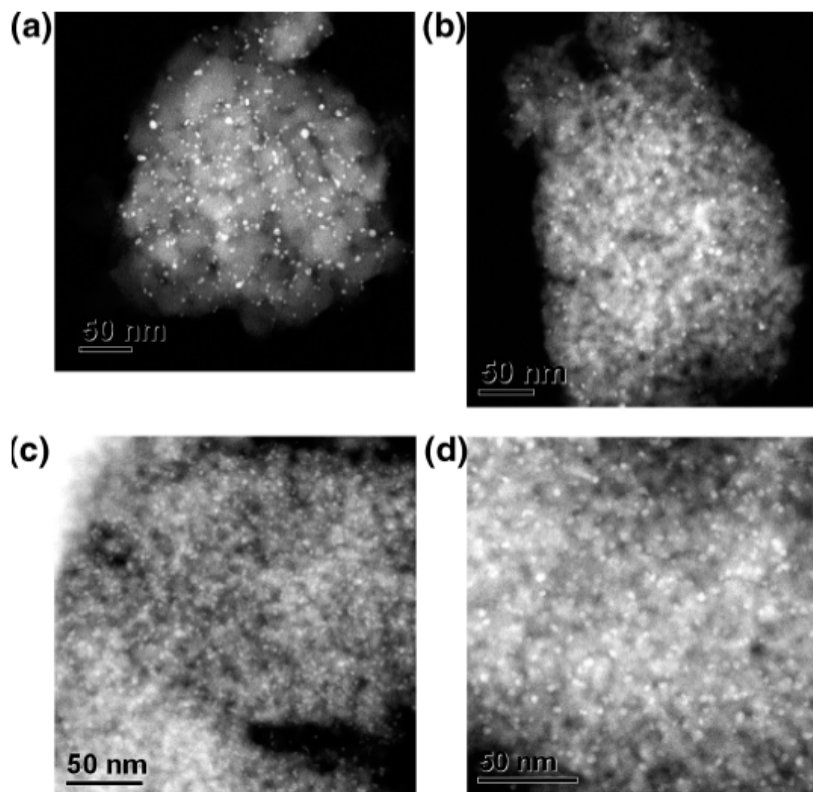


Figure 1. HAADF images of gold nanoparticles supported on (a) TiO₂, (b) In-TiO₂(1-99), (c) In-TiO₂(6-94), and (d) In-TiO₂(12-88).

3. Results and Discussion

Table 1 shows the actual gold and indium loadings for the prepared catalysts. Practically, the nominal gold loading (2 wt %) was obtained in all of the samples. The actual In loading on the support was also similar to the target loading. The specific surface areas of the samples are also reported in Table 1; they are around 122–178 m²/g for the gold mixed oxide solids, while for the TiO₂ bare catalysts, it is 66 m²/g. The incorporation of indium oxide to TiO₂ increases, at least, two times the specific surface area of the sol-gel in comparison with that of the bare TiO₂ sample. High specific surface areas on In₂O₃-doped TiO₂ have also been reported by Chandra et al. when preparing the oxides by solid-state sintering⁵³ and in our previous sol-gel indium-doped TiO₂ semiconductor work.⁵⁴ In Table 1, the average size of the gold particles on the studied catalysts is also shown. The biggest gold particles were obtained on the sol-gel TiO₂ (3.6 nm) support. The gold particle size decreased with the In content; it was 3.1 nm for an In loading of 1 wt % and 2.4 nm when the In loading was of 6 or 12 wt %. This diminution of the particle size when a second component is added to TiO₂ has been previously observed.³⁸ It has been proposed that the second component can be used as the nucleation center to anchor the Au particles.³⁶ Moreover, the addition of a second material to TiO₂ can modify the geometry

and electronic structure of the support and hence the anchoring properties of gold on the support.^{52,55} The gold particle size in Au/P25 catalysts was 2.6 nm.

Figure 1 shows the high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) images of the gold nanoparticles supported on pure TiO₂ and on the In₂O₃-TiO₂ mixed oxides. As can be seen in Figure 1 and in Table 1, when In is added to TiO₂, the gold particles are smaller. The XRD patterns for the Au/In-TiO₂ samples show the formation of anatase as the main crystalline TiO₂ phase (Figure 2). It must be noted that the peaks related to the presence of indium oxide or gold nanoparticles cannot be observed on the In-TiO₂(1-99) sample. In the In-TiO₂(6-94) and In-TiO₂(12-88) samples, a very small peak can be seen, 30.51° of 2θ, corresponding to the strongest peak diffraction (222) of In₂O₃ (PDF 03-065-3170). The absence of indium oxide reflections can be taken as evidence of the formation of indium oxide with nanometric size, which is not detectable by XRD. Moreover, no gold peaks are observed in Figure 2. As is well-known, highly dispersed gold nanoparticles smaller than 5 nm cannot be detected by XRD, unless the refining of the crystalline structures with the Rietveld method is carried out.⁵⁶ This is in good agreement with the HAADF results (Figure 1). In Figure 2, a widening of the anatase peaks in the semiconductors with

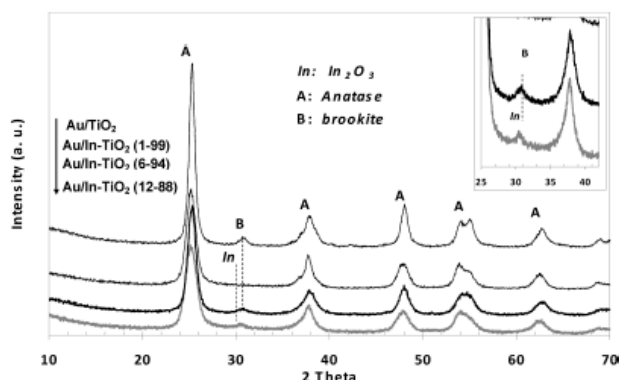


Figure 2. XRD patterns for the Au/In-TiO₂ catalysts. In the inset, a zoom of In-TiO₂(6-94) and In-TiO₂(12-88) patterns.

high indium oxide content can also be seen. This behavior indicates a diminution in the anatase crystallite size with In doping, as shown in Table 1. In a previous work, we have shown that when anatase is doped with cerium, the anatase unit cell expands because the oxygen atom is displaced along the *z* coordinate, indicating that cerium atoms are dissolved in the anatase lattice substituting for titanium atoms.⁵⁶ Anatase crystallites had large microstrains when doped by cerium. The increase of microstrains was caused by the defects produced by the substitution of some titanium atoms by cerium atoms in the anatase lattice. The XRD data show that when anatase was doped with indium, a part of it was incorporated into the lattice; the other part was segregated on the crystallite surface as indium oxide with a very small crystallite size (Figure 2). When In atoms are incorporated into the anatase crystalline structure, the number of structural defects must be increased. A large number of structural defects of the support can serve as particle pinning centers of the gold crystallites, hindering the diffusion that produces larger crystallites. The diminution of the size of gold nanoparticles with the increase of In content in the catalysts was caused by the large number of defects in the anatase crystallites produced by the substitution of some titanium atoms by indium atoms, which hindered crystallite growth. Indium doping affected the crystallography of the anatase phase as well as the textural properties of the catalysts (Table 1).

The micrographs of the Au/In-TiO₂ samples (Figure 3) reveal the presence of a large number of defects in the anatase crystallites, which could work as particle pinning centers of the gold particles, hindering their diffusion, which would produce larger gold particles. The above results describe a possible mechanism to explain the origin of the small crystallite size of gold in these catalysts based on In-TiO₂.

In gold-containing catalysts, the H₂-TPR measurements (Figure 4) show a hydrogen consumption peak at around 110–112 °C assigned to the reduction of Au³⁺ or Au⁺ ions to metallic gold nanoparticles.^{57,58} A second broad peak at around 244–251 °C is observed concerning the 6 and 12 wt % In-containing catalysts, whereas the 1 wt % In and Au/TiO₂ catalysts do not present this peak. The peak at 244–251 °C can be assigned to the reduction of partially oxidized indium species anchored to the titanium dioxide conglomerates as In₂O₃⁵⁹ or to the reduction of TiO₂ species in the In₂O₃-TiO₂ interface. It must be noted that the intensity of this peak increases with the In₂O₃ content. The absence of such a peak on the sample with 1 wt % In could be due to the presence of the indium as In³⁺ doping the titania support. The XRD diffraction spectra show small peaks attributed to In₂O₃ in the sample with 12 wt % In, which is also perceptible on the sample with 6 wt

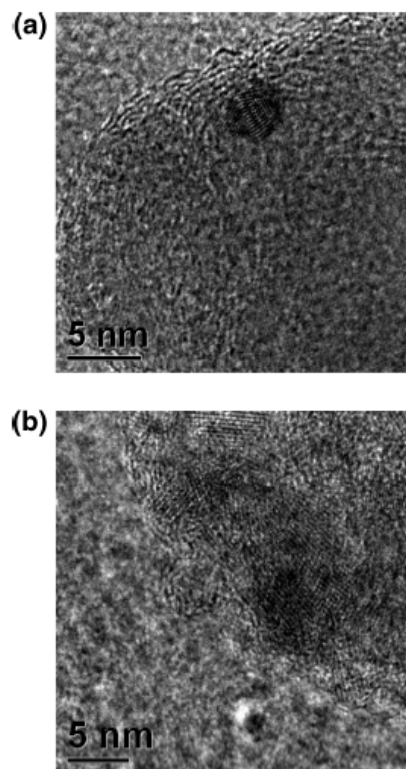


Figure 3. HRTEM images of Au/In-TiO₂(6-94) catalyst.

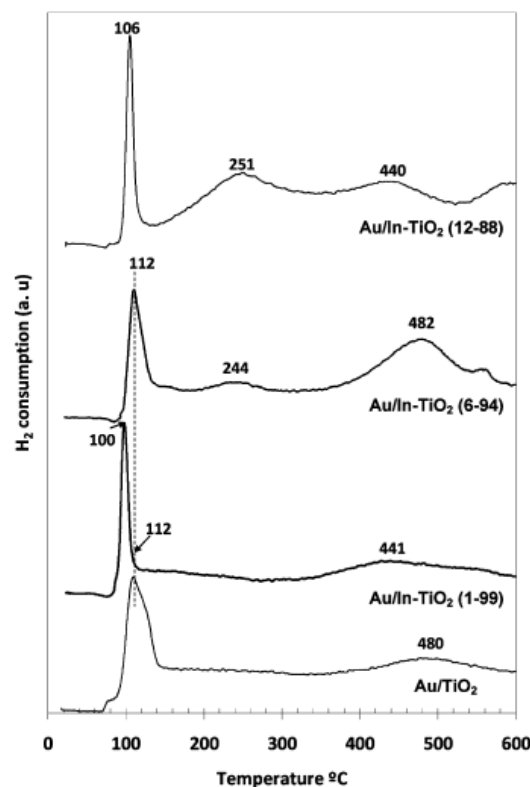


Figure 4. H₂-TPR profiles for the Au/In-TiO₂ catalysts.

% In and totally absent for the sample with 1.0 wt % In. The H₂-TPD also shows broad hydrogen consumption peaks at around 440 and 482 °C for the samples with 12 and 6 wt % In, respectively, and very small ones at 441 and 480 °C for the In-TiO₂(1-99) and Au/TiO₂ samples, respectively. The 440–480

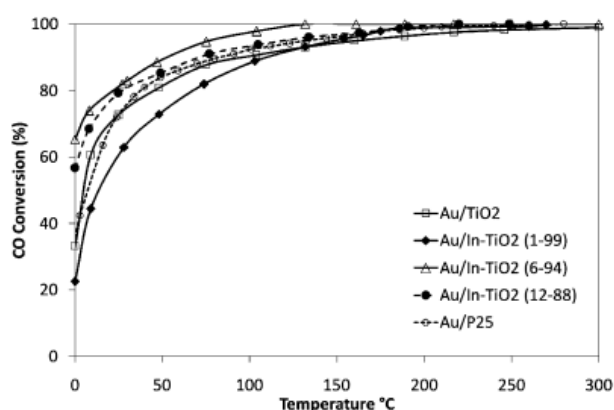


Figure 5. CO oxidation on the Au/In-TiO₂ catalysts. As reference, a Au/Degussa (P25) sample is included.

peaks can be related to the reduction of oxygen species around the nanosized gold particles,^{58,60} and eventually, it could also be due to the reduction to Ti³⁺ of superficial Ti⁴⁺ linked to the indium oxide [In-O-Ti]. Additional peaks appear at 561 and 580 °C; these peaks can be attributed to the reduction of indium oxide to In₂O and In⁰.^{59,61}

The catalytic behavior for the CO oxidation as a function of temperature for the gold nanoparticles supported on TiO₂ and In-TiO₂ catalysts is shown in Figure 5. At 0 °C, Au/TiO₂ already converted 33% of CO; at room temperature (RT), around 70% was converted, and full conversion was practically obtained at 300 °C. A similar behavior was observed for the benchmark catalyst prepared using TiO₂ degussa P25 (Au/P25); however, in this case, full conversion was obtained at 260 °C. On the Au/In₂O₃-TiO₂ mixed oxides, the CO conversion reached 56 and 65% at 0 °C for the In-TiO₂(6-94) and In-TiO₂(12-88) catalysts, respectively; at room temperature, the catalysts reached 80% of conversion, and at 132 and 190 °C, full conversion of CO was obtained. These catalysts are, by far, at lower reaction temperatures, more active than the Au/TiO₂ catalyst. The Au/TiO₂ catalyst presents the biggest gold nanoparticle size, and as a result, it presented a lower CO conversion through the studied low-temperature range (0–150 °C). When indium oxide is present, the activity is mainly enhanced at very low temperature (0 °C). We suggest that this activity is predominantly due to the presence of superficial indium oxide sites that anchored Au³⁺ or Au⁺ ions, thus inducing the formation of the smallest gold nanoparticles, which are the responsible of the highest activity.

The infrared spectroscopy of adsorbed CO was used to obtain more information about the reactive surface in the catalysts. The spectra were taken from fresh catalysts calcined in situ at 300 °C, after the adsorption of CO at room temperature in the DRIFT cell. Figure 6 shows the evolution of the vibrational bands in the carbonyl region. A band at ~2106 cm⁻¹ is present in the Au/TiO₂ sample. According to data from the literature,^{22,62–69} the band at 2106 cm⁻¹ is assigned to CO adsorbed on low coordination sites of metallic gold nanoparticles. This band gradually shifts to red when the loading of indium increases in the support until 2100 cm⁻¹ for the Au/In-TiO₂(12-88) sample (Figure 6). These results suggest some structural changes of the supported metal gold particles, as previously proposed by Venkov et al.,⁷⁰ producing changes in the intensity of the CO absorption. In addition, a weaker band at ~2130 cm⁻¹ was observed. The assignment of this band is less straightforward because of the different attributions proposed in the literature.

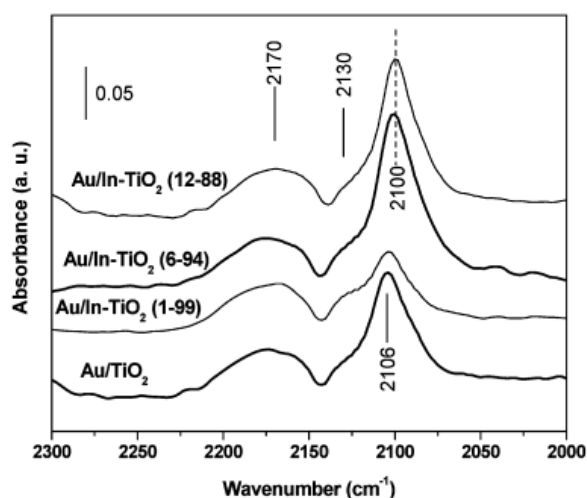


Figure 6. DRIFT spectra of adsorbed CO collected at room temperature on the Au/TiO₂ and Au/In-TiO₂ catalysts.

It is assigned to Au⁰-CO species or to carbonyls formed with the participation of positively polarized Au^{δ+} sites.⁷⁰ A third band is observed at ~2170 cm⁻¹, which is attributed to CO adsorbed on cations, that is, either Au⁺ species^{63,64,71,72} or Ti⁴⁺ of the support;^{73,74} however, CO adsorbed on Ti⁴⁺ ions of the support was only observed when the CO adsorption was performed at -173 °C.⁶⁸

Figure 6 also shows that the intensity of the Au⁰-CO band (~2106 cm⁻¹) varied as a function of the support as follows: In-TiO₂(6-94) > In-TiO₂(12-88) > TiO₂ > In-TiO₂(1-99). According to this band intensity, the In₂O₃ present on the support surface increases the number of low coordinated sites of metallic gold nanoparticles, showing a maximum in the sample with 6 wt % In. As a consequence, this sample shows the highest catalytic activity. The gold catalyst prepared on the In-TiO₂(1-99) support presents the lowest Au⁰-CO adsorption and, as a consequence, the lowest CO oxidation at room temperature. The DRIFTS experiments show that the CO oxidation could be related to the low coordination of the metallic gold sites. It is important to note, however, that the relation between band intensities and the population of low coordinated sites presented here is a qualitative approach.

Finally, the most active Au/In-TiO₂ sample, Au/In-TiO₂(6-94), and the reference Au/TiO₂ sample were exposed to the CO oxidation reaction for 46 h in order to compare their stabilities. Figure 7 shows the activity in mol of CO/mol of Au·s against the time on stream. The profiles confirm the enhanced stability on the Au/In-TiO₂ catalyst; whereas the Au/TiO₂ catalyst loses about 74% of its activity after 46 h on stream, Au/In-TiO₂(6-94) only loses 37% of its activity. Moreover, whereas the Au/In-TiO₂(6-94) catalysts become stable after about 40 h on stream, as shown by the dashed lines in Figure 7, the Au/TiO₂ continues to deactivate during all of the time of the test.

The previous results show that the gold nanoparticles supported on In₂O₃-TiO₂ mixed oxides with particle sizes lower than 3.0 nm exhibit high activity and remarkable stability for the low-temperature CO oxidation. In particular, the Au/In-TiO₂(6-94) catalyst exhibits high activity at subambient temperature; at 0 °C, the CO conversion is higher than 60%, and full CO conversion occurs at temperatures as low as 150 °C. Moreover, gold supported on In₂O₃-TiO₂ catalysts deactivates less than the Au/TiO₂ sample.

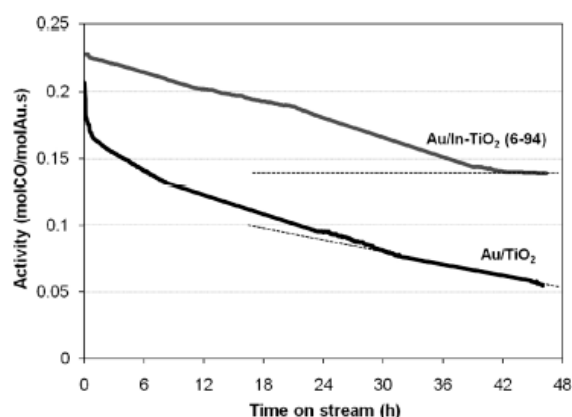


Figure 7. Evolution of the CO oxidation activity as a function of time on stream for the Au/TiO₂ and Au/In-TiO₂ catalysts. These experiments were performed at 10 °C with a gas mixture consisting of 1% vol CO and 1% vol O₂ balanced with N₂ to 1 atm (100 mL min⁻¹).

4. Conclusions

It has been shown that In₂O₃-TiO₂ supports prepared by the sol-gel method allow the formation of solids with high specific surface areas. It is also shown that the incorporation of indium acetyl acetonate to the gelling titanium alkoxide permits the formation of very highly dispersed indium oxide conglomerates on the titania support. Using the urea deposition-precipitation method, the gold particle sizes on the supports fall into the 2.4–3.6 nm particle size range. A very high activity for the oxidation of CO at subambient temperature (0 °C) was found on the gold supported on the In₂O₃-TiO₂ mixed catalysts. DRIFTS experiments showed that the high activity on the In₂O₃-TiO₂ catalysts can be related to a higher concentration of low coordinated sites in the gold particles. Moreover, it has been shown that the Au/In-TiO₂ catalysts are more stable under reaction conditions than the parent Au/TiO₂ catalyst. This could be due to a stronger anchoring of the gold particles over the well-dispersed indium oxide on the In₂O₃-TiO₂ mixed oxides or over the structural defects of the support caused by the doping of the anatase with In, which can serve as particle pinning centers of gold crystallites, hindering its diffusion on the surface of the support. Another possibility for explaining the higher stability of Au/In₂O₃-TiO₂ could be that surface species formed during the reaction, for example, carbonates, are less rapidly formed or less stable in the presence of acidic centers produced by the presence of In species in the catalyst.

Acknowledgment. The technical support provided by Luis Rendón LCM-IF (HRTEM) and Ivan Puente USAI-FQ (EDS) is acknowledged. R.Z. acknowledges the UNAM Nanoscience and Nanotechnology project (PUNTA), DGAPA IN106507, and CONACYT 55154 projects for their financial support.

References and Notes

- (1) Bond, G. C. *Catal. Today* 2002, 72, 5.
- (2) Haruta, M. *CATTECH* 2002, 6, 102.
- (3) Hutchings, G. J. *Catal. Today* 2002, 72, 11.
- (4) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* 1987, 2, 405.
- (5) Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B. *J. Catal.* 1993, 144, 175.
- (6) Bond, G. C.; Thompson, D. T. *Catal. Rev.—Sci. Eng.* 1999, 41, 319.
- (7) Zanella, R.; Giorgio, S.; Shin, C. H.; Henry, C. R.; Louis, C. *J. Catal.* 2004, 222, 357.

- (8) Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Hvolbaek, B.; Falsig, H.; Christensen, C. H.; Bligaard, T.; Norskov, J. K. *Top. Catal.* 2007, 44, 15.
- (9) Zanella, R.; Giorgio, S.; Henry, C. R.; Louis, C. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 7634.
- (10) Zanella, R.; Delannoy, L.; Louis, C. *Appl. Catal., A* 2005, 291, 62.
- (11) Andreeva, D.; Tabakova, T.; Idakiev, V. *Appl. Catal., A* 1998, 169, 9.
- (12) Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. *Catal. Lett.* 1997, 44, 83.
- (13) Zanella, R.; Sandoval, A.; Santiago, P.; Basiuk, V. A.; Saniger, J. M. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 8559.
- (14) Wolf, A.; Schüth, F. *Appl. Catal., A* 2002, 226, 1.
- (15) Su, Y.-S.; Lee, M.-Y.; Lin, S. D. *Catal. Lett.* 1999, 57, 49.
- (16) Zanella, R.; Louis, C. *Catal. Today* 2005, 107–108, 768.
- (17) Bokhimi, X.; Zanella, R.; Morales, A. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 15210.
- (18) Choudhary, T. V.; Goodman, D. W. *Top. Catal.* 2002, 21, 25.
- (19) Andreeva, D. *Gold Bull.* 2002, 35, 82.
- (20) Akita, T.; Lu, P.; Ichikawa, S.; Tanaka, K.; Haruta, M. *Surf. Interface Anal.* 2001, 31, 73.
- (21) Daté, M.; Ichihashi, Y.; Yamashita, T.; Chiorino, A.; Bocuzzi, F.; Haruta, M. *Catal. Today* 2002, 72, 89.
- (22) Schumacher, B.; Plzak, V.; Kinne, K.; Behm, R. *J. Catal. Lett.* 2003, 2003, 109.
- (23) Costello, C. K.; Yang, J. H.; Law, H. Y.; Wang, Y.; Lin, J. N.; Marks, L. D.; Kung, M. D.; Kung, H. H. *Appl. Catal., A* 2003, 243, 15.
- (24) Kung, H. H.; Kung, M. C.; Costello, C. K. *J. Catal.* 2003, 216, 425.
- (25) Patrick, G.; van-der-Lingen, E.; Corti, C. W.; Holliday, R. J.; Thompson, D. T. *Top. Catal.* 2004, 30/31, 273.
- (26) Haruta, M.; Daté, M. *Appl. Catal., A* 2001, 222, 427.
- (27) Yan, W. F.; Mahurin, S. M.; Overbury, S. H.; Dai, S. *Top. Catal.* 2006, 39, 199.
- (28) Konova, P.; Naydenov, A.; Venkov, C.; Mehandjiev, D.; Andreeva, D.; Tabakova, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 213, 235.
- (29) Schubert, M. M.; Venugopal, A.; Kahlich, M. J.; Plzak, V.; Behm, R. *J. Catal.* 2004, 222, 32.
- (30) Schubert, M. M.; Plzak, V.; Garcke, J.; Behm, R. *J. Catal. Lett.* 2001, 76, 143.
- (31) Knell, A.; Bamickel, P.; Baiker, A.; Wokaun, A. *J. Catal.* 1992, 137, 306.
- (32) Wang, G. Y.; Lian, H. L.; Zhang, W. X.; Jiang, D. Z.; Wu, T. H. *Kinet. Catal.* 2002, 43, 433.
- (33) Kolmakov, A.; Goodman, D. W. *Catal. Lett.* 2000, 70, 93.
- (34) Kielbassa, S.; Kinne, M.; Behm, R. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 19184.
- (35) Liu, Z. P.; Jenkins, S. J.; King, D. A. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 156102.
- (36) Wang, C.-M.; Fan, K.-N.; Liu, Z.-P. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 13539.
- (37) Hou, K.-J.; Meng, M.; Zou, Z.-Q.; Lu, Q. *Chin. J. Inorg. Chem.* 2007, 23, 1538.
- (38) Ma, Z.; Overbury, S. H.; Dai, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007, 273, 186.
- (39) Debeila, M. A.; Wells, R. P. K.; Anderson, J. A. *J. Catal.* 2006, 239, 162.
- (40) Moreau, F.; Bond, G. C. *Top. Catal.* 2007, 44, 95.
- (41) Grisel, R. J. H.; Kooyman, P. J.; Nieuwenhuys, B. E. *J. Catal.* 2000, 191, 430.
- (42) Grisel, R. J. H.; Nieuwenhuys, B. E. *Catal. Today* 2001, 64, 69.
- (43) Tai, Y.; Murakami, J.; Tajiri, K.; Ohashi, F.; Daté, M.; Tsubota, S. *Appl. Catal., A* 2004, 268, 183.
- (44) Venezia, A. M.; Liotta, F. L.; Pantaleo, G.; Beck, A.; Horvath, A.; Geszti, O.; Kocsonya, A.; Gucci, L. *Appl. Catal., A* 2006, 310, 114.
- (45) Yan, W.; Mahurin, S. M.; Pan, Z.; Overbury, S. H.; Dai, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10480.
- (46) Chiang, C. W.; Wang, A. Q.; Wan, B. Z.; Mou, C. Y. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 18042.
- (47) Chen, J. H.; Lin, J. N.; Kang, Y. M.; Yu, W. Y.; Kuo, C. N.; Wan, B. Z. *Appl. Catal., A* 2005, 291, 162.
- (48) Yan, W.; Mahurin, S. M.; Chen, B.; Overbury, S. H.; Dai, S. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 15489.
- (49) Bore, M. T.; Mokhonoana, M. P.; Ward, T. L.; Coville, N. J.; Datye, A. K. *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 95, 118.
- (50) Ilieva, L.; Pantaleo, G.; Ivanov, I.; Venezia, A. M.; Andreeva, D. *Appl. Catal., B* 2006, 65, 101.
- (51) Moreau, F.; Bond, G. C. *Catal. Today* 2006, 114, 362.
- (52) Min, B. K.; Wallace, W. T.; Goodman, D. W. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 14609.
- (53) Chandra-Babu, K. S.; Singh, D.; Srivastava, O. N. *Int. J. Hydrogen Energy* 1991, 16, 387.
- (54) Rodríguez-González, V.; Rodríguez, A.; Tzompantzi, F.; May, M.; Gómez, R. *J. Photochem. Photobiol., A* 2008, 193, 266.

- (55) Wang, S. W.; Borisevich, A. Y.; Rashkeev, S. N.; Glazoff, M. V.; Sohlberg, K.; Pennycook, S. J.; Pantelides, S. T. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 143.
- (56) Bokhimi, X.; Zanella, R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2525.
- (57) Sandoval, A.; Gómez-Cortés, A.; Zanella, R.; Díaz, G.; Saniger, J. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *278*, 200.
- (58) Idakiev, V.; Yuan, Z. Y.; Tabakova, T.; Su, B. L. *Appl. Catal., A* **2005**, *82*, 149.
- (59) Marnellos, G. E.; Efthimiadis, E. A.; Vasalos, I. A. *Appl. Catal., B* **2004**, *48*, 1.
- (60) Gennequin, C.; Lamalle, M.; Cousin, R.; Siffert, S.; Ai'ssi, F.; Abbouki's, A. *Catal. Today* **2007**, *122*, 301.
- (61) Park, P. W.; Ragle, C. S.; Boyer, C. L.; Balmer, M. L.; Engelhard, M.; McCready, D. *J. Catal.* **2002**, *210*, 97.
- (62) Bollinger, M. A.; Vannice, M. A. *Appl. Catal., B* **1996**, *8*, 417.
- (63) Centeno, M. A.; Carrizosa, I.; Odrizola, J. A. *Appl. Catal., A* **2003**, *246*, 365.
- (64) Minicò, S.; Scirè, S.; Crisafulli, C.; Visco, A. M.; Galvagno, S. *Catal. Lett.* **1997**, *47*, 273.
- (65) Dekkers, M. A. P.; Lippits, M. J.; Nieuwenhuys, B. E. *Catal. Lett.* **1998**, *56*, 195.
- (66) Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Andreeva, D.; Tabakova, T. *J. Catal.* **1999**, *188*, 176.
- (67) Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Mazoli, M. *Surf. Sci.* **2000**, *454-456*, 942.
- (68) Grunwaldt, J. D.; Maciejewski, M.; Becker, O. S.; Fabrizioli, P.; Baiker, A. *J. Catal.* **1999**, *186*, 458.
- (69) Grunwaldt, J.-D.; Baiker, A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1002.
- (70) Venkov, T.; Fajerweg, K.; Delannoy, L.; Klimev, H.; Hadjiivanov, K.; Louis, C. *Appl. Catal., A* **2006**, *301*, 106.
- (71) Qiu, S.; Ohnishi, R.; Ichikawa, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2719.
- (72) Meyer, R.; Lemire, C.; Shaikhutdinov, S. K.; Freund, H. J. *Gold Bull.* **2004**, *37*, 72.
- (73) Monterra, C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1998**, *84*, 1617.
- (74) Hadjiivanov, K.; Lamotte, J.; Lavalley, J.-C. *Langmuir* **1997**, *13*, 3374.

JP8099797

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G.C. Bond, *Catal. Today*, 72 (2002) 5.
- [2] M. Haruta, *Cattech*, 6 (2002) 102.
- [3] G.J. Hutchings, *Catal. Today*, 72 (2002) 11.
- [4] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, 2 (1987) 405.
- [5] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, 144 (1993) 175.
- [6] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 41 (1999) 319.
- [7] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.*, 222 (2004) 357.
- [8] T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, B. Hvolbaek, H. Falsig, C.H. Christensen, T. Bligaard, J.K. Norskov, *Top. Catal.*, 44 (2007) 15.
- [9] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634.
- [10] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A*, 291 (2005) 62.
- [11] D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, *Appl. Catal. A*, 169 (1998) 9.
- [12] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Catal. Lett.*, 44 (1997) 83.
- [13] R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, V.A. Basiuk, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 8559.
- [14] A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal. A*, 226 (2002) 1.
- [15] Y.-S. Su, M.-Y. Lee, S.D. Lin, *Catal. Lett.*, 57 (1999) 49.
- [16] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 768.
- [17] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 15210.
- [18] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Top. Catal.*, 21 (2002) 25.
- [19] D. Andreeva, *Gold Bull.*, 35 (2002) 82.
- [20] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surf. Interf. Anal.*, 31 (2001) 73.
- [21] M. Daté, Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Boccuzzi, M. Haruta, *Catal. Today*, 72 (2002) 89.
- [22] B. Schumacher, V. Plzak, K. Kinne, R.J. Behm, *Catal. Lett.*, 2003 (2003) 109.
- [23] C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.D. Kung, H.H. Kung, *Appl. Catal. A*, 243 (2003) 15.
- [24] H.H. Kung, M.C. Kung, C.K. Costello, *J. Catal.*, 216 (2003) 425.
- [25] G. Patrick, E. van-der-Lingen, C.W. Corti, R.J. Holliday, D.T. Thompson, *Top. Catal.*, 30/31 (2004) 273.
- [26] M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal. A*, 222 (2001) 427.
- [27] W.F. Yan, S.M. Mahurin, S.H. Overbury, S. Dai, *Top. Catal.*, 39 (2006) 199.
- [28] P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Mol. Catal. A*, 213 (2004) 235.
- [29] M.M. Schubert, A. Venugopal, M.J. Kahlich, V. Plzak, R.J. Behm, *J. Catal.*, 222 (2004) 32.
- [30] M.M. Schubert, V. Plzak, J. Garcke, R.J. Behm, *Catal. Lett.*, 76 (2001) 143.
- [31] A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Catal.*, 137 (1992) 306.
- [32] G.Y. Wang, H.L. Lian, W.X. Zhang, D.Z. Jiang, T.H. Wu, *Kinet. Catal.*, 43 (2002) 433.
- [33] A. Kolmakov, D.W. Goodman, *Catal. Lett.*, 70 (2000) 93.
- [34] S. Kielbassa, M. Kinne, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 19184.
- [35] Z.P. Liu, S.J. Jenkins, D.A. King, *Phys. Rev. Lett.*, 93 (2004) 156102.

- [36] C.-M. Wang, K.-N. Fan, Z.-P. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 13539.
- [37] K.-J. Hou, M. Meng, Z.-Q. Zou, Q. Lu, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 23 (2007) 1538.
- [38] Z. Ma, S.H. Overbury, S. Dai, *J. Mol. Catal. A*, 273 (2007) 186.
- [39] M.A. Debeila, R.P.K. Wells, J.A. Anderson, *J. Catal.*, 239 (2006) 162.
- [40] F. Moreau, G.C. Bond, *Top. Catal.*, 44 (2007) 95.
- [41] R.J.H. Grisel, P.J. Kooyman, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, 191 (2000) 430.
- [42] R.J.H. Grisel, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, 64 (2001) 69.
- [43] Y. Tai, J. Murakami, K. Tajiri, F. Ohashi, M. Daté, S. Tsubota, *Appl. Catal. A*, 268 (2004) 183.
- [44] A.M. Venezia, F.L. Liotta, G. Pantaleo, A. Beck, A. Horvath, O. Geszti, A. Kocsonya, L. Gucci, *Appl. Catal. A*, 310 (2006) 114.
- [45] W. Yan, S.M. Mahurin, Z. Pan, S.H. Overbury, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 10480.
- [46] C.W. Chiang, A.Q. Wang, B.Z. Wan, C.Y. Mou, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 18042.
- [47] J.H. Chen, J.N. Lin, Y.M. Kang, W.Y. Yu, C.N. Kuo, B.Z. Wan, *Appl. Catal. A*, 291 (2005) 162.
- [48] W. Yan, S.M. Mahurin, B. Chen, S.H. Overbury, S. Dai, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 15489.
- [49] M.T. Bore, M.P. Mokhonoana, T.L. Ward, N.J. Coville, A.K. Datye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 95 (2006) 118.
- [50] L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, A.M. Venezia, D. Andreeva, *Appl. Catal. B*, 65 (2006) 101.
- [51] F. Moreau, G.C. Bond, *Catal. Today*, 114 (2006) 362.
- [52] B.K. Min, W.T. Wallace, D.W. Goodman, *J. Phys Chem. B*, 108 (2004) 14609.
- [53] K.S. Chandra-Babu, D. Singh, O.N. Srivastava, 16 (1991) 387.
- [54] V. Rodríguez-González, A. Rodríguez, F. Tzompantzi, M. May, R. Gómez, *J. Photochem. Photobiol. A*, 193 (2008) 266.
- [55] S.W. Wang, A.Y. Borisevich, S.N. Rashkeev, M.V. Glazoff, K. Sohlberg, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides, *Nat. Mater.*, 3 (2004) 143.
- [56] X. Bokhimi, R. Zanella, *J. Phys Chem. C*, 111 (2007) 2525.
- [57] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J.M. Saniger, *J. Mol. Catal. A*, 278 (2007) 200.
- [58] V. Idakiev, Z.Y. Yuan, T. Tabakova, B.L. Su, *Appl. Catal. A*, 82 (2005) 149.
- [59] G.E. Marnellos, E.A. Efthimiadis, I.A. Vasalos, *Appl. Catal. B: Environmental*, 48 (2004) 1.
- [60] C. Gennequin, M. Lamalle, R. Cousin, S. Siffert, F. Aïssi, A.A. . *Catal. Today*, 122 (2007) 301.
- [61] P.W. Park, C.S. Ragle, C.L. Boyer, M.L. Balmer, M. Engelhard, D. McCready, *J. Catal.*, 210 (2002) 97.
- [62] M.A. Bollinger, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B*, 8 (1996) 417.
- [63] M.A. Centeno, I. Carrizosa, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A*, 246 (2003) 365.
- [64] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, A.M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.*, 47 (1997) 273.
- [65] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Lett.*, 56 (1998) 195.
- [66] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.*, 188

(1999) 176.

[67] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Mazoli, *Surf. Sci.*, 454-456 (2000) 942.

[68] J.D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O.S. Becker, P. Fabrizioli, A. Baiker, *J. Catal.*, 186 (1999) 458.

[69] J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 1002.

[70] T. Venkov, K. Fajerweg, L. Delannoy, H. Klimev, K. Hadjiivanov, C. Louis, *Appl. Catal. A: General*, 301 (2006) 106.

[71] S. Qiu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 2719.

[72] R. Meyer, C. Lemire, S.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund, *Gold Bull.*, 37 (2004) 72.

[73] C. Monterra, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, I,84 (1998) 1617.

[74] K. Hadjiivanov, J. Lamotte, J.-C. Lavalley, *Langmuir*, 13 (1997) 3374.