

L'edat d'or de l'or *The golden age of gold*

Oriol Rossell i Inmaculada Angurell

Universitat de Barcelona. Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica

Resum: A finals del segle passat, l'ús de l'or com a catalitzador tenia un interès escàs a causa de la seva reconeguda manca d'activitat. L'investigador japonès Masatake Haruta, però, va demostrar que, quan l'or es presenta dividit molt finament, aleshores la seva capacitat catalítica augmenta d'una manera extraordinària. Aquest article, amb una intencionalitat divulgativa clara, explica que la immobilització, tant de nanopartícules com d'àtoms de l'or aïllats sobre un suport insoluble, incrementa enormement el potencial catalític d'aquests sistemes en nombroses reaccions químiques d'interès industrial.

Paraules clau: Nanopartícules d'or, àtoms metàl·lics aïllats, catàlisi.

Abstract: At the end of the last century, the use of gold as a catalyst was uncommon. Masatake Haruta, however, showed that gold divided into extremely small particles is an outstanding catalyst. This educational article explains that the immobilization of both nanoparticles and isolated gold atoms on an insoluble support strongly increases the catalytic activity of this kind of systems in a considerable number of chemical reactions of industrial interest.

Keywords: Gold nanoparticles, single metal atoms, catalysis.

Introducció

Des de sempre, l'or s'ha considerat un símbol de la bellesa i noblesa dels metalls. La poca reactivitat d'aquest metall permet trobar-lo lliure a la natura, fet que en facilita l'extracció. Pensem que ja en el cinquè mil·lenni abans de Crist s'extreia l'or als Balcans i se sap que en el període entre el 1200 i el 1300 aC se n'obtenien a l'antic Egipte deu tones l'any. És l'època en què es va construir la meravellosa estàtua de Tutankamon. En l'antiguitat, l'or s'utilitzava per motius estètics —copa de Licurg— o bé amb finalitats curatives. La copa de Licurg data dels anys 400–500 dC. Està feta d'un vidre de robí que, en presència de llum incident, és de color verd, però quan s'il·lumina des de l'interior —llum transmesa— esdevé vermell (figura 1). Ara sabem que aquest comportament es deu a la presència de petites quantitats d'or dividit molt finament —or «soluble», en terminologia antiga, o nanopartícules, en terminologia moderna— en el vidre.

La reputació de l'or «soluble» durant l'edat mitjana va ser extraordinària. El 1618, el filòsof i doctor Francisci Antonii [1] en un llibre seu aportava molta informació sobre la formació i ús mèdic de l'or col·loidal. Durant molts anys l'or es va emprar com a medicament per tractar problemes del cor, malalties



FIGURA 1. Copa de Licurg. Wikipedia.

venèries, l'epilèpsia, tumors i, també, per diagnosticar la sífilis. El 1857, Faraday va fer una contribució enormement important amb vista a conèixer l'or col·loidal [2]. Va demostrar que era possible generar-lo, en forma d'una solució vermella, mitjançant la reducció d'una solució aquosa d'àcid tetracloroàuric amb fòsfor dissolt en CS_2 (sistema bifàsic). Posteriorment, va investigar les propietats òptiques de fines pel·lícules d'or preparades després d'assecar les solucions col·loïdals i va observar, a més, el canvi reversible de color porpra a verd en augmentar la pressió. Al començament del segle xx, Wilhelm Ostwald [3] va contribuir d'una manera decisiva al desenvolupament de la ciència col·loidal. Va ser el primer a assenyalar que les propietats de les partícules metàl·liques en la zona dels nanòmetres són predominantment determinades pels àtoms de la superfície i va concloure que les nanopartícules —aleshores denominades *col·loïdes*— podrien exhibir propietats diferents de les que mostren els metalls en material massiu (*bulk*). El terme *col·loïde* ha estat substituït per *nanopartícula*

o *clúster*. Són paraules no gaire precises; informen simplement que les nanopartícules estan compostes per un conjunt d'àtoms (centenars o milers) amb una grandària màxima d'entre 1 nm i 50 nm. El segle xx mostra un gran esforç dels investigadors per ampliar la química de l'or en tots els camps. Cal destacar el paper que va tenir el metall en el desenvolupament de la química organometàlica i la química de la coordinació —incloent-hi clústers, dendrímers i altres espècies. En canvi, la capacitat catalítica del metall continuava sent pobre; en molt poques reaccions, l'or superava els resultats que oferien altres metalls, i en moltes, ni tan sols s'hi apropava. Es pensava que la capa completa d'electrons d^{10} podia ser la responsable de la poca activitat del metall. Durant aquest temps, els catalitzadors «estrella» pertanyien al grup dels metalls del platí, així com del ferro (síntesi d'amoníac), el níquel (per reaccions d'hidrogenació), el cobalt (reacció de Fischer-Tropsch) i el coure (síntesi de metanol a partir de CO i H_2). Tanmateix, la visió poc positiva sobre la capacitat catalítica de l'or va fer un tomb espectacular amb els resultats del japonès Haruta publicats a finals de la dècada dels vuitanta [4].

Propietats rellevants de les nanopartícules

Haruta va descobrir que les nanopartícules (NP) d'or amb un diàmetre d'entre 3 nm i 5 nm dipositades sobre òxids metàl·lics superconductors —com ara el Fe_2O_3 , el Co_3O_4 i el NiO— eren molt actives en l'oxidació del CO a temperatures tan baixes com 200 K. Es posava en evidència, a més, el fet que en disminuir la grandària del metall l'activitat catalítica augmentava d'una manera extraordinària. Haruta explica que sovint li han preguntat per què va escollir l'or per als seus assaigs d'oxidació del CO, a la qual cosa ell contesta: «En començar era un estrany en aquest camp. Acabava de presentar la meua tesi doctoral sobre electroquímica del fluor, de manera que no tenia cap idea preconcebuda en relació amb el comportament catalític dels elements» [5]. En vista d'aquests resultats, potser caldria que els directores de tesis doctorals ignoressin el mantra segons el qual cal fer un estudi bibliogràfic complet abans d'iniciar el treball experimental!

La miniaturització de l'or en l'interval dels nanòmetres té conseqüències importants en les propietats físiques i químiques, com ara la disminució del punt de fusió de l'or en reduir el radi de la nanopartícula per sota dels 10 nm.

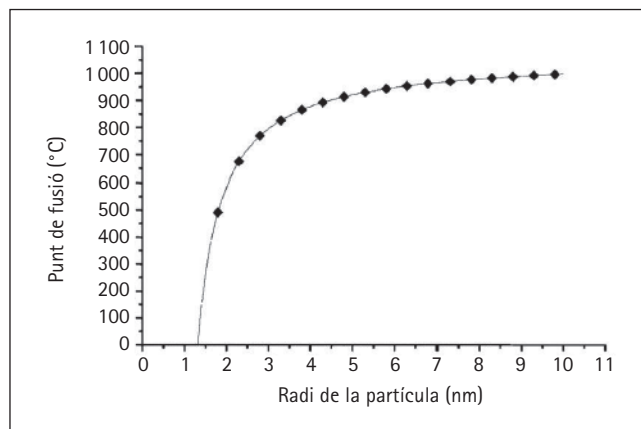


FIGURA 2. Variació del punt de fusió de l'or segons el radi de la nanopartícula. Elaboració pròpia.

La figura 2 mostra que el punt de fusió del metall (1064 °C) decreix a mesura que ho fa el radi de la nanopartícula. Aquest comportament respon a l'increment del nombre relatiu d'àtoms a la superfície de la nanopartícula quan aquesta esdevé més petita. Atès que els àtoms de la superfície tenen uns nombres de coordinació més baixos que els de l'interior, la nanopartícula perd cohesió alhora que els àtoms de la superfície guanyen mobilitat.

Una altra propietat important de les nanopartícules és determinada pels efectes quàntics derivats de la seva (molt petita) grandària. Això fa que el confinament dels electrons tingui com a resultat la formació de nivells discrets d'energia i la generació d'un gap HOMO-LUMO [6], tal com es mostra a la figura 3.

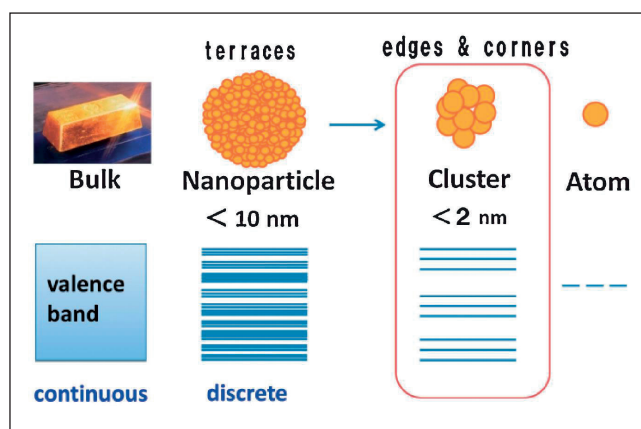


FIGURA 3. Variació de l'energia dels nivells atòmics de l'or segons la grandària de l'espècie química formada. Reproduït de [6] amb permís. Copyright © 2014, The Chemical Society of Japan.

La variació del color de les nanopartícules d'or segons la grandària és també interessant. Així, les nanopartícules d'or d'uns

10 nm, o menys, mostren un color vermellós, mentre que quan se supera aquesta mida les nanopartícules esdevenen blavoses. Les propietats òptiques de les nanopartícules d'or tenen l'origen en els efectes plasmònics. No insistirem en aquest punt, ja que ben recentment s'ha publicat en aquesta revista un excel·lent treball on es discuteix aquest fenomen [7].

Síntesi de nanopartícules d'or

En aquest punt, cal destacar dos tipus de nanopartícules: a) nanopartícules «lliures» i no suportades, i b) nanopartícules immobilitzades sobre un suport sòlid. Aquest segon grup és, sens dubte, el més interessant catalíticament.

Nanopartícules «lliures» i no suportades

S'han descrit diferents mètodes per obtenir nanopartícules d'or. El principal problema que cal resoldre és que les nanopartícules, una vegada formades, no s'aglomerin ni precipitin. Aquest inconvenient es pot evitar incorporant a la superfície de la nanopartícula agents estabilitzadors que dificultin l'aproximació entre elles. Així, John Turkevich, l'any 1951, va reduir una solució aquosa d'àcid tetracloroàuric amb citrat de sodi per tal d'obtenir nanopartícules d'entre 15 nm i 20 nm [8]. Els grups citrat, coordinats a la superfície de la nanopartícula, actuen com a agents protectors i, addicionalment, són susceptibles de ser bescanviats en cas que es vulguin introduir altres lligands estabilitzadors. Molt probablement, la síntesi de nanopartícules més coneguda és la que descrigueren Brust i Schiffrin, l'any 1994, i la més usada actualment [9]. En un sistema bifàsic, s'empra àcid tetracloroàuric com a precursor del metall, tetrahidroborat de sodi com a agent reductor i dodecanotiol com a estabilitzador. Amb aquest mètode s'obtenen nanopartícules petites d'entre 1,5 nm i 5,0 nm. A més, és molt interessant el fet que aquestes nanopartícules poden ser precipitades i redissoltes en dissolvents orgànics sense que s'observi agregació. És a dir, aquestes nanopartícules d'or es manipulen com si es tractés d'espècies moleculars. Tot i que el blindatge de les nanopartícules mitjançant agents estabilitzadors és bàsic per evitar l'agregació, des del punt de vista catalític representa un problema, ja que també dificulta l'aproximació dels reactius. Això fa que els resultats catalítics obtinguts amb aquest tipus de catalitzador no siguin extraordinaris.

Aplicacions

Les nanopartícules d'or «lliures» es poden emprar per a diferents propòsits. El més senzill és el de «transportista», per a la qual cosa caldrà que una molècula —generalment, amb interès catalític o terapèutic— es coordini amb la nanopartícula directament o bé mitjançant un lligand espaiador (figura 4). La nanopartícula és, doncs, simplement el vehicle amb el qual viatja la molècula desitjada.

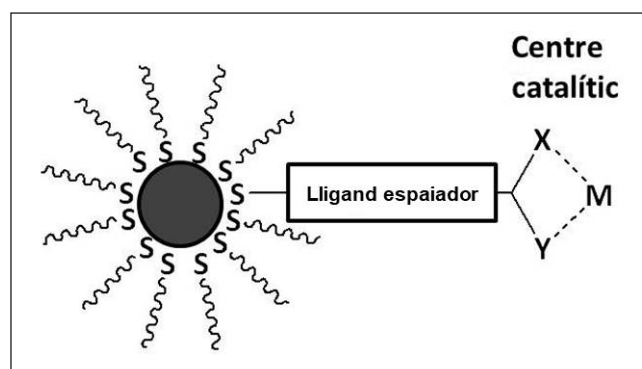


FIGURA 4. Esquema clàssic d'una nanopartícula en què el metall s'uneix mitjançant un lligand espaiador. Elaboració pròpia.

Una altra propietat interessant és el comportament com a sensor en el reconeixement selectiu d'alguns ions metàl·lics. El fonament es basa en la idea, abans comentada, que el color de les nanopartícules d'or depèn de la grandària que tenen: vermell per a les petites, i blau, per a les més grans. La figura 5 mostra nanopartícules d'or funcionalitzades amb grups 15-corona-5 estabilitzats amb ions de sodi.

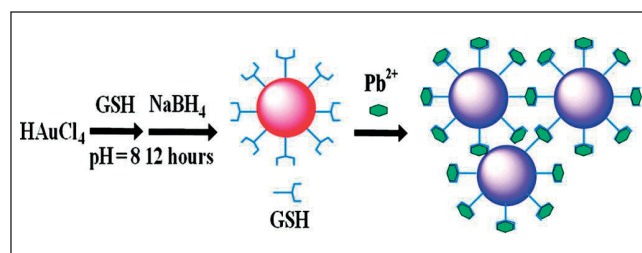


FIGURA 5. La unió de diverses nanopartícules determina el canvi de coloració de l'espècie resultant. Reproduït de [10] amb permís. Copyright © 2010, American Chemical Society.

Els ions Pb^{2+} , mitjançant el desplaçament dels cations Na^+ , es coordinen amb dos grups corona de nanopartícules veïnes, la qual cosa explica l'agregació d'aquestes i el canvi de color [10].

Les nanopartícules aïllades d'or mostren també propietats catalítiques. Tot i això, tenen un ús molt reduït, ja que la recu-

peració de les nanopartícules per ser emprades en cicles catalítics posteriors és difícil a causa de l'agregació que s'esdevé en molts processos catalítics. Aquest problema es pot evitar immobilitzant la nanopartícula sobre un suport insoluble (es comenta a l'apartat següent).

Cal remarcar que les nanopartícules d'or «lliures» es poden aplicar també en altres àmbits; per exemple, en la purificació d'aigua contaminada [11] i, sobretot, en medicina [12]. La descripció d'aquests camps, d'un volum d'informació enorme, exigiria un article específic.

Nanopartícules d'or immobilitzades sobre un suport sòlid

El primer propòsit de la immobilització de les nanopartícules en un suport és evitar-ne l'agregació que conduiria a una pèrdua dràstica d'activitat catalítica. D'altra banda, la recuperació del catalitzador en un suport insoluble ara és molt senzilla i, per tant, permet reutilitzar el catalitzador.

Amb diferència, els millors resultats catalítics promoguts per nanopartícules d'or s'obtenen quan aquestes es dipositen i immobilitzen sobre un suport sòlid de tipus òxid metàl·lic, com ara Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 o CeO_2 .

En general, és millor fabricar nanopartícules ben petites per tal de minimitzar la fracció d'àtoms interns del metall, que no participen, òbviament, en el procés catalític. Es pot veure que, per exemple, en un cristall de tipus icosaèdric (figura 6), el percentatge d'àtoms superficials augmenta quan la grandària del sòlid esdevé més petita, mentre que la fracció dels interns (inoperants) disminueix.

Cal destacar, però, que no tots els àtoms perifèrics de la nanopartícula mostren un comportament catalític idèntic. Si ens fixem en la figura 6, podem veure que una part important d'aquests formen terrasses, mentre que d'altres configuren les arestes del cristall, i hi ha encara un nombre més petit d'àtoms que ocupen els vèrtexs de la figura. S'observa també que el nombre de coordinació dels àtoms segons la situació que ocupen en el cristall és diferent. Òbviament, com més petit és el nombre de coordinació, més desprotegit queda l'àtom, i, per tant, més actiu és en catalisi. Ara bé, la predicció del poder catalític d'una nanopartícula es complica quan, per exem-

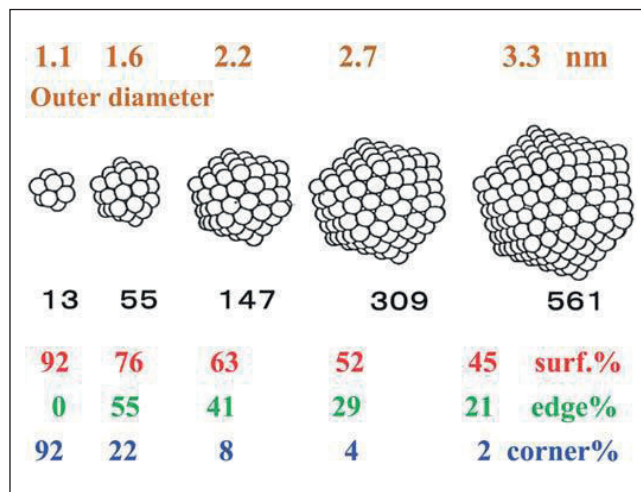


FIGURA 6. La relació del nombre d'àtoms a la superfície, arestes o cantonades varia segons la grandària de la nanopartícula. Adaptat de [6] amb permís. Copyright © 2014, The Chemical Society of Japan.

ple, en estudiar l'oxidació de CO a CO_2 , se sap que si bé el CO s'adsorbeix principalment sobre les arestes i els vèrtexs, en canvi, la molècula d'oxigen ho fa preferentment a la interfície perimetral nanopartícula-suport! D'altra banda, l'efecte del suport sobre el resultat catalític també té una funció que a vegades és decisiva. Encara més, se'l compara amb la influència que té un lligand en un compost de coordinació de sobre el metall.

Històricament, els primers suports van ser òxids metàl·lics, com ara MgO , ZnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 o CeO_2 . Més recentment, s'ha descrit una nombrosa família de compostos basats en el carbó (grafit, grafè i nanotubs) que, actuant com a suport, faciliten també uns resultats catalítics excel·lents [13]. Emprant òxids metàl·lics com a suport, s'ha posat en evidència el paper fonamental i decisiu del metall. Potser el fet més destacat és que els òxids susceptibles de ser reduïts —per exemple, CeO_2 , TiO_2 o Fe_2O_3 — permeten generar fàcilment vacants anióniques (mitjançant la pèrdua d'oxigen), les quals poden modificar substancialment el mecanisme d'un procés catalític.

Hi ha diferents mètodes per preparar nanopartícules d'or suportades sobre òxids metàl·lics. El més àmpliament utilitzat es coneix com a *deposició-precipitació* [14]. En aquest, s'afegeix una solució aquosa que conté l'espècie $[\text{AuCl}_4]^-$; a continuació s'hidrolitza, augmentant el pH de la solució, per formar $\text{Au}(\text{OH})_3$, el qual, en precipitar-se, és adsorbit sobre el suport sòlid, i, finalment, es redueixen els ions per obtenir les nanopartícules d'or, pas que en general s'assoleix per tractament

tèrmic del sòlid en una atmosfera d'hidrogen. Una altra possibilitat per immobilitzar nanopartícules d'or és formar-les prèviament, i, tot seguit, dipositar-les sobre el suport. Aquesta metodologia és interessant si la grandària de les nanopartícules no canvia durant l'etapa de la deposició, de manera que hi ha un control molt més elevat sobre la mida i morfologia de la nanopartícula [15].

En els darrers anys, s'ha incrementat notablement l'ús de nanopartícules magnètiques com a suport del catalitzador [16]. L'èxit d'aquesta estratègia rau en el fet que, una vegada s'ha dipositat el metall sobre la nanopartícula magnètica, el catalitzador resultant es pot separar fàcilment del medi de la reacció emprant simplement un imant extern. La separació magnètica ha esdevingut, doncs, un mètode molt eficient i ràpid que millora en molts aspectes altres mètodes, com ara l'ús d'extracció líquid-líquid, la cromatografia o la filtració. Basant-nos en la simplicitat del procediment, es comprèn que a la superfície d'una nanopartícula magnètica es pugui dipositar consecutivament més d'un metall [17].

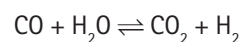
Per saber la grandària i distribució de les nanopartícules dipositades en un suport, la tècnica més usual i determinant és la microscòpia electrònica; més concretament, la microscòpia HAADF-STEM (de l'anglès *high angle annular dark field-STEM*). Aquesta és la més utilitzada en la bibliografia ja que permet determinar no solament la grandària i la forma —la capacitat catalítica també depèn de la forma de les espècies presents— de les nanopartícules, sinó que a més pot detectar la presència d'àtoms metàl·lics aïllats.

Altres tècniques també interessants són l'EXAFS —per conèixer la coordinació dels àtoms metàl·lics amb els seus veïns— i el XANES —que ens informa de l'estat d'oxidació dels àtoms immobilitzats sobre el suport. Aquestes dues tècniques requereixen l'ús d'un sincrotró.

Activitat catalítica de les nanopartícules d'or suportades

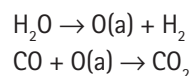
A la bibliografia hi ha un nombre extraordinari de processos catalitzats per nanopartícules d'or suportades sobre òxids metàl·lics. N'hem fet una petita selecció basant-nos en l'interès científic o econòmic que tenen.

Reacció de gas d'aigua



La reacció de gas d'aigua —*water-gas shift* (WGS) *reaction*— és una reacció molt interessant que permet produir hidrogen i, alhora, eliminar la presència contaminant de CO. Es tracta d'una reacció bàsica per a la producció d'hidrogen a escala industrial. L'hidrogen obtingut pot ser usat, per exemple, en la síntesi d'amoniac o en les piles de combustible.

L'activitat catalítica excel·lent que mostra l'or suportat sobre el Fe_2O_3 en la reacció WGS no és més que la confirmació de la capacitat catalítica extraordinària de les nanopartícules d'or en el procés d'oxidació de CO, a baixes temperatures, descrita per Haruta. En aquesta reacció, la presència de vacants anióniques de l'òxid és fonamental, atès que aquest tipus de vacant permet adsorbir dissociativament l'oxigen [18]. Mitjançant la captació final d'un àtom d'oxigen per la molècula de CO, en presència de nanopartícules d'or, s'obté CO_2 .



Altres suports basats en òxids reductibles, com ara TiO_2 o CeO_2 , donen també uns resultats excel·lents.

Oxidació d'alcohols i aldehids

L'oxidació d'alcohols i poliols facilita l'obtenció d'un conjunt d'intermediaris de gran interès industrial. Els catalitzadors més emprats en els últims anys són nanopartícules de Pd i Pt, però la pobra selectivitat d'aquests catalitzadors quan es fan servir substrats complexos ha estimulat que se'n busquin d'altres. Rossi ha mostrat, per exemple, que les nanopartícules d'or són molt efectives per oxidar alcohols, incloent-hi els diols [19]. La presència d'una base en el medi de reacció és fonamental, ja que serà la responsable de l'abstracció de l'hidrogen.

Un dels avenços més significatius en aquest camp es deu al grup d'investigadors d'Avelino Corma. Aquests van mostrar que el catalitzador Au/CeO_2 és actiu per oxidar selectivament alcohols a aldehids, i cetones i aldehids a àcids, en condicions

suaus, sense utilitzar cap solvent, i emprant directament O_2 sense afegir-hi cap base [20]. Els resultats obtinguts són comparables, i en molts exemples més elevats, en termes d'activitat i selectivitat, respecte dels descrits pels millors catalitzadors de pal·ladi. L'activitat catalítica elevada s'atribueix a la capacitat del catalitzador per establir un intermediari peròxid provinent del O_2 .

Activació de l'enllaç C-H

L'activació d'enllaços C-H d'alcans és un procés que té una importància cabdal des del punt de vista comercial. L'oxidació aeròbica del ciclohexà és clau en la manufactura de diferents tipus de niló, la producció del qual supera el milió de tones l'any. Per fabricar-lo, s'utilitza naftenat de cobalt com a iniciador d'un procés d'oxidació radicalària a 150-160 °C en què resulta una selectivitat del 70-85 %. S'ha demostrat que l'or també pot activar ciclohexà a 150 °C amb una selectivitat de prop del 90 %, fent ús del catalitzador Au/ZSM-5 (una zeolita sintètica), si bé es requereix un petit període d'inducció [21]. Més darrerament, s'han publicat treballs en què l'or es diposita sobre C i es produeix l'oxidació de ciclohexà per sota dels 100 °C, amb la qual cosa es poden obtenir encara selectivitats més elevades [22].

Hidrogenació

La reducció selectiva de grups nitro, en presència d'altres funcions reductibles, és un procés difícil. S'ha descrit que les nanopartícules d'or suportades sobre TiO_2 o Fe_2O_3 catalitzen la hidrogenació quimioselectiva de nitroarens amb H_2 en condicions suaus [23]. En aquest cas, el suport té un paper determinant a l'hora d'evitar la formació indesitjable d'hidroxilamines, que es poden originar durant la reacció.

Un altre procés interessant és la transformació de compostos nitro alfa, beta insaturats en oximes. No és una reacció trivial, però el catalitzador Au/ TiO_2 ha demostrat ser un promotor excel·lent d'aquesta reacció quimioselectiva [24]. Cal destacar que els resultats obtinguts amb aquest catalitzador d'or superen, de molt, els resultats del millor catalitzador que hi havia fins ara, el Pd/C.

Formació de peròxid d'hidrogen

El peròxid d'hidrogen s'obté industrialment mitjançant l'oxidació d'antraquinona. Aquest procés és altament eficient; tanmateix, el transport del producte des de fàbrica representa un perill a causa del risc d'explosió que té, per la qual cosa és preferible generar el reactiu *in situ*. Òbviament, la reacció més directa és l'oxidació d'hidrogen, però la mescla de H_2 i O_2 suposa un perill. Una alternativa interessant és l'ús de nanopartícules d'or immobilitzades sobre òxids de terres rares — La_2O_3 o Gd_2O_3 — per generar *in situ* H_2O_2 . Els reactius són, aleshores, oxigen i sulfat d'hidroxilamina, que actua com a reductor. La reacció es duu a terme en metanol a temperatura ambient [25].

Catàlisi mitjançant l'ús d'àtoms aïllats d'or

Hem comentat que, a mesura que una nanopartícula esdevé més petita, la fracció d'àtoms exposats en la reacció catalítica augmenta, alhora que el percentatge dels interns disminueix. Tenint en compte que la majoria dels metalls emprats en la catàlisi són metalls nobles (i cars), s'entén la conveniència de reduir tant com es pugui la grandària de la nanopartícula. El límit més petit que es pot assolir en la dispersió d'un metall sobre un suport és l'àtom aïllat. Els catalitzadors amb àtoms aïllats (*single atom catalysts*, SAC), doncs, permeten maximitzar l'eficiència catalítica, atès que tots els àtoms estan disponibles per interaccionar amb els reactius. Evidentment, la possibilitat de preparar aquest tipus de catalitzador redueix el consum del metall noble i, per tant, el seu cost. La fabricació de catalitzadors estables basats en SAC no és fàcil, ja que els àtoms individuals són molt mòbils sobre el suport i tendeixen a aglomerar-se o bé en el procés de fabricació o bé durant la catàlisi.

Formació, localització i estabilització de SAC

Hi ha diferents mètodes per obtenir SAC d'or, si bé el més emprat és la lixiviació (*leaching*). Aquest mètode consisteix a dipositar sobre un suport una quantitat limitada d'or mitjançant la reducció d'àcid tetracloroàuric. Una vegada carregat el suport, se submergeix en una solució aquosa diluïda de NaCN sota un corrent d'oxigen a un pH bàsic. Aquest tractament so-

lubilitza el metall, però manté ions d'or fortament units al suport. Es tracta d'un procés ràpid, tot i que té un ús limitat per les normatives mediambientals.

Cal dir que el paper del suport va més enllà del que sembla, atès que pot participar activament en el procés catalític. Així, una vegada l'àtom d'or queda ubicat en una vacant catiònica, les interaccions del tipus Au-O-Fe o Au-O-Ti —si es treballa amb Fe_2O_3 o TiO_2 — poden modificar l'estructura electrònica de l'àtom aïllat i, per tant, modular-ne el comportament catalític.

Un altre aspecte important és la capacitat del suport de mostrar vacants. Aquestes vacants tenen un paper molt destacat, ja que s'hi poden situar els àtoms d'or. Com més vacants, més àtoms aïllats hi ha amb un poder catalític elevat.

En general, els suports més àmpliament utilitzats per immobilitzar SAC d'or són òxids metàl·lics. Cal esperar que els àtoms del metall se situïn en els llocs on es maximitzi la interacció amb el suport per tal de minimitzar l'energia del sistema. S'ha evidenciat que en molts casos els àtoms aïllats ocupen, mitjançant dopatge, exactament les posicions catiòniques dels corresponents òxids metàl·lics.

Novament, les imatges HAADF-STEM són fonamentals per veure i localitzar SAC. Com més electrons té un àtom, més brillant apareix aquest a la imatge. Així, la figura 7 mostra els àtoms d'or (punts brillants, A) en un suport de CeO_2 . A la imatge apareixen també molts clústers de vacants de Ce (punts foscos, B) [26].

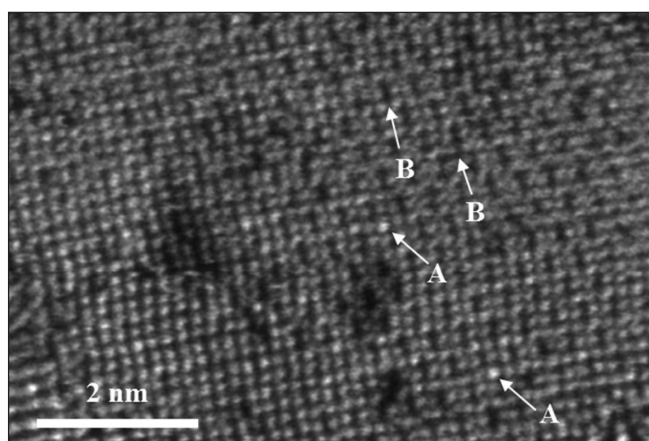


FIGURA 7. Imatges HAADF-STEM de SAC d'or en un suport de CeO_2 . La lletra A mostra un àtom d'or (punts brillants), i la B, clústers de vacants del suport (punts foscos). Reproduït de [26] amb permís. Copyright © 2016, American Chemical Society.

Exemples de l'activitat catalítica dels SAC

Oxidació de CO

L'oxidació de CO és un dels processos més documentats. Els resultats obtinguts amb els SAC Au_1/FeO_x amb un contingut total de 0,03 % de metall són espectaculars [27]. Càlculs teòrics permeten proposar el següent mecanisme de reacció (figura 8). En principi, una vacant d'oxigen adsorbeix i dissocia una molècula d'oxigen per obtenir dos àtoms. D'altra banda, l'àtom de Au adsorbeix una molècula de CO que, a continuació, es combina amb un dels àtoms d'oxigen per desprendre la primera molècula de CO_2 . L'adsorció d'una segona molècula de CO repeteix el mecanisme, i allibera una segona molècula de CO_2 , després de reaccionar amb el segon àtom d'oxigen. Amb aquest últim procés, es regenera la vacant d'oxigen i es completa el cicle catalític [28]. És interessant notar que els SAC d'or, amb el suport de FeO_x , són molt resistents a la sinterització en un ampli marge de temperatures a causa de l'enllaç covalent Au-O. Per exemple, en aquest procés, es va trobar que dut a 200 °C, no hi ha pèrdua d'activitat després de cent hores de reacció.

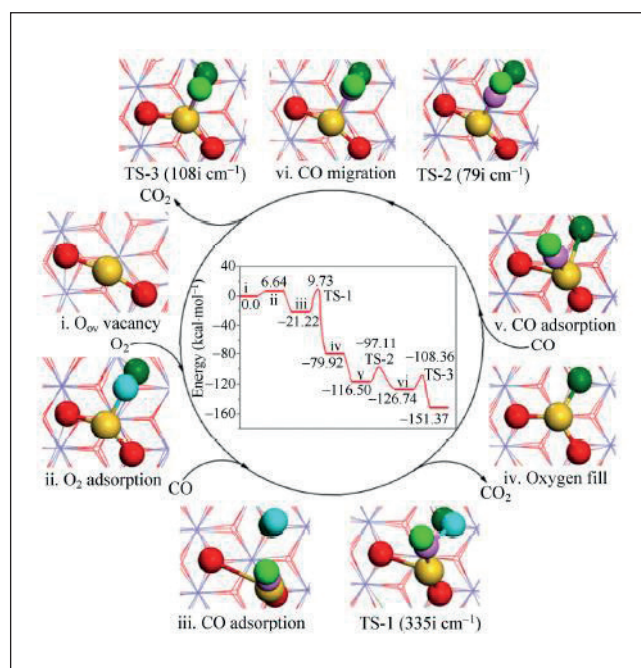


FIGURA 8. Mecanisme de reacció proposat per a l'oxidació de CO amb el catalitzador Au_1/FeO_x , on es mostra alhora el perfil d'energies calculat de les diverses etapes. Reproduït de [27] amb permís.

Oxidació preferent de CO (PROX) en un corrent ric en hidrogen

Actualment, més del 90 % de la producció mundial d'hidrogen s'obté de primeres matèries fòssils en forma de gas de síntesi ($\text{CO} + \text{H}_2$). Convé, doncs, intentar separar els dos gasos. En aquest sentit, el procés d'oxidació preferencial de CO en presència d'hidrogen té un interès industrial enorme, atès que permet obtenir hidrogen pur, el qual, per exemple, es pot utilitzar en piles de combustible.

S'ha demostrat que els SAC d'or immobilitzats sobre CeO_2 (Au_1/CeO_2) constitueixen un catalitzador extraordinàriament actiu per separar els dos gasos [28]. En primer lloc, permeten fàcilment l'oxidació del CO de quasi el 100 %. En canvi, els mateixos SAC no són capaços d'adsorbir dissociativament l'hidrogen. Càlculs teòrics avalen el fet que l'adsorció dissociativa d'hidrogen sobre un metall —etapa clau per activar el gas— requereix la presència de dos o més àtoms metàl·lics.

La figura 9 mostra, de manera esquemàtica, que, de les dues reaccions possibles, el temps de vol (*time-of-flight*, TOF) de la formació de CO_2 és, amb diferència, molt més alt que el de la formació d'aigua, de manera que la separació dels dos gasos —CO i H_2 — resulta molt eficient en aquest procés.

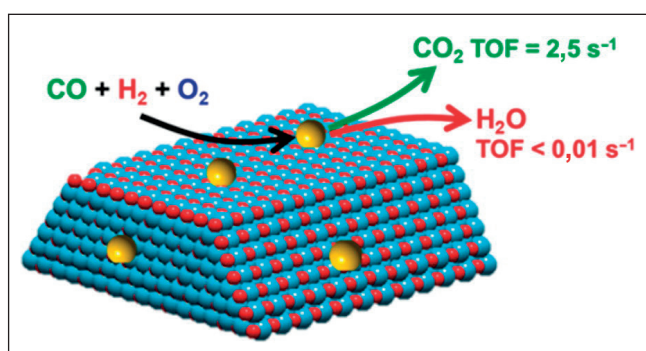


FIGURA 9. Esquema de l'oxidació preferencial de CO en un corrent d'hidrogen. Reproduït de [28] amb permís. Copyright © 2015, American Chemical Society.

Nanopartícules basades en aliatges

Com es podia esperar, també s'han dut a terme un bon nombre d'assajos amb l'objectiu de preparar nanopartícules formades per aliatges de dos o més metalls. L'objectiu és incrementar la capacitat catalítica del nou sistema en relació amb

la capacitat individual de cada un dels metalls que hi intervenen.

Un dels exemples més interessants és la formació de nanopartícules obtingudes mitjançant aliatges Pd-Au [29]. Per això es van preparar diferents mostres del catalitzador amb diferents continguts relatius de metalls, immobilitzades amb polivinilpirrolidona (PVP). La reacció estudiada fou la hidrosililació de cetones alfa, beta insaturades i d'alquins interns. Es tracta d'una reacció molt important en la formació de molècules organosilíciques que tenen una gran aplicació com a intermediaris en química mèdica.

La figura 10 mostra l'evolució del poder catalític del sistema en funció del contingut relatiu de metall. Si la nanopartícula està formada únicament per Pd, no s'observa activitat a temperatura ambient. A mesura que augmenta el contingut d'or de l'aliatge, ho fa també l'activitat fins a arribar a un màxim extraordinàriament elevat quan la proporció és 1Pd/10Au. Cal destacar que, com es veu en el gràfic, les nanopartícules pures de Au no són actives catalíticament, com tampoc no ho són les de Pd. Un altre fet remarcable és que els catalitzadors Pd-Au que es mostren aquí actuen d'una manera molt activa a temperatura ambient.

Aquests resultats han estimulat fortament la investigació de nous aliatges basats en nanopartícules constituïdes per dos o més metalls diferents.

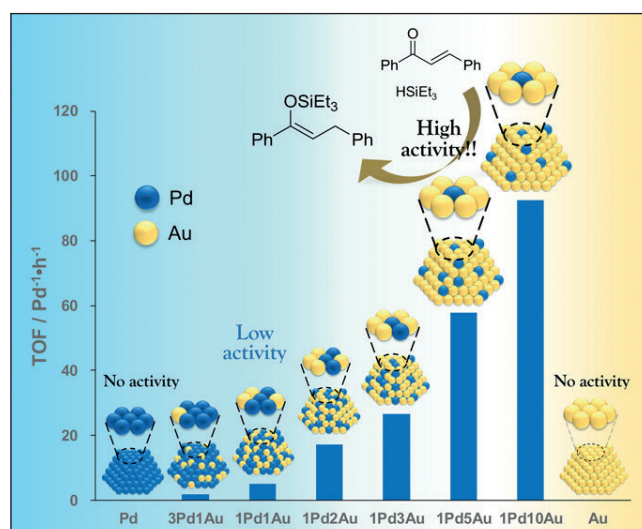


FIGURA 10. Variació de l'activitat catalítica dels aliatges Pd/Au en funció del contingut relatiu dels dos metalls en la reacció de sililació. Destaca el fet que amb els metalls purs —Pd o Au— no s'observa catàlisi. Reproduït de [29] amb permís. Copyright © 2017, American Chemical Society.

Conclusions

Des que Haruta descobrí l'enorme potencial catalític de l'or, el nombre de publicacions sobre el tema ha augmentat exponencialment. Sobretot, s'han centrat en els processos de formació de les nanopartícules i la immobilització posterior sobre un suport, la qual cosa permet eliminar fàcilment el catalitzador del medi de reacció. Més endavant, el descobriment de l'excel·lent comportament dels àtoms aïllats d'or dipositats sobre un suport ha fet incrementar encara més l'interès dels investigadors. En els últims anys s'ha avançat força en aquest camp, si bé encara queda molt per fer. Per exemple, cal millorar els mètodes de preparació de petites nanopartícules d'or i fins i tot optimitzar-ne la forma; determinar els suports més adequats per impedir la mobilitat del metall i així aconseguir la màxima estabilització del catalitzador, o investigar la possibilitat d'obtenir nanopartícules formades per aliatges amb un o més metalls diferents i assajar el potencial que tenen en diferents processos. En resum, tot i que en els darrers anys s'ha avançat molt en aquest camp, el repte de preparar el «catalitzador ideal» sembla encara molt llunyà.

Referències

- [1] BOISSELIER, E.; ASTRUC, D. «Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity». *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009), p. 1759-1782.
- [2] FARADAY, M. «The Bakerian lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light». *Philos. Trans. R. Soc. London*, 147 (1857), p. 145-181.
- [3] OSTWALD, W.; WALTER, R. «Über die molekulare und kolloide Löslichkeit von Farbsäuren und Farbsalzen, insbesondere des Benzopurpurins, I - Die Auflösung von Farbsäure in NaOH». *Kolloid-Z.*, 76 (1936), p. 291-313.
- [4] HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H.; YAMADA, N. «Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C». *Chem. Lett.*, 16 (1987), p. 405-408.
- [5] HARUTA, M. «Chance and necessity: my encounter with gold catalysts». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014), p. 52-56.
- [6] TAKETOSHI, A.; HARUTA, M. «Size- and structure-specificity in catalysis by gold clusters». *Chem. Lett.*, 43 (2014), p. 380-387.
- [7] PADILLA, M.; BOURDELANDE, J. L.; HERNANDO, J. «Fotocatàlisi amb nanopartícules d'or basada en efectes plasmònics». *Rev. Soc. Cat. Quím.*, 15 (2016), p. 31-41.
- [8] TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. «A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold». *Discuss. Faraday Soc.*, 11 (1951), p. 55-75.
- [9] BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D. J.; WHYMAN, R. «Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system». *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), p. 801-802.
- [10] CHAI, F.; WANG, C. A.; WANG, T. T.; LI, L.; SU, Z. M. «Colorimetric detection of Pb²⁺ using glutathione functionalized gold nanoparticles». *ACS Appl. Mat. Interfaces*, 2 (2010), p. 1466-1470.
- [11] QIAN, H. F.; PRETZER, L. A.; VELÁZQUEZ, J. C.; ZHAO, Z.; WONG, M. S. «Gold nanoparticles for cleaning contaminated water». *J. Chem. Technol. Biot.*, 88 (2013), p. 735-741.
- [12] GILJOHANN, D. A.; SEFEROS, D. S.; DANIEL, W. L.; MASSICH, M. D.; PATEL, P. C.; MIRKIN, C. A. «Gold nanoparticles for biology and medicine». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010), p. 3280-3294.
- [13] WANG, H.; FENG, Q.; CHENG, Y.; YAO, Y.; WANG, Q.; LI, K.; SCHWINGENSCHLÖGL, U.; ZHANG, X. X.; YANG, W. «Atomic bonding between metal and graphene». *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013), p. 4632-4638.
- [14] MA, Z.; DAI, S. «Development of novel supported gold catalysts: a materials perspective». *Nano Res.*, 4 (2011), p. 3-32.
- [15] HASHMI, A. S. K.; HUTCHINGS, G. J. «Gold catalysis». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006), p. 7896-7936.
- [16] LATHAM, A. H.; WILLIAMS, M. E. «Controlling transport and chemical functionality of magnetic nanoparticles». *Acc. Chem. Res.*, 41 (2008), p. 411-420.
- [17] ROSSELL, M. D.; CAPARROS, F. J.; ANGURELL, I.; MULLER, G.; LLORCA, J.; SECO, M.; ROSSELL, O. «Magnetite-supported palladium single-atoms do not catalyse the hydrogenation of alkenes but small clusters do». *Catal. Sci. Technol.*, 6 (2016), p. 4081-4085.
- [18] VENUGOPAL, A.; SCURRELL, M. S. «Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe₂O₃ catalysts, TPR/TPO studies and behaviour in the water-gas shift reaction». *Appl. Catal. A*, 258 (2004), p. 241-249.
- [19] BIELLA, S.; PORTA, F.; PRATI, L.; ROSSI, M. «Surfactant-protected gold particles: new challenge for gold-on-carbon catalysts». *Catal. Lett.*, 89 (2003), p. 23-29.
- [20] ABAD, A.; CONCEPCIÓN, P.; CORMA, A.; GARCÍA, H. «A collaborative effect between gold and a support induces the selective oxidation of alcohols». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005), p. 4066-4069.
- [21] ZHAO, R.; JI, D.; LV, G.; QIAN, G.; YAN, L.; WANG, X.; SUO, J. «A highly efficient oxidation of cyclohexane over Au/ZSM-5 mo-

lecular sieve catalyst with oxygen as oxidant». *Chem. Commun.*, 2004, p. 904–905.

[22] YAP, N.; ANDRES, R. P.; DELGASS, W. N. «Reactivity and stability of Au in and on TS-1 for epoxidation of propylene with H₂ and O₂». *J. Catal.*, 226 (2004), p. 156–170.

[23] CHEN, Y.; QIU, J.; WANG, X.; XIU, J. «Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds». *J. Catal.*, 242 (2006), p. 227–230.

[24] CORMA, A.; CONCEPCIÓN, P.; SERNA, P. «A different reaction pathway for the reduction of aromatic nitro compounds on gold catalysts». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007), p. 7266–7269.

[25] LONDON, P.; COLLIER, P. J.; CARLEY, A. F.; CHADWICK, D.; PAPPWORTH, A. J.; BURROWS, A.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. «Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using Pd and

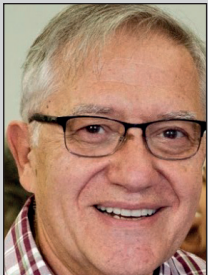
Au catalysts». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003), p. 1917–1923.

[26] LIU, J. «Catalysis by supported single metal atoms». *ACS Catal.*, 7 (2017), p. 34–59.

[27] QIAO, B.; LIANG, J. X.; WANG, A.; XU, C. Q.; LI, J.; ZHANG, T.; LIU, J. J. «Ultrastable single-atom gold catalysts with strong covalent metal-support interaction (CMSI)». *Nano Res.*, 8 (2015), p. 2913–2924.

[28] QIAO, B.; LIU, J.; WANG, Y. G.; LIN, Q.; LIU, X.; WANG, A.; LI, J.; ZHANG, T.; LIU, J. «Highly efficient catalysis of preferential oxidation of CO in H₂-rich stream by gold single-atom catalysts». *ACS Catal.*, 5 (2015), p. 6249–6254.

[29] MIURA, H.; ENDO, K.; OGAWA, R.; SHISHIDO, T. «Supported palladium-gold alloy catalysts for efficient and selective hydrosilylation under mild conditions with isolated single palladium atoms in alloy nanoparticles as the main active site». *ACS Catal.*, 7 (2017), p. 1543–1553.



O. Rossell



I. Angurell

Oriol Rossell, doctor en química (1974) per la Universitat de Barcelona i catedràtic (1991) de la mateixa universitat, actualment jubilat, fou el primer editor de la REVISTA DE LA SOCIETAT CATALANA DE QUÍMICA (2000). Ha treballat en diferents camps de recerca, com ara la química organometàlica, els clústers metàl·lics, els dendrímers i, més recentment, la catàlisi. Ha publicat més d'un centenar d'articles en revistes internacionals i ha dirigit un bon nombre de tesis doctorals.

Inmaculada Angurell és doctora en química (2006) per la Universitat de Barcelona (UB). Després d'una etapa postdoctoral a l'Imperial College London, el 2008 es va reincorporar al Departament de Química Inorgànica i Orgànica de la UB, on actualment és professora agregada. La seva recerca se centra en la síntesi de nanopartícules metàl·liques funcionalitzades per a aplicacions catalítiques i amb propietats luminescents.