



# Síntesi i caracterització de nanopartícules mono- i bimetàl·liques per aplicacions catalítiques

Raquel Nafria Soler

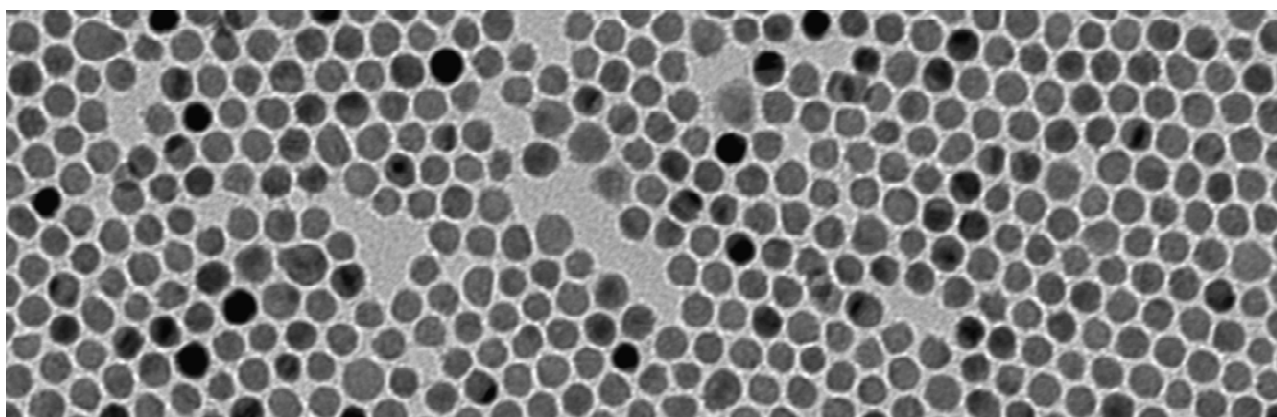
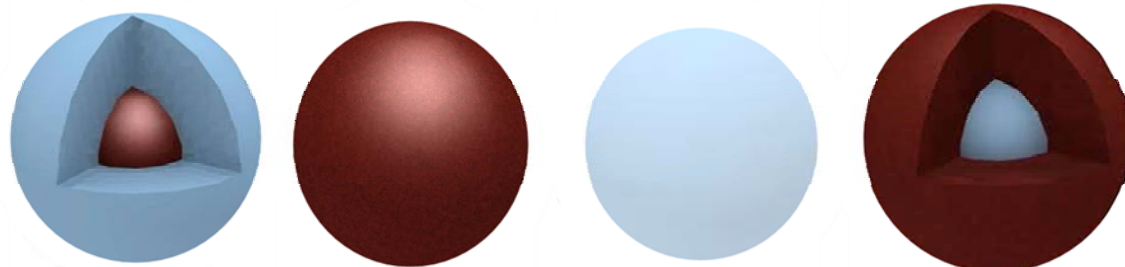
**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

# Síntesi i caracterització de nanopartícules mono- i bimetàl·liques per aplicacions catalítiques

Raquel Nafria Soler







Facultat de Química

Departament de Química Inorgànica

Programa de Doctorat: Química Inorgànica Molecular

**SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES  
MONO- I BIMETÀL·LIQUES PER APLICACIONS  
CATALÍTIQUES**

**Raquel Nafria Soler**

Director: Dr. Andreu Cabot Codina, Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC).



Andreu Cabot Codina, investigador ICREA de l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC).

CERTIFICA: que el treball titulat *Síntesi i caracterització de nanopartícules mono- i bimetal·liques per aplicacions catalítiques* que presenta la Sra. Raquel Nafria Soler per optar al grau de Doctor per la Universitat de Barcelona, ha estat realitzat sota la seva direcció al departament d'Advanced Materials for Energy de l'IREC.

Barcelona, setembre de 2014

Dr. Andreu Cabot Codina



Pilar Ramírez de la Piscina, Catedràtica del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA: que ha estat la tutora responsable dels estudis de Doctorat realitzats dins del programa de Doctorat de Química Inorgànica Molecular per la Raquel Nafria Soler.

Barcelona, setembre de 2014

Dra. Pilar Ramírez de la Piscina





# Prefaci

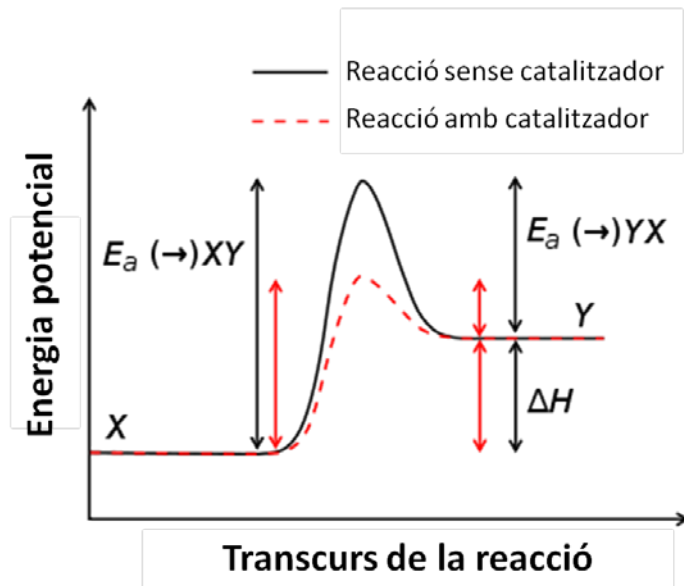
---

El treball desenvolupat durant aquesta tesi involucra diferents àrees de recerca, que inclouen la preparació de nanomaterials, caracterització química i estructural i estudi del comportament catalític. Per tal d'agrupar aquests continguts la tesi ha estat dividida en quatre capítols: el primer capítol és una introducció general sobre catàlisi, nanopartícules col·loïdals per a catàlisi i síntesi col·loïdals. En el segon capítol es detallen les tècniques de caracterització utilitzades en aquest treball. En el tercer capítol, es descriu la preparació de materials catalítics formats per nanopartícules metàl·liques encapsulades en una matriu porosa crescuda al seu voltant. En el capítol quatre s'estudia un nanocatalitzador bimetàl·lic per exemplificar el potencial de les tècniques de síntesi descrites i obtenir informació del comportament catalític en funció de les propietats del material. Amb aquest objectiu s'estudia la sinergia entre els diferents components d'un sistema bimetàl·lic a partir de mostres amb nanopartícules metàl·liques distribuïdes de diferent manera. A l'inici dels capítols en què es descriuen els resultats s'ha inclòs una breu introducció de l'interès del material, del mètode de preparació utilitzat i de la reacció específica estudiada. S'ha optat per incloure aquestes parts introductoris en cada capítol enlloc d'allargar la introducció i facilitar la lectura global del treball. Amb aquesta mateixa idea, s'han inclòs les referències de cada capítol al final d'aquest en comptes de recollir-les totes al final del document. Per últim, en cadascun dels capítols experimentals s'han inclòs les conclusions obtingudes en cas, així com unes conclusions globals al final de la memòria.



1. Introducció .....	3
1.1. Catàlisi .....	3
1.2. Nanopartícules col·loïdals .....	8
1.3. Síntesi col·loïdal.....	9
1.4. Preparació de catalitzadors formats per nanopartícules col·loïdals .....	20
1.5. Objectius .....	23
Bibliografia .....	24
2. Tècniques de caracterització .....	29
2.1. Sistemes de reacció i anàlisi .....	37
Bibliografia .....	40
3. Estudi de nanocatalitzadors per encapsulament .....	41
3.1. Catalitzadors formats per nanopartícules en òxids metàl·lics.....	41
3.2 Preparació de catalitzadors Au@TiO <sub>2</sub> . .....	42
3.3. Caracterització química i estructural dels catalitzadors .....	46
3.4. Catalitzadors d'or per a la reacció d'oxidació de CO i WGS.....	61
3.5. Reactivitat i comportament catalític.....	69
3.6. Conclusions .....	76
Bibliografia .....	77
4. Estudi de nanocatalitzadors bimetàl·lics .....	83
4.1. Síntesi de nanopartícules de Co,Cu i Co@Cu .....	83
4.2. Caracterització química i estructural de les nanopartícules .....	99
4.3. Preparació de catalitzadors Co@Cu-SiO <sub>2</sub> .....	102

4.4. Caracterització química i estructural dels catalitzadors .....	105
4.5. Condicions i catalitzadors per a la hidrogenació catalítica de CO <sub>2</sub> .....	126
4.6. Reactivitat i comportament catalític.....	138
4.7. Caracterització post-reacció.....	156
4.8. Conclusions .....	159
Bibliografia .....	161
5. Conclusions .....	169



# 1.Introducció

## 1.1-Catàlisi

La catàlisi és l'augment en la velocitat d'una reacció química en què participen un o més reactius i en presència d'una substància addicional, que s'anomena catalitzador. A diferència dels reactius, el catalitzador no es consumeix en la reacció, per tant no apareix en l'estequiometria. En presència del catalitzador l'energia que es requereix per arribar a l'estat de transició és menor que en la seva absència, tot i que no varia la diferència d'energia entre reactius i productes.

El 1836 Berzelius va ser el primer científic que va introduir el concepte de catalitzador, quan va observar com en diferents experiments les velocitats de reacció augmentaven en afegir traces de determinades substàncies. Etimològicament la paraula catàlisi prové de la fusió de 2 mots grecs, el prefix *cata-* significa avall i la terminació *-lysein* vol dir dividir. Berzelius probablement va usar el mot catàlisi per tal de referir-se a aquella substància que provoca la ruptura de les forces que inhibeixen la formació de les molècules.<sup>[1]</sup>

La catàlisi és bàsicament un fenomen químic i la capacitat d'una substància a actuar com a catalitzador depèn de la seva naturalesa. Dins de la catàlisi existeixen dues categories diferents: quan el catalitzador és de la mateixa fase que els reactius es parla de catàlisi homogènia, en canvi, quan el catalitzador és d'una fase diferent que els reactius aleshores es parla de catàlisi

## Introducció

heterogènia. La catàlisi heterogènia té lloc en la superfície del catalitzador, per tant les seves propietats específiques en superfície en determinaran la reactivitat. <sup>[1]</sup>

La majoria dels catalitzadors que s'usen en l'actualitat en la indústria química són catalitzadors heterogenis de naturalesa inorgànica. La història dels catalitzadors metàl·lics comença a principis del segle XX amb metalls de la primera sèrie de transició: ferro per la producció d'amoníac, níquel per la hidrogenació d'àcids grassos, cobalt per la benzina i coure per la síntesi del metanol, com es mostra en la figura 1.1. <sup>[2]</sup> La catàlisi va experimentar un gran creixement durant aquest segle i avui en dia es pot dir que està present en molts aspectes de la nostra vida, ja que s'estima que el 90% dels productes químics produïts comercialment involucren catalitzadors en alguna etapa del seu procés de fabricació. Així, per exemple, els catalitzadors s'utilitzen en el processat d'aliments, en la producció de medicaments, en el refinament del petroli, en la fabricació de plàstics i fibres sintètiques, entre una àmplia varietat de productes químics. El mercat mundial de la catàlisi està valorat al voltant del 10.000 milions de dòlars i la indústria catalítica representa una quarta part del producte interior brut del món en els països industrialitzats. <sup>[3]</sup> L'ús de catalitzadors també està relacionat amb la implantació de noves tecnologies per a la conversió de l'energia o per a la protecció del medi ambient: els estudis en aquesta direcció busquen materials que millorin l'activitat i la selectivitat catalítica i que, paral·lelament, generin menys subproductes i contaminants.

Metalls catalítics: 3d → 4d → 5d

	VIII			IX
	8	9	10	11
3d	<b>Fe</b> NH <sub>3</sub>	<b>Co</b> Gasolina	<b>Ni</b> Greixos	<b>Cu</b> CH <sub>3</sub> OH
4d	<b>Ru</b> Química fina	<b>Rh</b> Química fina	<b>Pd</b> Química fina	<b>Ag</b> Epoxidació etilè
5d	<b>Os</b> Tòxic	<b>Ir</b> Química fina	<b>Pd</b> Química fina	<b>Au</b>

Exclòs
Menor
Major
Frontera

Figura 1.1. Elements per catalitzadors metàl·lics.

## Introducció

Tal com s'ha comentat prèviament, la naturalesa química d'un material és la que determina si pot ser un potencial catalitzador, sent les seves propietats les que condicionen la seva eficàcia i aplicació per a un procés concret.<sup>[1]</sup> Així doncs, l'activitat, la selectivitat i l'estabilitat són els paràmetres més importants per a un catalitzador:

- L'activitat catalítica és una mesura de la capacitat del catalitzador de transformar un reactiu en un producte en funció del temps. Si l'activitat s'expressa en funció de l'àrea de fase activa, aleshores s'està calculant l'activitat catalítica normalitzada (*turnover number*).
- La selectivitat catalítica és la capacitat de formació d'un producte respecte d'altres, que també són factibles cinèticament i termodinàmicament. Avui en dia, ser capaços de preparar catalitzadors que afavoreixin reaccions altament selectives és la base de la química verda, per tal de tenir processos nets i sense productes secundaris. Per a qualsevol reacció química la capacitat de formació d'un producte determinat respecte d'un altre ve marcat per les diferències energètiques entre l'estat inicial i final i per la barrera o barreres de potencial entre les diferents espècies. Paral·lelament, l'alçada d'aquestes barreres depenen del mecanisme de formació dels productes. A més, no es pot oblidar que l'alçada relativa de les barreres d'activació també és funció del tipus de reacció (reactius i productes) i de les condicions de la mateixa (temperatura, pressió, temps de reacció, etc.), així com de l'estructura atòmica i de les propietats químiques i electròniques de la superfície del catalitzador. Totes aquestes variables poden afectar la selectivitat d'una reacció amb diferents etapes, degut a que poden alterar els intermedis de reacció i les mobilitats en superfície.<sup>[4]</sup>
- L'estabilitat d'un catalitzador s'avalua mitjançant reaccions a conversions intermèdies i a temps llargs, de manera que s'estudien els efectes que promouen la desactivació.

Els factors a nivell molecular que influeixen en l'activitat, la selectivitat d'un catalitzador són:<sup>[4]</sup>

### a) Estructura superficial

Degut a que la catàlisi heterogènia és un fenomen superficial, poder controlar la superfície del catalitzador resulta fonamental per a la comprensió dels processos que hi tenen lloc.

M.Boudart el 1969 en el seu llibre "Catalysis by Supported Metals" va introduir la classificació de reaccions sensibles a l'estructura dins de la catàlisi heterogènia.<sup>[5]</sup> Aquesta classificació va ser el



## Introducció

resultat d'observar diferents activitats específiques o *turnover* en funció de l'estructura superficial de catalitzadors de metalls de transició.

La sensibilitat a l'estructura de les reaccions químiques s'origina a partir de la disponibilitat de centres a la superfície, amb una geometria especial i ve determinada per l'estructura cristal·lina del material i la grandària de la partícula. És a dir, ve determinada per un acoblament geomètric. Aquesta teoria va ser desenvolupada per Kobosev i Poltorak<sup>[5]</sup> i la seva validesa ha sigut confirmada en diferents estudis superficials en monocristalls de geometria específica. Tot i que cal tenir en compte que les condicions que es requereixen per dur a terme aquests estudis són allunyats dels sistemes catalítics reals.<sup>[3]</sup>

La majoria de reaccions sensibles a l'estructura es podrien emmarcar dins dels següents tipus:

- 1) Hidrogenació-deshidrogenació<sup>[6,7]</sup>
- 2) Formació i ruptura d'enllaços C-C<sup>[8]</sup>
- 3) Oxidació<sup>[9-11]</sup>

### b) Composició superficial

Es tracta d'un dels factors més important en catàlisi heterogènia, ja que determina el nombre i tipus de centre presents. També cal considerar que la composició superficial es pot veure modificada per les condicions de reacció, per exemple es pot produir segregació d'una fase en superfície.

### c) Estat d'oxidació

Un altre dels factors a considerar és l'estat d'oxidació dels centres actius, s'ha comprovat una dependència entre l'estat d'oxidació amb la mida de diferents agrupacions d'àtoms, que donen un comportament químic diferent. Controlant la relació de la mida amb l'estat d'oxidació es poden obtenir selectivitats, i activitats molt diferents i dirigides.

## Introducció

### d) Efectes del suport

Des dels estudis de Schwab i Koller en els anys 50, molts científics han descrit la interfície metall-suport com un centre catalíticament actiu. Aquest materials han desenvolupat una nova família de catalitzadors coneguts com SMSI (*strong metal support interaction*), en el que l'activitat depèn de la interfície metall-òxid. Aquests materials estan formats per metalls com Fe, Ni, Rh, Pt, Pd i Ir suportats en determinats òxids ( $\text{TiO}_x$ ,  $\text{TaO}_x$ ,  $\text{CeO}_x$  i  $\text{NbO}_x$ ).

La interacció entre el suport i el metall és degut a factors geomètrics i electrònics. Els efectes geomètrics es basen en una variació de l'àrea superficial del metall durant l'etapa de reducció. Els efectes electrònics impliquen una transferència de càrrega entre el metall i l'òxid. En resum els efectes del suport en les propietats catalítiques de les partícules metàl·liques es pot considerar en termes de:

- 1) Transferència càrrega des de o cap a les partícules metàl·liques
- 2) Formació d'un centre actiu bifuncional, o bé encapsulat o decorat.
- 3) Canvis morfològics de la partícula induïts pel suport.
- 4) Formació de nous centres específics en l'interfície metall-suport
- 5) Migració d'espècies des del suport cap al metall
- 6) Formació de nous compostos de metall i suport a la interfície.

Tots aquests factors estan relacionats amb la natura del suport i la interacció metall- suport.

### e) Reestructuració superficial per adsorció

L'adsorció de gasós en superfícies sòlides i en cavitats poroses és un fenomen complex que implica interaccions de massa i energia, i en alguns casos fins i tot canvis de fase. A vegades mitjançant l'adsorció de gasos com  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  o  $\text{CO}$ , a diferents condicions de pressió i temperatura produeix un canvi en l'estructura superficial del sòlid, el qual pot ser reversible en determinades condicions. Per tant alhora d'estudiar i comprendre el comportament catalític d'un material, cal considerar els efectes en la reestructuració superficial conseqüència de l'atmosfera de reacció.

### f) Intermedis de reacció

La formació d'intermedis de reacció, en una reacció per etapes, també pot modificar la superfície del catalitzador. Per tant cal tenir en compte que l'activitat i la selectivitat catalítica està fortament

relacionada amb la naturalesa de la interacció entre les molècules i els seus centres metàl·lics i amb la seva evolució en la reacció.

### **1.2- Nanopartícules col·loïdals**

La majoria dels catalitzadors industrials estan produïts mitjançant la impregnació de sals metàl·liques en un suport, i això fa que estiguin formats per petites nanopartícules amb una àmplia dispersió de mida i forma. Aquest fet fa molt difícil correlacionar els centres actius amb el seu comportament catalític i provoca que els catalitzadors industrials no siguin vàlids per a realitzar estudis fonamentals. Per aquests estudis cal un millor control de les propietats del catalitzador, com ara de la mida, geometria, fase i composició de les nanopartícules.<sup>[12,13]</sup> Recentment han aparegut diferents mètodes de síntesi en solució, com la síntesi col·loïdal, que han demostrat una gran capacitat en el control d'aquestes propietats en les nanopartícules.<sup>[14-20]</sup> Per tant, la preparació de partícules metàl·liques mitjançant aquesta ruta de síntesi es planteja com una clara alternativa als mètodes de partícules convencionals, ja que permeten una millor comprensió del catalitzador a nivell molecular.<sup>[4,13]</sup>

Les nanopartícules col·loïdals (NPs) són partícules inorgàniques de mida nanomètrica, sintetitzades en solució i estabilitzades amb surfactants a la seva superfície. Una nanopartícula està formada per centenars o milers d'àtoms, en un rang de grandària que va des d'1 a 100 nm. En aquest rang, els materials tenen una sèrie de propietats directament relacionades amb la seva elevada relació superfície- volum, mida, i el possible confinament quàntic.<sup>[21]</sup> Les propietats estan fortament relacionades amb les seves característiques intrínseques i poden ser modulades a través de la seva mida, forma o composició. Arribar a controlar les propietats de les nanopartícules és primordial pel progrés en estudis fonamentals i aplicacions tecnològiques. Si a això li sumem la facilitat en la preparativa aleshores això fa de les nanopartícules col·loïdals uns materials molt interessants i útils per a diferents aplicacions com poden ser: catàlisi,<sup>[22]</sup> cel·les solars,<sup>[23]</sup> materials termoelèctrics,<sup>[24]</sup> fotodetectors<sup>[25]</sup> i materials magnètics.<sup>[26]</sup> A la figura 1.2 es mostren algunes de les nanopartícules sintetitzades durant aquesta tesi mitjançant síntesi col·loïdal.

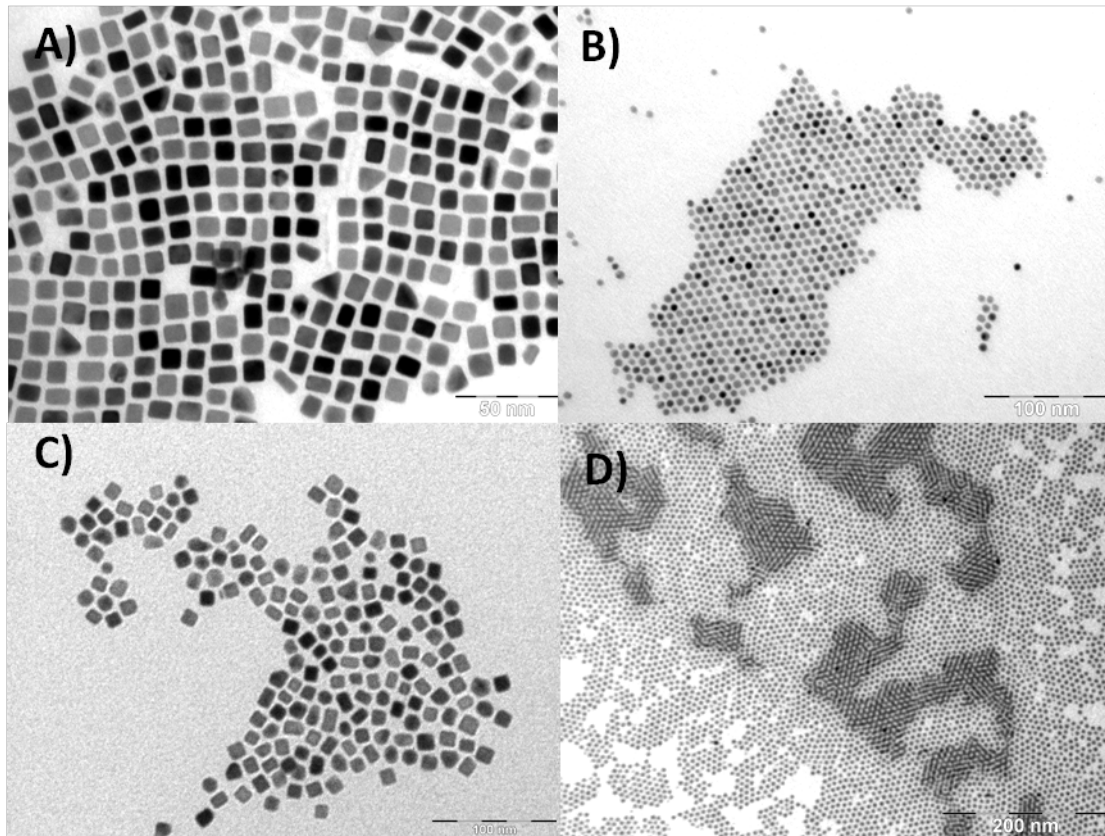


Figura 1.2. Micrografies TEM de partícules preparades mitjançant síntesi col·loïdal, A) Pt, B) Au, C) Pt<sub>3</sub>Ni i D) Pd.

### 1.3-Síntesi col·loïdal

En general per a la preparativa de nanopartícules mitjançant la síntesi col·loïdal són necessaris tres components: precursors per la formació de les partícules, tensioactius o surfactants, que són els directors de la mida i forma de la partícula i un solvent, que proporciona el medi de reacció, tot i que a vegades pot actuar com a surfactant. Tots aquests components durant l'etapa inicial es transformen en una espècie activa atòmica/molecular anomenada monòmer, posteriorment aquests monòmers enucleen i creixen sota el control estèric dels surfactants. A la figura 1.3 es mostra un sistema de reacció i el concepte de la formació de nanopartícules.

## Introducció

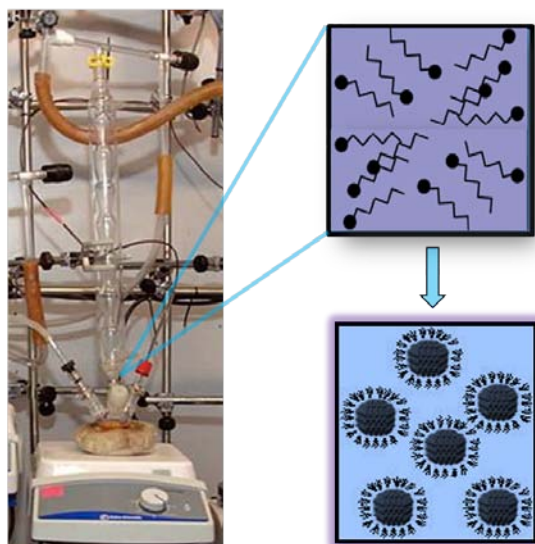


Figura 1.3. Esquema d'un sistema per a la síntesi de nanopartícules col·loïdals.

Dins de la catàlisi, els nanocatalitzadors, normalment estan formats per nanopartícules metàl·liques monodisperses en un rang de mida entre 1-10 nm. En general es descriuen com a nanopartícules monodisperses, quan la mida de la partícula es desvia menys del 15% del valor mitjà. Quan la desviació estàndard és aproximadament del 20% es parla d'una distribució estreta de grandàries.<sup>[32]</sup>

En la síntesi col·loïdal existeixen diferents mètodes per a la preparativa de nanopartícules, principalment aquests mètodes es basen en la descomposició tèrmica, reducció-oxidació, precipitació i mètodes sol-gel.<sup>[5]</sup>

El mètode més usat per a la preparació de nanopartícules metàl·liques és la descomposició tèrmica dels precursors, aquesta via de síntesi s'usa principalment per a la formació de nanopartícules petites, esfèriques i monodisperses, amb una distribució de mida al voltant del 5% ( $\sigma \leq 5\%$ ). En aquest mètode es solen utilitzar precursors organometàl·lics zero valents, els quals s'injecten en solvents amb punts d'ebullició elevats en atmosfera inert, ja que molts són tòxics i/o pirofòrics.<sup>[33]</sup> Normalment els solvents s'escalfen a la temperatura de descomposició dels precursors organometàl·lics (120-300 °C), però a vegades aquesta temperatura ve modulada en funció de la grandària de les nanopartícules que es desitgi obtenir.

Una altra possibilitat per a la formació de nanopartícules metàl·liques és utilitzar precursors iònics i agents reductors. En aquest cas, es pot controlar el creixement de les nanopartícules mitjançant

## Introducció

agents de reducció suaus, com per exemple amines o alcanodiols. Agents reductors més forts com el bor hidrur de sodi, el trietilborhidrur de liti, són necessaris quan es requereixen processos de nucleació ràpids o quan s'utilitzen precursors metàl·lics amb potencials de reducció molt negatius. Aquest mètode permet la formació de nanopartícules en medis aquosos des de temperatura ambient fins a temperatures elevades.

Tal i com s'ha explicat prèviament, els surfactants controlen el creixement de la nanopartícula i estableixen les solucions col·loïdals per evitar-ne l'agregació i la precipitació. Aquests tensioactius s'uneixen a la partícula a través del seu grup funcional i, són solubles i estables en solució gràcies a la seva cadena apolar en un solvent orgànic. Com a surfactants es poden utilitzar des de compostos orgànics, polímers o sals iòniques: la força de la interacció entre el grup funcional i la partícula marcarà la grandària i forma de la nanopartícula, per exemple si s'escullen lligands multidentats com els àcids carboxílics, amines, tiols, fosfines, òxids de fosfines, sals d'amoni o carboxilats com a surfactants, aleshores s'incrementa la superfície d'interacció lligand-partícula. Per últim l'ús de compostos iònics com a tensioactius estableix les nanopartícules a través d'una interacció electrostàtica. Si es tracta d'una interacció dèbil, aquesta permetrà que tinguin lloc processos d'adsorció-desorció dinàmics dels lligands que proporcionaran una major variabilitat durant l'etapa de creixement i, durant el tractament post-sintètic. L'inconvenient dels lligands iònics és que són molt més susceptibles a les variacions del medi de reacció, com per exemple a un canvi en la força iònica.

### **1.3.1-Mecanismes de formació**

Comprendre els mecanismes de formació de les nanopartícules és un punt clau per entendre, millorar i desenvolupar noves rutes de síntesi, la descripció del mecanisme de formació no és trivial, però es pot dividir fonamentalment en dues fases: nucleació i creixement.

Dins de la fase de nucleació es poden descriure dos tipus de processos: nucleació homogènia i heterogènia. En la nucleació homogènia les llavors es formen *in-situ* en solució, mentre que en la nucleació heterogènia s'afegeixen nanopartícules petites com a llavors a la solució de reactius, de manera que l'etapa de nucleació també es troba físicament separada de l'etapa de creixement. En ambdós processos es separen les dues fases, nucleació i creixement, per tal d'obtenir partícules

## Introducció

monodisperses, d'aquesta manera s'indueix una sola fase de nucleació i s'evita una nucleació posterior durant la fase de creixement. El model clàssic de LaMer i Dinegar, que és el més utilitzat per explicar la nucleació homogènia i el posterior creixement. Malgrat que el model presenta algunes limitacions és una guia útil per entendre el processos que tenen lloc.<sup>[27-28]</sup> El model divideix el procés de formació en tres etapes, que es mostren en la figura 1.4: I) saturació, II) nucleació i III) creixement

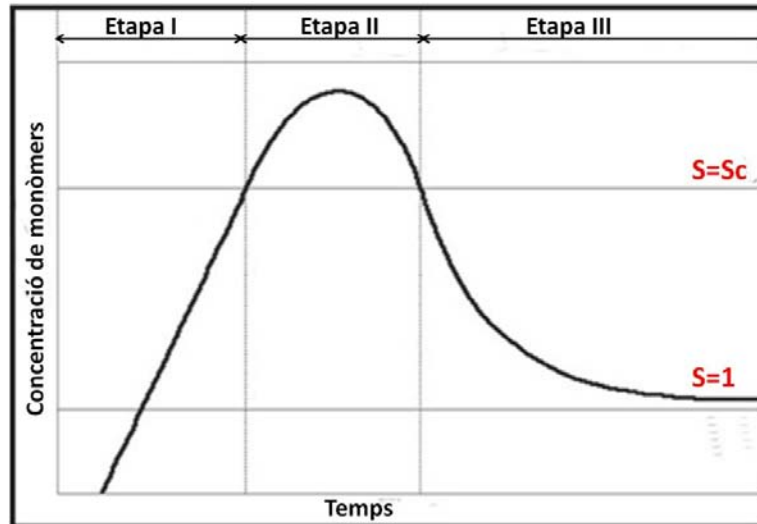


Figura 1.4. Representació de LaMer: Variació de la sobresaturació en funció del temps.<sup>[25]</sup>

Etapa 1) En l'etapa de **saturació** es formen monòmers fins que s'assoleix una concentració superior al punt crític. Inicialment es tracta d'una solució metaestable, amb partícules petites que apareixen i desapareixen de manera continuada.

Etapa 2) Seguidament comença l'etapa de **nucleació**, en què els monòmers s'organitzen espontàniament formant les nanopartícules, disminuint així la concentració dels primers en solució. Per aquest motiu es descriu un radi crític,  $r_c$ , que és el radi mínim pel qual la partícula ja no es tornarà a dissoldre. Es tracta d'una etapa quasi estacionària, en que es formen nanopartícules petites en una proporció constant.

Etapa 3) Aquesta nucleació continua fins que arriba un moment en que la concentració de monòmers cau per sota del punt de saturació crític i s'atura la nucleació de noves

## Introducció

partícules. A partir d'aquest moment la majoria dels monòmers en solució s'agreguen al voltant de les nanopartícules iniciant així l'etapa de **creixement**.

Per altra banda, per tal de tenir una distribució estreta de la mida de la partícula, és important tenir una fase de nucleació ràpida. Una tècnica de nucleació homogènia és la coneguda com *hot-injection*. En aquesta tècnica, els precursors s'injecten ràpidament en una solució a temperatura, de manera que en el moment de la injecció es produeix un augment de la concentració de monòmers a la solució, la qual és necessària per induir la nucleació. Simultàniament, es produeix una disminució de la temperatura de la solució. La figura 1.5 és una representació d'aquest fenomen, de la concentració i el perfil de temperatures que hi tenen lloc.

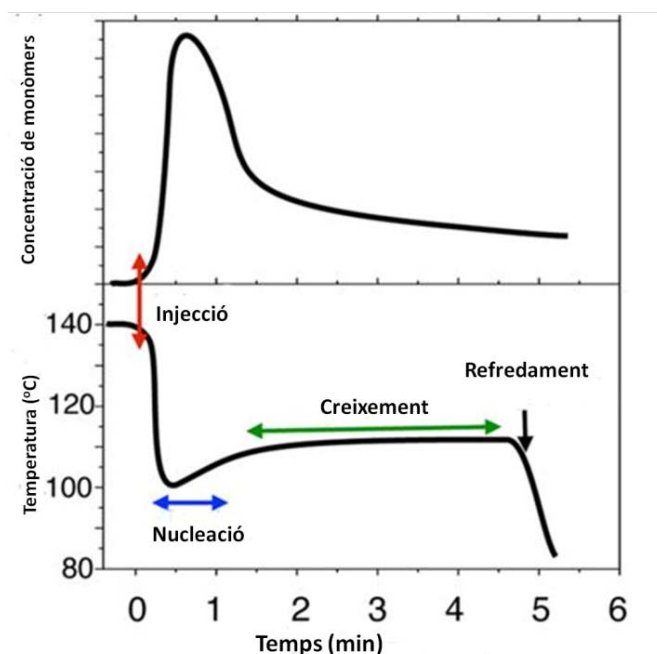


Figura 1.5. Perfil de temperatures i concentració durant l'etapa de nucleació i creixement. [28]

Una alternativa és la tècnica coneguda com a *heating-up*. En aquesta tècnica es fa la solució de precursors a temperatura ambient, seguidament a l'escalfar la solució la reactivitat dels monòmers augmenta fins que el punt de saturació crítica moment en que té lloc la nucleació. Aquesta tècnica de nucleació homogènia produeix una distribució de mides de nanopartícules més ampla que la tècnica *heating-up*. Una de les avantatges del mètode *heating-up* respecte als *hot-injection* és que en el primer cas es solen utilitzar precursors estables a temperatura ambient, i per tant es tracta de síntesi més fàcilment escalables.



## Introducció

L'etapa de creixement pot estar controlada per la difusió de monòmers a la superfície de la nanopartícula o per la reacció de monòmers en la superfície de la nanopartícula. En aquesta etapa es descriuen dos règims de creixement en funció de la concentració de monòmers: *size-focusing* i *size-defocusing*. A la figura 1.6 es representa el grau de creixement en funció del radi de la partícula.

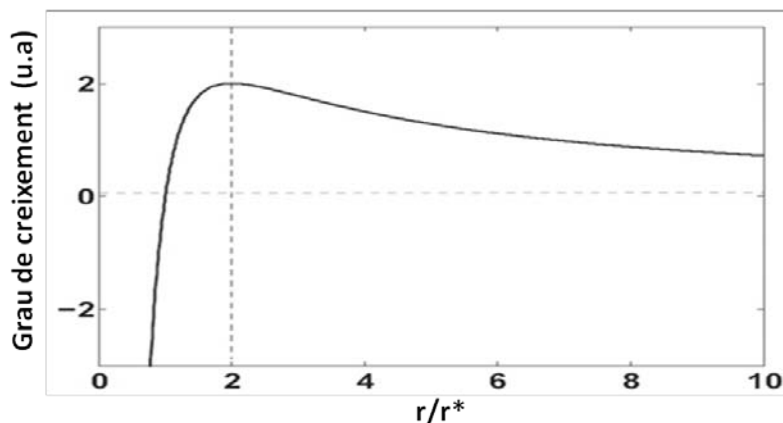


Figura 1.6. Grau de creixement en funció del radi de la nanopartícula.<sup>[14]</sup>

Aquests dos règims estan regits per l'equació Gibbs-Thompson, en que la solubilitat de la partícula és funció de la seva mida i està relacionada amb la seva solubilitat en *bulk* :

$$S_r = S_b \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \quad (\text{eq. 1})$$

on  $S_r$  i  $S_b$  són la solubilitat de la nanopartícula i del material en *bulk* respectivament,  $\sigma$  és l'energia superficial específica;  $V_m$  és el volum molar del material,  $r$  és el radi de la partícula,  $R$  constant dels gasos i  $T$  la temperatura. Quan el factor exponencial  $\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \leq 1$  i el gruix de difusió és considera infinit, el creixement de la partícula, es pot expressar com:

$$\frac{dr}{dt} = K \left(\frac{1}{r}\right) \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r}\right) \quad (\text{eq. 2})$$

A on  $K$  és la constant de velocitats, i  $r^*$  és la mida crítica de la partícula.

Quan la grandària promig de la nanopartícula  $r$  és almenys dues vegades més petit que  $r^*$ , aleshores el règim de *defocussing* té lloc a través del procés anomenat com Ostwald's Ripening,, pel qual les nanopartícules més petites es dissolen mentre que les més grosses creixen més

## Introducció

ràpidament, creant una distribució de grandàries més àmplia. Quan el radi de la partícula és el doble de  $r^*$ , succeeix el procés contrari: *size-focusing*, és a dir les nanopartícules més petites creixen més ràpidament que les grosses produint una distribució de mides de partícules més estreta. Les condicions que donen lloc al règim és *size-focusing* o *defocusing* han sigut estudiats teòricament i experimentalment pel cas de partícules esfèriques.<sup>[29,30]</sup> A la figura 1.7 es mostra com per a una concentració de monòmers més elevada el radi crític esdevé menor, per tant si és manté una concentració de monòmers elevada en l'etapa de saturació i per sota del punt crític, aleshores no es produeix nucleació i predomina un creixement estret i homogeni.<sup>[31]</sup>

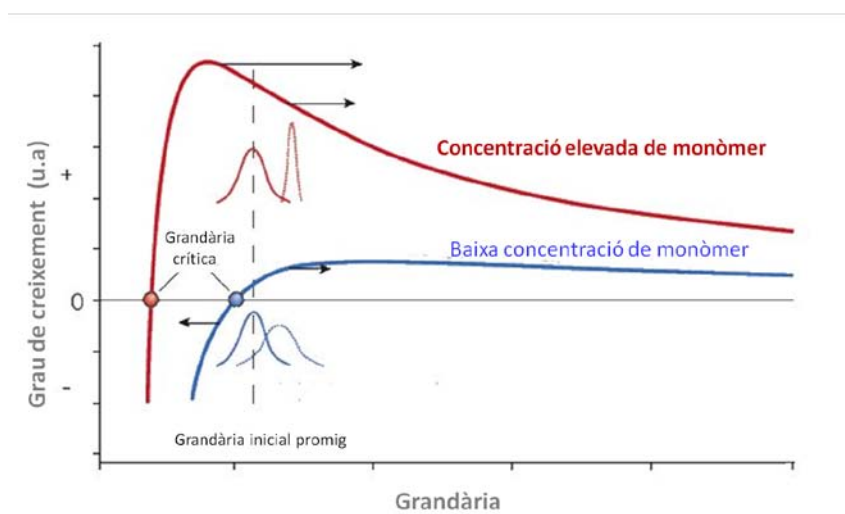


Figura 1.7. Grau de creixement en funció de la grandària de la partícula per una concentració baixa i elevada de monòmers.<sup>[31]</sup>

En un procés de nucleació heterogènia s'afegeixen llavors de nanopartícules petites a la solució de reactius, per separar físicament l'etapa de creixement. Aquestes nanopartícules petites poden alliberar part de la seva energia superficial a través de la interacció amb altres espècies. Aquesta interacció canvia les etapes posteriors de nucleació i creixement.<sup>[32]</sup> En general per un procés de nucleació heterogènia la barrera energètica és menor que per un procés de nucleació homogènia, per un mateix radi crític segons el factor  $S(\Theta)$ , factor de forma menor a la unitat, que descriu la relació de forma entre els nuclis heterogenis i els substrats. Si segons aquest factor existeixen posicions lliures per a una nucleació heterogènia els àtoms de solut enucleen i creixen heterogèniament.

## Introducció

Durant la nucleació heterogènia els factors que determinen la morfologia final de les nanoestructures són: el factor de discordança  $F$  (*lattice mismatch*) entre les llavors de creixement i les partícules ja formades, degut a que la grandària de l'àtom és diferent per a cada metall i, perquè cada metall pot tenir la seva disposició preferencial. Considerant nuclis metàl·lics del metall A en la superfície del metall B, el qual actua com a substrat proporcionant posicions de nucleació i creixement es descriu el factor  $F$  com:

$$F = \frac{a_A - a_B}{a_B} \quad (\text{eq. 3})$$

a on  $a_A$  i  $a_B$  són els paràmetres de xarxa de creixement del metalls A i B respectivament. Aquesta discordança indueix un nou factor energètic, energia de deformació ( $\gamma_{tensió}$ ), que conjuntament a l'energia de l'interfase ( $\gamma_i$ ) i l'energia superficial dels dos metalls ( $\gamma_A$  i  $\gamma_B$ ) pot determinar el mode de creixement final. Aquest quatre factors energètics es poden incloure en l'expressió global de l'energia del sistema ( $\Delta\gamma$ ):

$$\Delta\gamma = \gamma_A + \gamma_i + \gamma_{tensió} - \gamma_B \quad (\text{eq. 4})$$

En general s'observen tres modes de creixement en funció dels paràmetres energètics,<sup>[33]</sup> que es representen a la figura 1.8:

- $\Delta\gamma < 0$  durant el creixement, en aquest mode les partícules del metall A es dipositen de manera preferencial sobre el metall substrat.
- $\Delta\gamma > 0$ , en aquest cas el metall A creix en els punts d'alta energia del metall substrat i forma illes per tal de minimitzar l'increment energètic.
- Inicialment  $\Delta\gamma < 0$ , de manera que en una primera fase té lloc un creixement capa a capa. Paral·lelament l'energia de deformació augmenta linealment amb el nombre de capes del metall A dipositades, el que provoca que  $\Delta\gamma > 0$  formant illes, tal com s'ha descrit en el segon mode.

## Introducció

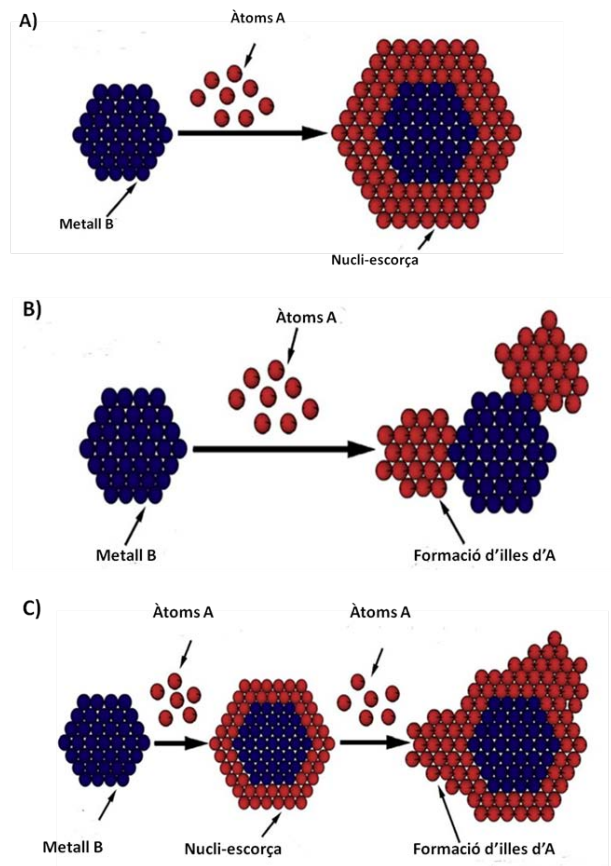


Figura 1.8. Il·lustració esquemàtica dels tres modes de creixement heterogeni: A) capa a capa, B) formació d'illes i C) mixt.<sup>[33]</sup>

Aquests tres modes de creixement heterogeni són una manera útil per a comprendre la formació de nanoestructures complexes, com poden ser estructures "core-shell", "dumbbell", o "Janus". Tot i que cal tenir en compte que els surfactants i els solvents utilitzats en cada síntesi també tenen efecte en les energies superficials, en la cinètica i en els centres preferencials per a la deposició.

### **1.3.2-Efectes de la grandària, forma, composició i estructura cristal·lina**

Tal com s'ha vist en els apartats anteriors gràcies a la síntesi col·loïdal es poden arribar a controlar l'estructura, la grandària, la forma i la composició de les nanopartícules, característiques essencials per la catàlisi. Aquest apartat recull l'efecte d'aquests paràmetres en l'activitat i selectivitat de les nanopartícules.

## Introducció

**Grandària:** La síntesi de nanopartícules de grandària variable permet modular la superfície accessible de la fase activa del catalitzador i, per tant modificar el seu comportament catalític, figura 1.9. Una estratègia per obtenir partícules de mida variada i controlada és ajustar la concentració de surfactants, de forma que, per exemple, concentracions elevades de surfactants tendeixen a formar partícules petites mentre que solucions diluïdes de surfactants generen partícules més voluminoses. Una altra possible estratègia per controlar la mida de les partícules és regular les velocitats relatives de les etapes de nucleació i creixement: velocitats ràpides donen lloc a nanopartícules petites.

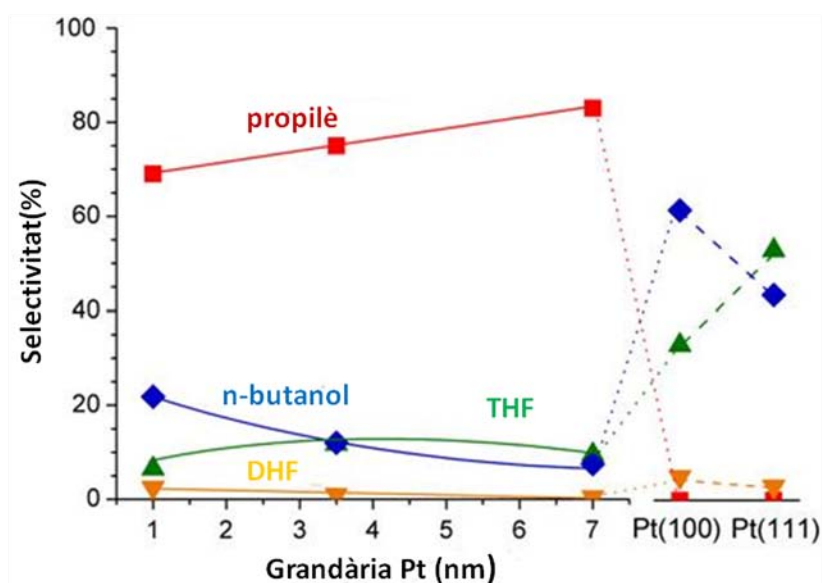


Figura 1.9. Dependència de la selectivitat en funció de la grandària de la nanopartícula i l'orientació del monocristall a 120 °C.<sup>[6]</sup>

**Forma:** La forma afecta a la superfície disponible, l'accessibilitat dels centres actius i la reactivitat del catalitzador, com mostra la figura 1.10. Una estratègia per sintetitzar nanopartícules de formes variades és modificar temps de reacció, temperatura, precursors i surfactants. Per sintetitzar nanopartícules amb estructures cúbiques, tetraèdriques o octaèdriques, una opció és emprar agents de superfície conjuntament amb els agents tensioactius al llarg i en la direcció desitjada. També es coneixen diferents agents directors de la superfície, per exemple metalls alcalins, halurs de sals orgàniques,<sup>[34,35]</sup> cristalls de metalls de transició,<sup>[34,35]</sup> cations i complexes, per exemple de  $Ag^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^+$ ,  $W(CO)_6$ .<sup>[19,34-39]</sup> Es pensa que els metalls secundaris addicionats s'adsorbeix en

## Introducció

determinades cares, que dirigeixen el creixement preferencial, encara que aquest mecanisme no està del tot establert.

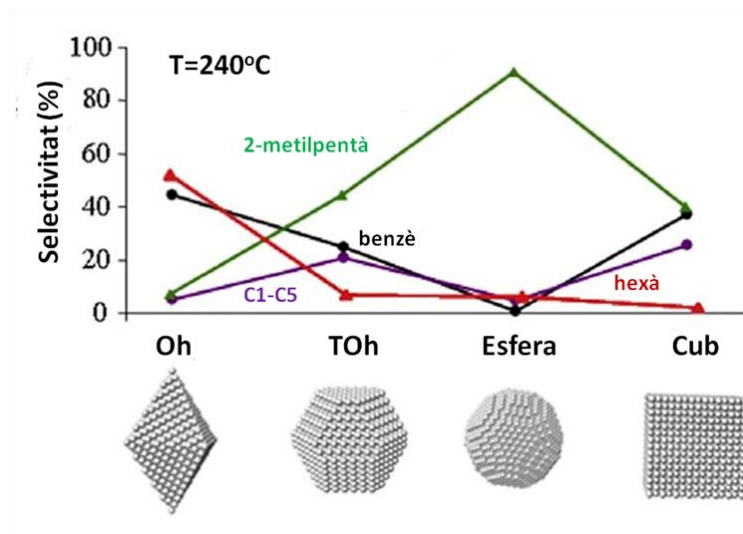


Figura 1.10. Selectivitat de productes per a la hidrogenació de metilciclopentà en funció de la forma de partícules de Pt.

**Estructura cristal·lina:** L'estructura interna d'una nanopartícula i l'empaquetament de les espècies que la formen té un efecte directe en la forma d'aquesta. S'ha observat que, en general, les espècies que presenten empaquetaments compactes tendeixen a formar estructures regulars (com ara nanopartícules tetraèdriques, octaèdriques o esfèriques) mentre que aquelles que presenten truncaments o fractures donen lloc a estructures superficials més complexes, com són el cas de les nanopartícules polièdriques.

**Composició:** Com s'ha explicat anteriorment, la composició superficial, determina el nombre i tipus de centres presents. Aquest paràmetre pot variar en funció de les condicions de reacció i del tipus i concentració dels precursors utilitzats.

El control en la composició i l'estructura permet dissenyar nanopartícules bi i multimetàl·liques amb diferents arquitectures i estudiar el seu efecte a nivell nanomètric. L'addició d'un segon metall, no només és capaç de modificar l'estructura geomètrica i la superfície electrònica, sinó que també té la capacitat de crear centres actius addicionals que poden tenir una activitat bifuncional i/o sinèrgica.

## Introducció

A la figura 1.11 es presenten diferents arquitectures de nanopartícules bimetàl·liques: aliatges, dímers i *core-shell*.<sup>[5]</sup>

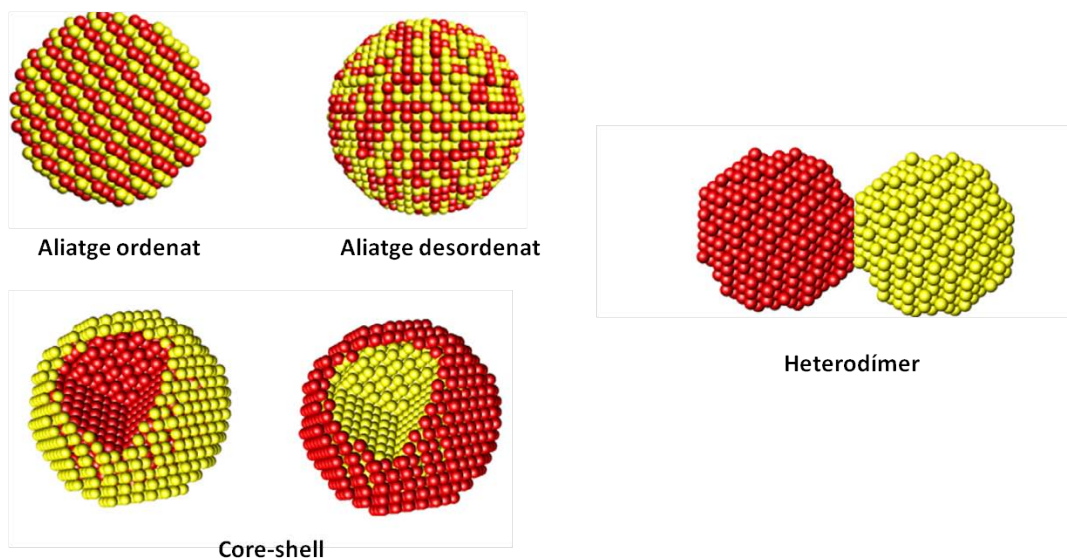


Figura 1.11. Possibles arquitectures de nanopartícules bimetàl·liques.<sup>[5]</sup>

### **1.4-Preparació de catalitzadors formats per nanopartícules col·loïdals.**

Els catalitzadors industrials estan usualment formats per partícules dipositades en òxids o carbons amb elevada àrea superficial. Aquest suports tenen la funció de prevenir l'agregació de les nanopartícules sota condicions de reacció (normalment temperatures i pressions elevades) i assegurar-ne la seva estabilitat. A més d'optimitzar-ne la seva relació superfície-volum, afavorir les interaccions metall-suport i l'activitat per centre metàl·lic. Per aquest motiu els materials mesoporosos, degut a les seves elevades àrees, una estructura de porus ordenada i un elevat volum de porus, són els materials més utilitzats com a suports per a la preparació de catalitzadors heterogenis. Dins dels materials porosos podem definir 2 tipus de materials en funció de la grandària de porus: els materials microporosos, que tenen un diàmetre de porus menor de 2 nm i, els materials mesoporosos, que tenen un diàmetre de porus entre 2 i 50 nm.

Per a la preparació de catalitzadors a nivell industrial s'acostumen a utilitzar dos mètodes de deposició: intercanvi iònic i humitat incipient. En el mètode de la humitat incipient els precursors s'incorporen al suport per precipitació o cristal·lització, a partir d'una solució d'una sal metàl·lica, que s'evapora fins a sequedat. Si el volum de la solució que s'afegeix, és igual al volum de porus del

## Introducció

suport es parla d'impregnació per humitat incipient. Aquest mètode permet obtenir nanopartícules a gran escala utilitzant la capil·laritat dels precursors metàl·lics en solució. En el cas de la preparativa mitjançant l'intercanvi iònic les interaccions electrostàtiques entre el precursor metàl·lic i el suport permeten obtenir catalitzadors amb una dispersió elevada de nanopartícules. Tot i això, ambdós mètodes presenten una àmplia distribució en la mida de les nanopartícules degut a la dificultat en el control de la temperatura durant les etapes de nucleació, creixement i reducció en els suports.

Per tal d'optimitzar aquests inconvenients, l'aparició en els darrers anys de nous mètodes per a la síntesi de nanopartícules, ha portat a desenvolupar nous mètodes per a la preparació de catalitzadors heterogenis. Aquests mètodes es basen en la formació prèvia de les nanopartícules, fet que permet obtenir nanopartícules amb propietats controlades, a més de minimitzar la formació d'adatoms (àtoms adsorbits a la superfície que no pertanyen a l'estructura cristal·lina).<sup>[36]</sup> Posteriorment per tal d'incorporar les nanopartícules metàl·liques o aliatges en els porus dels materials mesoporosos es descriuen dos mètodes diferenciats:

- inclusió capil·lar: les nanopartícules en solució s'introdueixen en els porus de l'estructura mesoporosa mitjançant agitació. Aquest procés d'agitació dona lloc a una distribució homogènia de les nanopartícules a través dels seus porus. És necessari escollir una matriu amb la grandària de porus adequada pel bon confinament de les nanopartícules.<sup>[40]</sup>
- encapsulament: El suport mesoporós es fa créixer *in-situ* sobre les partícules prèviament sintetitzades mitjançant un procés sòl-gel, de manera que durant el creixement del suport les partícules s'encapsulen dins de la matriu. Amb aquesta tècnica també s'obtenen bones dispersions de les nanopartícules en el suport.<sup>[41,42]</sup>

A la figura 1.12 es mostra una representació esquemàtica dels mètodes descrits per a la preparació de catalitzadors heterogenis formats per nanopartícules col·loïdals.



## Introducció

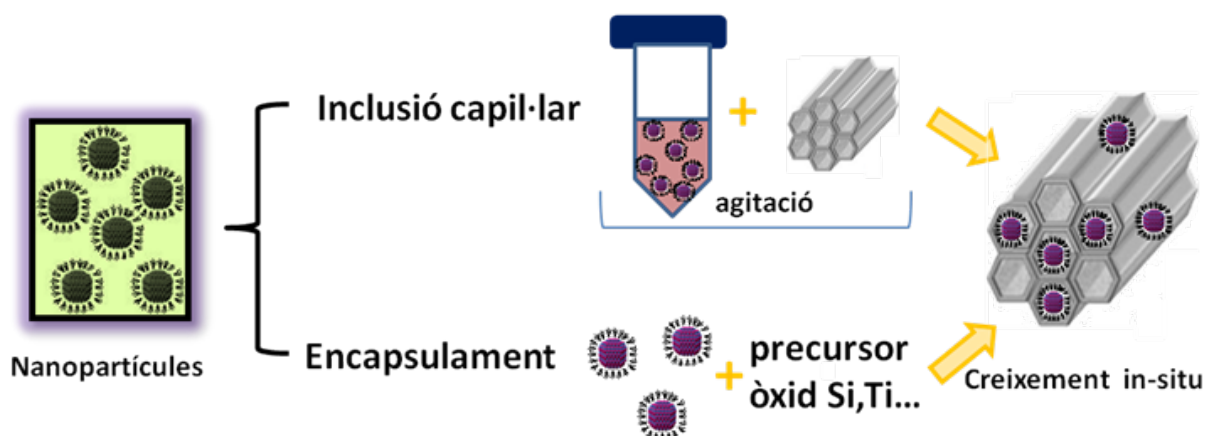


Figura 1.12. Representació esquemàtica de la preparació de catalitzadors heterogenis formats per nanopartícules col·loïdals.

Una alternativa per a la preparació de nanocatalitzadors heterogenis estructurats amb una filosofia similar a l'encapsulament, és la síntesi d'una escorça porosa a la superfície de la nanopartícula, és a dir una estructura tipus *core-shell*.<sup>[22,43]</sup> Si entre l'escorça i el nucli metàl·lic hi ha un espai buit aleshores es parla d'una estructura tipus *yolk-shell*.<sup>[44,45]</sup> A la figura 1.13 es mostren les diferents heteroestructures que es poden obtenir mitjançant el mètode de l'encapsulament.



a) Nanopartícules encapsulades en una matriu porosa

b) *core-shell*

c) *yolk-shell*

Figura 1.13. Estructures de catalitzadors encapsulats per nanopartícules col·loïdals metàl·liques.

El fet de tenir les nanopartícules perfectament aïllades i cobertes per una matriu porosa en minimitza la seva sinterització, a més assegura l'accés de les molècules de reactiu fins a la fase activa a través de la seva xarxa porosa, la qual al mateix temps degut a les dimensions dels porus

## Introducció

pot tenir influència en la seva selectivitat catalítica si aquests són de dimensions moleculars. Un altre avantatge d'aquest tipus de materials és que se'n maximitza l'àrea de interfase metall-òxid, el qual pot tenir efectes importants en l'activitat i la selectivitat.

En general la síntesis dels nanocatalitzadors heterogenis requereix d'un darrer pas d'activació. Aquest es basa en l'eliminació dels lligands orgànics que es troben enllaçats a la superfície del catalitzador. Normalment, l'activació es porta a terme mitjançant un tractament tèrmic en atmosfera inert o oxigen seguit per una etapa de reducció. L'elecció de les temperatures de calcinació i reducció no és trivial, elevades temperatures poden provocar una sinterització de les partícules i per tant la pèrdua de la seva forma i grandària i la disminució de la superfície metàl·lica. Tractaments a baixes temperatures poden no ser suficientment efectius per la seva eliminació, restes de residus carbonosos poden quedar a la superfície bloquejant els centres actius del catalitzador. En general podem dir que calen tractaments relativament suaus per intentar minimitzar canvis estructurals en les nanopartícules.

### **1.5-Objectius**

Els objectius principals d'aquesta tesi són la preparació i l'estudi de catalitzadors model que permetin el posterior disseny de nanocatalitzadors amb les activitats desitjades, selectivitats més dirigies i temps de vida més elevats. En particular, els objectius inicials d'aquest treball eren:

- Desenvolupar nanocatalitzadors amb composició i propietats estructurals i geomètriques ben controlades.
- Estudiar vies per a la incorporació de nanopartícules amb propietats ben controlades prèviament sintetitzades per mètodes col·loïdals en suports d'elevada àrea superficial.
- Estudiar i correlacionar el comportament catalític del nanocatalitzador amb la composició i propietats estructurals i geomètriques dels nanocatalitzadors model obtinguts.

## Bibliografia

---

1. Bowker, M. "The basis and applications of heterogeneous catalysis", **1998**, New York: Oxford University Press.
2. Taketoshi, A.; Haruta, M. Size-and Structure-Specificity in Catalysis by Gold Clusters. *Chemistry Letters*, **2014**, 43, 380–387.
3. Zaera, F. "Probing catalytic reactions at surfaces". *Progress in surface science*, **2001**, 69(1), 1-98.
4. Somorjai, G. A.; Park, J. Y. "Molecular factors of catalytic selectivity". *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47(48), 9212-9228.
5. An, K.; Alayoglu, S.; Ewers, T.; Somorjai, G. A. "Colloid chemistry of nanocatalysts: A molecular view". *Journal of colloid and interface science*, **2012**, 373(1), 1-13.
6. Kliewer, C. J.; Aliaga, C.; Bieri, M.; Huang, W.; Tsung, C. K.; Wood, J. B.; Somorjai, G. A. "Furan Hydrogenation over Pt (111) and Pt (100) Single-Crystal Surfaces and Pt Nanoparticles from 1 to 7 nm: A Kinetic and Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Study". *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132(37), 13088-13095.
7. Alayoglu, S.; Aliaga, C.; Sprung, C.; Somorjai, G. A. "Size and shape dependence on Pt nanoparticles for the methylcyclopentane/hydrogen ring opening/ring enlargement reaction". *Catalysis letters*, **2011**, 141(7), 914-924.
8. Iablokov, V.; Beaumont, S. K.; Alayoglu, S.; Pushkarev, V. V.; Specht, C.; Gao, J.; Somorjai, G. A. "Size-controlled model Co nanoparticle catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: synthesis, characterization, and catalytic reactions". *Nano letters*, **2012**, 12(6), 3091-3096.
9. Corma, A.; Garcia, H. "Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions". *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37(9), 2096-212.
10. Zhang, Y.; Cui, X.; Shi, F.; Deng, Y. "Nano-gold catalysis in fine chemical synthesis". *Chemical reviews*, **2011**, 112(4), 2467-2505.
11. Overbury, S. H.; Schwartz, V.; Mullins, D. R.; Yan, W.; Dai, S. "Evaluation of the Au size effect: CO oxidation catalyzed by Au/TiO<sub>2</sub>". *Journal of Catalysis*, **2006**, 241(1), 56-65.
12. Jia, C. J.; Schüth, F. "Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13(7), 2457-2487.

13. Zaera, F. "Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis". *Chemical Society Reviews*, **2013**, 42(7), 2746-2762.
14. Herranz, T.; Deng, X.; Cabot, A.; Guo, J.; Salmeron, M. "Influence of the cobalt particle size in the CO hydrogenation reaction studied by in situ X-ray absorption spectroscopy". *The Journal of Physical Chemistry B*, **2009**, 113(31), 10721-10727.
15. Herranz, T.; Deng, X.; Cabot, A.; Alivisatos, P. Liu, Z., Soler-Illia, G., Salmeron, M. "Reactivity of Au nanoparticles supported over SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> studied by ambient pressure photoelectron spectroscopy". *Catalysis Today*, **2009**, 143(1), 158-166.
16. Herranz, T.; Deng, X.; Cabot, A.; Liu, Z.; Salmeron, M. "In situ XPS study of the adsorption and reactions of NO and O<sub>2</sub> on gold nanoparticles deposited on TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>." *Journal of Catalysis*, **2011**, 283(2), 119-123.
17. Flox, C.; Rubio-Garcia, J.; Nafria, R.; Zamani, R.; Skoumal, M.; Andreu, T., Morante, J. R. "Active nano-CuPt<sub>3</sub> electrocatalyst supported on graphene for enhancing reactions at the cathode in all-vanadium redox flow batteries". *Carbon*, **2012**, 50(6), 2372-2374.
18. Ibáñez, M.; Cadavid, D.; Zamani, R.; García-Castelló, N.; Izquierdo-Roca, V.; Li, W.; Cabot, A. "Composition control and thermoelectric properties of quaternary chalcogenide nanocrystals: the case of stannite Cu<sub>2</sub>CdSnSe<sub>4</sub>". *Chemistry of Materials*, **2012**, 24(3), 562-570.
19. Li, W.; Shavel, A.; Guzman, R.; Rubio-Garcia, J.; Flox, C., Fan, J.; Cabot, A. "Morphology evolution of Cu<sub>2-x</sub>S nanoparticles: from spheres to dodecahedrons". *Chemical Communications*, 2011, 47(37), 10332-10334.
20. Li, W., Zamani, R.; Ibáñez, M.; Cadavid, D.; Shavel, A.; Morante, J. R.; Cabot, A. "Metal ions to control the morphology of semiconductor nanoparticles: copper selenide nanocubes". *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135(12), 4664-4667.
21. Goesmann, H.;Feldmann, C.."Nanoparticulate functional materials". *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49(8), 1362-1395.
22. Joo, S. H.; Park, J. Y.; Tsung, C. K.; Yamada, Y.; Yang, P.; Somorjai, G. A. "Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions". *Nature materials*, **2008**, 8(2), 126-131.
23. Carrete, A.; Shavel, A.; Fontané, X.; Montserrat, J.; Fan, J.; Ibáñez, M.; Cabot, A. "Antimony-Based Ligand Exchange To Promote Crystallization in Spray-Deposited Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Solar Cells". *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135(43), 15982-15985.

24. Szczech, J. R.; Higgins, J. M.; Jin, S. "Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials". *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21(12), 4037-4055.
25. Sukhovatkin, V.; Hinds, S.; Brzozowski, L.; Sargent, E. H. "Colloidal quantum-dot photodetectors exploiting multiexciton generation". *Science*, **2009**, 324(5934), 1542-1544.
26. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. " Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices". *Science*, **2000**, 287(5460), 1989-1992.
27. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols". *Journal of the American Chemical Society*, **1950**, 72(11), 4847-4854.
28. Hanrath, T. "Colloidal nanocrystal quantum dot assemblies as artificial solids". *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **2012**, 30(3), 030802.
29. Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. "Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: theoretical study". *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105(49), 12278-12285.
30. Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. "Dynamic distribution of growth rates within the ensembles of colloidal II-VI and III-V semiconductor nanocrystals as a factor governing their photoluminescence efficiency." *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124(20), 5782-5790.
31. Yin, Y.; Alivisatos, A. P. " Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface." *Nature*, **2005**, 437(7059), 664-670.
32. Peng, Z.; Yang, H. "Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property". *Nano Today*, **2009**, 4(2), 143-164.
33. Reetz, M. T.; Helbig, W. "Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters". *Journal of the American Chemical Society*, **1994**, 116(16), 7401-7402.
34. Ha, T. H., Koo, H. J., & Chung, B. H. "Shape-controlled syntheses of gold nanoprisms and nanorods influenced by specific adsorption of halide ions". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 111(3), 1123-1130.
35. Zhang, Y.; Grass, M. E.; Kuhn, J. N.; Tao, F., Habas, S. E.; Huang, W., Somorjai, G. A. "Highly selective synthesis of catalytically active monodisperse rhodium nanocubes". *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130(18), 5868-5869.
36. Song, H.; Kim, F.; Connor, S.; Somorjai, G. A.; Yang, P. "Pt nanocrystals: Shape control and Langmuir-Blodgett monolayer formation". *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109(1), 188-193

37. Grass, M. E.; Yue, Y.; Habas, S. E.; Rioux, R. M.; Teall, C. I., Yang, P.; Somorjai, G. A. "Silver ion mediated shape control of platinum nanoparticles: removal of silver by selective etching leads to increased catalytic activity". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*(13), 4797-4804.
38. Yang, H.; Zhang, J.; Sun, K.; Zou, S.; Fang, J. "Enhancing by weakening: electrooxidation of methanol on Pt<sub>3</sub>Co and Pt nanocubes". *Angewandte Chemie*, **2010**, *122*(38), 7000-7003.
39. Zhang, J.; Fang, J."A general strategy for preparation of Pt 3d-transition metal (Co, Fe, Ni) nanocubes." *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, *131*(51), 18543-18547.
40. Rioux, R. M.; Song, H.; Hoefelmeyer, J. D.; Yang, P.; Somorjai, G. A. "High-surface-area catalyst design: synthesis, characterization, and reaction studies of platinum nanoparticles in mesoporous SBA-15 silica". *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*(6), 2192-2202.
41. Song, H.; Rioux, R. M.; Hoefelmeyer, J. D.; Komor, R., Niesz, K.; Grass, M., Somorjai, G. A. "Hydrothermal growth of mesoporous SBA-15 silica in the presence of PVP-stabilized Pt nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic properties". *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*(9), 3027-3037.
42. Budroni, G.; Corma, A. "Gold–Organic–Inorganic High-Surface-Area Materials as Precursors of Highly Active Catalysts". *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, *45*(20), 3328-3331.
43. Ung, T.; Liz-Marzan; L. M.; Mulvaney, P. "Optical properties of thin films of Au@ SiO<sub>2</sub> particles". *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, *105*(17), 3441-3452.
44. Park, J. N.; Forman, A. J.; Tang, W.; Cheng, J.; Hu, Y. S.; Lin, H.; McFarland, E. W. "Highly Active and Sinter-Resistant Pd-Nanoparticle Catalysts Encapsulated in Silica". *Small*, **2008**, *4*(10), 1694-1697.
45. Liu, S. H.; Han, M. Y. "Synthesis, Functionalization, and Bioconjugation of Monodisperse, Silica-Coated Gold Nanoparticles: Robust Bioprobes". *Advanced Functional Materials*, **2005**, *15*(6), 961-967.





## 2-Tècniques de caracterització

---

S'han utilitzat diverses tècniques per la caracterització de les partícules, suports, catalitzadors frescs i post-reacció. D'entre aquestes es detallen a continuació:

- 1) Anàlisi químic per espectroscòpia de plasma d'inducció (ICP) i anàlisi elemental (C,N)
- 2) Àrea superficial B.E.T.
- 3) Difracció de raigs-X en solució i en pols.
- 4) Termogravimetria (TG).
- 5) Microcalorimetria d'adsorció.
- 6) Reducció tèrmica programada amb hidrogen.
- 7) Espectroscòpia d'infraroig (IR).
- 8) Espectroscòpia de fotoelectrons excitats per raig-X (XPS).
- 9) Microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i d'alta resolució (HRTEM).
- 10) Microscòpia electrònica de rastreig amb anàlisi d'energia dispersiva de raigs-X. (SEM-EDX).

Altres tècniques de caracterització més específiques s'han descrit en els capítols corresponents.



### 1) Anàlisi químic per espectroscòpia de plasma d'inducció (I.C.P.) i anàlisi elemental (C,N)

El contingut metàl·lic dels diferents catalitzadors estudiats s'ha determinat mitjançant la tècnica d'emissió atòmica amb un espectròmetre de plasma induït (ICP-AES) *Perkin Elmer Optima 3200RL* al Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona ( SCT-UB).

Per la dissolució de les mostres s'han seguit dos protocols diferents:

- a) Mostres amb Au i TiO<sub>2</sub>: es pesen 50 mg de mostra i es transvasen a un reactor de tefló on s'afegeixen 4 mL HNO<sub>3</sub>, 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 mL HF. Posteriorment la mostra es tracta en un microones a 210 °C durant 30 min amb una rampa d'escalfament de 10 °C/min. Passat aquest temps els reactors de tefló es deixen refredar. Seguint s'afegeixen 2 mL d'aigua règia (HNO<sub>3</sub>:3HCl) i es torna a fer el mateix tractament a 210 °C en el microones. La solució que s'obté es dilueix i s'enrasa en un matràs de 100 mL d'una solució de 200 ppm de tiourea acidificada (HCl).
- b) Mostres Co, Cu i SiO<sub>2</sub>: es pesen 50 mg de mostra en un got de tefló i s'afegeixen 8 mL HNO<sub>3</sub> i 1 mL HF. Pel tractament de la mostra es posa el got de tefló en el bany de sorra a 180 °C-200 °C fins a obtenir una solució. La solució que s'obté es dilueix i s'enrasa en un matràs de 100 mL amb aigua ultrapura.

L'anàlisi elemental de C i N s'ha portat a terme en un analitzador Thermo EA 1108 sota un flux d'heli de 120 mL/min amb el forn de combustió a 1000 °C i el forn de la columna cromatogràfica a 60 °C amb 10 mL de loop d'oxigen a 100 kPa.

### 2) Àrea superficial B.E.T.

L'estudi de la textura, estructura i composició de la superfície d'un catalitzador és important degut que en la superfície del catalitzador és on tenen lloc les interaccions entre el catalitzador i els reactius. L'àrea que un material exposa a la superfície (àrea superficial) es determina a partir de l'adsorció feble o fisorció de gasos en la superfície del sòlid. Per a sòlids d'àrea específica superior a 1-2 m<sup>2</sup>/g, el gas adsorbent més emprat és el N<sub>2</sub>.

## Tècniques de caracterització

Per portar a terme aquesta caracterització una quantitat coneguda de mostra es sotmet a un tractament de buit per eliminar els gasos físisorbits a la superfície, per a després sotmetre-la a diferents pressions de gas. La quantitat de gas adsorbit en equilibri i en funció de la pressió parcial dels gas a temperatura constant (-196 °C) es representa en forma de les denominades *isotermes d'adsorció*. Per la majoria de sòlids, aquestes isotermes presenten un cicle d'histèresi, característic de l'adsorció en multicapes, que poden ajustar-se a diversos models. El model més àmpliament utilitzat per descriure aquest tipus d'adsorció és el de Brunauer, Emmet i Teller (B.E.T.),<sup>[1]</sup> que relaciona la pressió parcial del gas adsorbit pel sòlid segons l'equació:<sup>[2]</sup>

$$\frac{p}{V(p^0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (\text{eq. 5})$$

on  $V$  és el volum de gas adsorbit en condicions estàndard de pressió i temperatura;  $V_m$  és el volum de gas adsorbit en formar-se la monocapa;  $\frac{p}{p^0}$  és la pressió relativa del gas i  $c$  és una constant que depèn del calor d'adsorció del gas sobre el sòlid. L'àrea superficial ( $A_{B.E.T.}$ ) s'expressa en  $\text{m}^2/\text{g}$  del sòlid i es calcula segons les següents expressions:

$$A_{B.E.T.} = a_m \cdot n_m \cdot N_A \quad (\text{eq. 6})$$

$$n_m = \frac{V_m \cdot \rho}{M_m \cdot m} \quad (\text{eq. 7})$$

On  $a_m$  és l'àrea que ocupa una mol·lècula de gas adsorbit ( $a_m(N_2) = 16,2 \text{ \AA}^2$  a -196 °C);  $n_m$  és el número de mols adsorbts en una monocapa per gram de catalitzador;  $N_A$  és el número d'Avogadro,  $\rho$  és la densitat del gas,  $M_m$  és la massa molecular del gas i  $m$  la massa del sòlid.

La determinació de la porositat del sòlid també es fa a partir de la isoterma d'adsorció-desorció de  $N_2$ . En aquest cas, s'ha aplicat el mètode BJH (Barret-Joyner-Halenda)<sup>[3]</sup> utilitzant les dades de la desorció. D'aquesta manera es determinen els paràmetres de volum de porus i mida de porus. Aquest últim s'expressa com a diàmetre promig dels porus.

Per a la determinació de l'àrea superficial pel mètode B.E.T i la porositat dels materials, s'han determinat les isotermes d'adsorció-desorció de  $N_2$  a -196 °C mitjançant l'equip Tristar II 3020 Micromeritics de l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC).

3) Difracció de raigs-X en solució i en pols

La difracció de raigs-X (DRX) és una tècnica de caracterització de materials que permet obtenir informació sobre l'estructura cristal·lina del sòlid.

Els raigs-X són una forma de radiació electromagnètica d'elevada energia i de longitud d'ona curta, del mateix ordre de magnitud que els espaiats interatòmics dels sòlids. Si es fa incidir un feix de raigs-X sobre un sòlid part del feix es dispersa en interaccionar amb la xarxa atòmica. De tota la radiació dispersada només alguns raigs es mantenen en fase, els que presenten una diferència de camí òptic proporcional a l'espaiat interplanar dels àtoms del sòlid cristal·lí, donant lloc a una interferència constructiva. L'expressió que relaciona aquest espaiat amb la interferència constructiva entre els feixos és la llei de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{eq. 8})$$

on  $n$  és un nombre enter diferent de zero,  $\lambda$ , longitud d'ona dels raigs-X;  $d_{hkl}$  espaiat entre plans; i  $\theta$ , l'angle d'incidència del raig, expressat en radians. D'aquesta manera es determinen les fases cristal·lines presents.

Una de les informacions que també es pot extreure dels difractogrames és la grandària de la partícula que difracta. A partir dels senyals de difracció, concretament de les amplades del pic a mitja alçada, es pot obtenir una estimació de la mitjana dels cristalls de la mostra mitjançant l'equació de Scherrer:<sup>[4]</sup>

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos\theta} \quad (\text{eq. 9})$$

on  $K$  és una constant que depèn de la morfologia de les fases cristal·lines;  $\lambda$  és la longitud d'ona de la radiació utilitzada,  $b$  és l'amplada corregida del pic que es vol determinar la grandària de la partícula i  $\theta$ , l'angle d'incidència del raig, expressat en radians. El valor de  $b$  es calcula segons l'expressió:<sup>[5]</sup>

$$b = (B^2 - \beta^2)^{1/2} \quad (\text{eq. 10})$$

on  $\beta$  correspon a l'amplada a mitja alçada d'una substància patró. En aquest treball s'ha considerat la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com a patró ( $\beta=0,16^\circ$ ).

Les fases cristal·logràfiques s'han caracteritzat usant difracció de raigs-X en un difractòmetre Bruker D8 automatitzat, equipat amb un monocromador primari i un

detector de LYNXEYE i utilitzant radiació  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) de l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC).

La resolució de l'instrument és de  $0,05^\circ$  en  $2\theta$ , el rang estudiat de  $4-80^\circ$  i el temps d'adquisició per a cada mostra era d'1 h 20 min per les mostres de Au i  $\text{TiO}_2$ . Per les partícules Co, Cu, Co@Cu i catalitzadors en  $\text{SiO}_2$  el rang estudiat va des de  $35-55^\circ$  i el temps d'adquisició per a cada mostra era 2 h 20 min.

#### 4) Termogravimetria (TG)

La termogravimetria és una tècnica destructiva en el camp de l'anàlisi tèrmica que està basada en la variació de la mostra quan aquesta es sotmet a programa de temperatura en una atmosfera controlada, aquesta variació tan pot ser un guany com una pèrdua de massa. Mitjançant la termogravimetria s'ha determinat la temperatura necessària per a l'eliminació dels surfactants a la superfície de les nanopartícules i la temperatura de calcinació per a eliminar restes de compostos orgànics en el catalitzador. Els anàlisi de TG, s'han portat a terme en la termobalança Perkin Elmer TGA4000 de  $30-650^\circ\text{C}$  amb  $10 \text{ mL/min}$  en aire de l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC).

#### 5) Microcalorimetria

La catàlisi heterogènia implica interaccions químiques específiques entre la superfície d'un sòlid i les molècules d'un gas o d'un líquid, ja que durant una reacció catalítica es produeixen etapes d'adsorció, reaccions superficials i processos de desorció. Poder conèixer les energies associades a aquests processos és determinant per a entendre les propietats catalítiques de la superfície. La microcalorimetria estudia les interaccions en superfície mitjançant una molècula sonda i en mesura la calor despresada durant la seva adsorció.

En aquest cas s'ha utilitzat un microcalorímetre de flux de calor el qual consisteix de tres parts:

- cel·la calorimètrica: on té lloc l'adsorció
- bloc tèrmic, que dissipa la calor per mantenir el procés a una temperatura específica
- Un conductor de calor.

El flux de calor a través del conductor es mesura per diferència de temperatura ( $\Delta T$ ) entre la cel·la calorimètrica i el bloc tèrmic segons l'equació de Tian:<sup>[6]</sup>

$$\frac{dQ}{dT} = h\Delta T + c \frac{d\Delta T}{dt} \quad (\text{eq. 11})$$

on  $h$  és el coeficient de transferència de calor del conductor i  $c$  la capacitat calorífica del calorímetre.

El termograma que s'obté de la mesura mostra un pic, que s'integra i proporciona l'entalpia i la calor integral de l'adsorció.

Aquestes mesures s'han portat a terme en l'equip TG-DSC Sensys Evo TG-DSC Analyzer (SETARAM) de l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC).

### 6) Reducció tèrmica programada amb hidrogen

La reducció tèrmica programada (TPR) és una tècnica que estudia les característiques de reductibilitat del catalitzador sota un flux d'hidrogen en argó i temperatura programada.<sup>[7]</sup> Durant l'anàlisi s'enregistra el consum d'hidrogen en funció de la temperatura i per integració sota la corba s'obté el consum d'hidrogen de les espècies reduïdes.

Per tant el TPR permet determinar el nombre d'espècies reductibles en el catalitzador, així com la temperatura i el grau d'extensió de la reducció. També dona informació de les interaccions entre els components del catalitzador i permet estudiar possibles efectes sinèrgics (metall-suport, metall - metall).

És important destacar que la temperatura i el grau de reducció estan determinats per les propietats redox del catalitzador, i la mobilitat de les espècies oxigenades. Aquestes propietats són funció del mètode de preparació, tractament tèrmic i del contingut metàl·lic.

Els anàlisi de TPR-H<sub>2</sub> s'han portat a terme en l'equip Micromeritics Autochem-HP 2950 de l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC). Per les mesures s'han usat uns 50 mg de catalitzador. La mostra s'escalfa durant 15 min en un flux d'heli per netejar la superfície del sòlid. Posteriorment es refreda a temperatura ambient, i es posa en contacte amb un flux de gas H<sub>2</sub>-Ar (12% v/v d'H<sub>2</sub>) i s'escalfa fins a 800 °C amb una

velocitat d'escalfament de 10 °C/min. Mitjançant un detector de conductivitat tèrmica (TCD) es mesura la quantitat d'hidrogen consumit en funció de la temperatura.

### 7) Espectroscòpia infraroja (IR)

L'espectroscòpia IR és una branca de l'espectroscòpia que treballa en les longituds d'ona de la zona corresponent a l'infraroig de l'espectre electromagnètic. Aquesta tècnica s'utilitza per identificar un compost o investigar la composició de la mostra, ja que dona informació dels enllaços presents en aquesta. Els fotons de la radiació infraroja no tenen energia suficient per provocar transicions electròniques en els àtoms, però si poden aconseguir variacions dels enllaços covalents de les molècules orgàniques. La regió de l'infraroig mitjà de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , és la que s'usa per estudiar les vibracions fonamentals i l'estructura rotacional/vibracional en l'espectroscòpia IR. La tècnica de la reflectància difosa de Transformada de Fourier (DFIFT), és una tècnica on la radiació infraroja és dispersada per la superfície de la mostra, posteriorment la radiació infraroja és recolectada i concentrada i va cap al detector. Els anàlisi d'IR-ATR de les nanopartícules i dels materials híbrids orgànics-inorgànics, s'han portat a terme en l'equip a Bruker IR ALPHA en la regió de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  de l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC).

Els espectres en mode DRIFT s'han mesurat en l'espectròmetre Nicolet Magna-IR 750 FTIR equipat amb un detector MCT refrigerat amb nitrogen líquid i una cel·la DRIFT Spectra Tech Inc. La sortida de la cel·la de DRIFT està connectada mitjançant un tub capil·lar a l'espectròmetre de masses Balzers (QME 200) del grup "Materials Catalítics" del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

### 8) Espectroscòpia de fotoelectrons excitats per raigs-X (XPS)

Aquesta tècnica s'utilitza per l'estudi de la superfície de sòlids, ja que proporciona informació sobre la composició i l'estat químic dels elements presents.

L'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs-X es basa en l'efecte fotoelèctric, on un àtom, irradiat amb una font de raigs-X, absorbeix un fotó d'energia  $h\nu$  i com a conseqüència un electró és expulsat de la capa de valència o d'alguna capa més

interna de l'element. La tècnica analitza l'energia cinètica dels electrons emesos i el seu número. El càlcul de l'energia de lligadura es calcula segons l'expressió:<sup>[8,9]</sup>

$$BE = h\nu - E_c - \phi \quad (\text{eq. 12})$$

a on BE s'associa al nivell corresponent de l'electró emès,  $h\nu$  és l'energia del fotó de raigs-X incident,  $E_c$  és l'energia cinètica de l'electró emès,  $\phi$  és la funció de treball de l'equip.

Els fotoelectrons emesos són característics d'un element, i funció de l'estat químic en que aquest es troba. Tenint en compte diversos factors, entre ells la sensibilitat atòmica de l'element per a la fotoemissió, es possible quantificar els fotoelectrons emesos i relacionar-los amb la quantitat de l'element present en la superfície del sòlid.

Les mesures d'XPS s'han realitzat en un equip PHI 5500 Multitechnique System ( de Physical Electronics) en els SCT-UB, usant una font de radiació monocromàtica de raigs-X (línea Al K $\alpha$  ( de 1486,6 eV i 350 W) ubicada perpendicularment a l'analitzador i treballant a alt buit, amb una pressió de càmera entre  $2 \times 10^{-8}$  i  $5 \times 10^{-9}$  torr. Els valors d'energia de lligadura es van obtenir ajustant el nivell C 1s a 248,8 eV.

### 9) Microscòpia electrònica de rastreig amb anàlisi d'energia dispersiva de raigs-X. (SEM-EDX)

Amb l'objectiu de conèixer la morfologia dels materials preparats, es van obtenir mitjançant aquesta tècnica micrografies SEM i un anàlisi qualitatiu de la composició química local amb el microscopi ZEISS Auriga SEM equipat amb un detector d'energies dispersives de raigs-X (EDX) de l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC).

### 10) Microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i d'alta resolució (HRTEM)

La caracterització per microscòpia electrònica de transmissió és una tècnica que permet obtenir una imatge a escala nanomètrica d'una nanopartícula o d'una partícula sòlida. Degut a les diferències en el pes atòmic dels àtoms que componen les diferents fases, aquest apareixen contrastats a la imatge, de manera que es pot determinar la morfologia d'una nanopartícula i la seva disposició. El mode d'alta resolució (HRTEM)

permet distingir els plans cristal·logràfics i aplicant la transformada de Fourier (FT) a la imatge, es pot realitzar una identificació local i precisa de l'estructura de les fases. Les micrografies de TEM i d'HRTEM de les nanopartícules s'han obtingut en el microscòpia JEOL 2100 utilitzant un potencial d'electrons de 200 KeV de l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) i en l'equip FEI Tecnai F20 utilitzant un potencial d'electrons de 200 KeV de l'Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia.

### **2.1-Sistemes de reacció i anàlisi**

Els assajos de les reaccions d'oxidació de CO, WGS i hidrogenació de CO<sub>2</sub> s'han portat a terme en el mateix sistema de reacció. Les condicions de reacció utilitzades en cada cas es detallen en els capítols corresponents, en aquest apartat es presenten les característiques del sistema de reacció i anàlisi.

El sistema de reacció consta d'un equip *Microactivity Reference* de l'empresa PID ENG-TECH, un cromatògraf de gasos, una bomba per líquids i un ordinador de control, com es mostra a la figura 2.1.

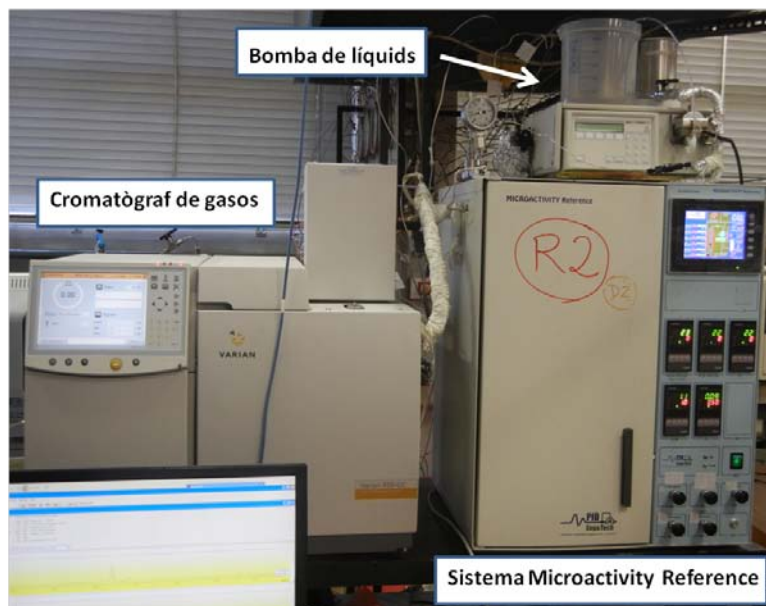


Figura 2.1. Vista general del sistema de reacció.



## Tècniques de caracterització

L'equip *Microactivity Reference* consisteix en una caixa calefactada que conté, un evaporador de líquids, un forn del reactor, vàlvules i filtres. La caixa s'escalfa mitjançant un calefactor elèctric de convecció forçada, que es manté a 180 °C amb l'objectiu d'evitar possibles condensacions en les línies i altres components del sistema.

A l'interior del forn hi ha un reactor tubular de llit fix on es col·loca el catalitzador diluït amb carbur de silici, i entre 2 porcions de llana de vidre, sobre una placa porosa. El reactor és d'acer inoxidable 316 i té 9 mm de diàmetre intern. El flux a l'interior del reactor és descendent, la mescla de reacció s'introdueix pel capçal superior i els productes s'obtenen a la part inferior. A la figura 2.2 es mostra l'interior i els components de la caixa calefactada.

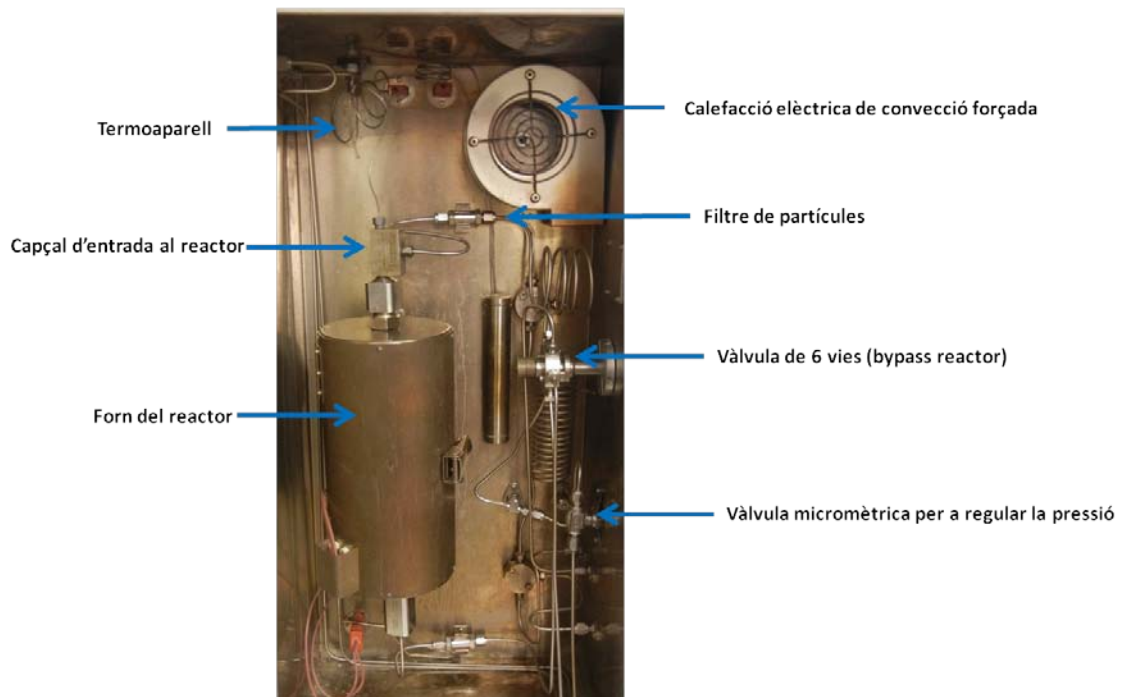


Figura 2.2. Fotografia de l'interior de la caixa calefactada de l'equip *Microactivity Reference*.

L'alimentació de líquids es realitza amb una bomba de desplaçament positiu HPLC de l'empresa GILSON, que opera amb cabals entre 0,01 mL/min i 5 mL/min. Un cop han entrat a l'interior de la caixa calefactada, passen a través del vaporitzador, on l'argó

## Tècniques de caracterització

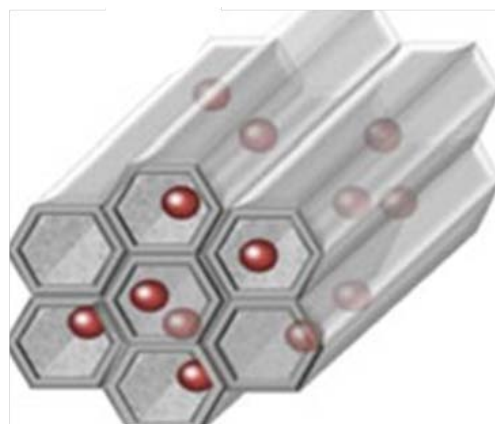
s'usa com a gas portador i diluent de la mescla de reacció. La resta de gasos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , aire) s'alimenten al reactor mitjançant un controladors màssics de flux, que proporcionen fluxos estables i controlats. Aquest controladors estan equipats amb unes vàlvules anti-retorn. Per últim la pressió a la línia es controla i es regula amb una vàlvula micromètrica.

Un cop s'han escalfat els gasos i els líquids (en cas que ho necessiti la reacció), els corrents s'uneixen i es dirigeixen cap a una vàlvula de 6 vies. Mitjançant aquesta vàlvula es pot escollir enviar els gasos cap al reactor, a l'entrada i a la sortida del qual hi ha un filtre de partícules de  $10\ \mu\text{m}$ , o cap a l'exterior, és a dir cap al cromatògraf de gasos sense passar prèviament pel reactor. Finalment la corrent de gasos surt de la caixa calefactada a través d'una línia calefactada i es dirigeix cap a un cromatògraf de gasos, Varian 450-GC equipat amb detector de conductivitat tèrmica (TCD) i un detector d'ionització de flama (FID).

## Bibliografia

---

1. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, 60(2), 309-319.
2. Moulijn, J.A.; van Leeuwen, P.W.N.M.; van Santen, R.A "Studies in Surface and Science Catalysis", Editorial Elsevier Science Publishers, **1995**, capítol 12.
3. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I". Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*, **1951**, 73(1), 373-380.
4. Scherrer, P. *Göttinger Nachrichten*, **1918**, 2, 98.
5. Rachinger, W. A. "A Correction for the  $\alpha_1$   $\alpha_2$  Doublet in the Measurement of Widths of X-ray Diffraction Lines". *Journal of scientific instruments*, **1948**, 25(7), 254.
6. Ertl, G.; Knozinger, H.; Schuth, F.; Weitkamp, J. "Handbook of heterogeneous catalysis" **2008**, 2, 1126-1127.
7. Webb, P. A.; Orr, C. "Analytical methods in fine particle technology". Micromeritics Instrument Corp, **1997**, capítol 6.
8. Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.; Gale, L. H. "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis". *Surface and Interface Analysis*, **1981**, 3 (5), 211-225.
9. Niemantsverdriet, J. W. "Spectroscopy in Catalysis: An introduction", Editorial Wiley-VCH, **2000**, capítol 3.



## 3-Estudi de nanocatalitzadors per encapsulament

---

### 3-1-Catalitzadors formats per nanopartícules en òxids metàl·lics

Dels del punt de vista de la síntesi els dos mètodes més usats per a la preparativa de catalitzadors formats per nanopartícules metàl·liques suportades en òxids metàl·lics són el mètode d'adsorció i el de deposició- precipitació. Aquests dos mètodes tenen en comú les etapes inicials per a la formació de les nanopartícules, en ambdós casos es solen usar sals i es basen en l'adsorció de complexos en la superfície del sòlid. Un cop les partícules estan adsorbides en la superfície del suport, tenen lloc les etapes de nucleació i creixement. Posteriorment es porten a terme les etapes de calcinació i/o reducció, en aquestes etapes el rol del suport és evitar la coalescència i l'agregació de les nanopartícules, que es poden donar com a conseqüència de la migració dels ions i les nanopartícules en la superfície i augmentar-ne la grandària.<sup>[1]</sup>

Una alternativa a aquests mètodes per a la estabilització de les nanopartícules és suportar les nanopartícules prèviament sintetitzades. Per a la preparació d'aquestes nanopartícules la síntesi col·loïdal presenta algunes avantatges respecte els mètodes prèviament descrits. En primer lloc s'ha comprovat que mitjançant la síntesi col·loïdal es poden sintetitzar nanopartícules amb un elevat control sobre les seves propietats (mida, forma, fase i composició),<sup>[2-5]</sup> que a priori permet optimitzar-ne el seu rendiment catalític. En segon lloc, la presència dels lligands orgànics que es requereixen per a la seva estabilització en solució permetrien evitar o minimitzar el seu creixement en les etapes de calcinació i/o reducció.<sup>[1]</sup>

Un pas més enllà per tal d'evitar el creixement de les nanopartícules és embolcallar-les dins d'una matriu polimèrica o inorgànica en comptes de dipositar-les en la superfície del material. De fet en aquesta línia en els últims anys han aparegut diferents variants per a la preparació de nanopartícules aïllades a l'interior de matrius d'òxids micro i mesoporosos, com la incorporació de les partícules en òxids de silici (MCM-41 o SBA-15),<sup>[6-7]</sup> formació d'estructures *core-shell* (nanopartícules d'or de 15-30 nm encapsulades dins de partícules esfèriques de SiO<sub>2</sub> mesoporoses),<sup>[8-11]</sup> o bé el creixement d'una matriu mesoporosa d'òxid de silici sobre les nanopartícules d'or.<sup>[12,13]</sup>

Aquest capítol es basa en la preparació de nanopartícules metàl·liques disperses i accessibles, a partir de les quals s'han fet créixer matrius mesoporoses amb porositat controlada. Concretament s'ha estudiat el mètode mitjançant la síntesis col·loïdal de nanopartícules d'or com a fase activa model en òxid de titani com a suport model i d'interès. La porositat i àrea superficial del suport (TiO<sub>2</sub>) s'ha controlat mitjançant derivats carboxilats aromàtics, els quals actuen com a espaiadors físics entre centres de titani, generant una xarxa híbrida orgànica-inorgànica intermèdia. Aquests materials s'han comparat amb els seus anàlegs sense espaiador aromàtic, sense nanopartícules d'or, i amb una mostra on les nanopartícules han estat dipositades a la superfície del suport mitjançant el mètode de la humitat incipient.

Així en el següent apartat es descriuen en primer lloc, la síntesi de nanopartícules d'or i, posteriorment els dos mètodes seguits per la formació de la matriu mesoporosa d'òxid de titani en la superfície de les nanopartícules d'or.

### **3.2-Preparació de catalitzadors Au@TiO<sub>2</sub>**

#### **3.2.1-Preparació de nanopartícules d'or**

Les nanopartícules d'or han estat preparades seguint el procediment descrit per Corma i Budroni.<sup>[12]</sup> Aquest mètode es basa en la formació de micel·les inverses d'aigua en oli. Per a la síntesi s'usen 0,2 mL d'aigua, 23 mL d'isooctà i 1 g de sodi bis-(2-etilhexil)sulfosuccinat (AOT), que es deixen en agitació durant 20 minuts a temperatura ambient. Posteriorment, sense aturar l'agitació, s'afegeixen a l'emulsió 1,2 mL d'una solució aquosa d'àcid tetracloroàuric (HAuCl<sub>4</sub>) i, passats 15 minuts, s'afegeixen 55,7 µL de 1-dodecantiol (DT) i 3,4 µL de 3-

mercaptopropiltrimetoxisilà (MPMS), els quals estableixen la formació de les nanopartícules a l'interior de les gotes d'aigua. Seguidament 100 µL d'hidrazina s'injecten a la solució per a la reducció dels ions i la formació de les nanopartícules d'or metàl·liques. Després de la reducció amb hidrazina es deixa en agitació durant 3 hores, seguidament s'atura i es deixa en repòs fins l'endemà. El precipitat es separa del sobrenedant transparent per decantació.

Finalment cal netejar les nanopartícules per eliminar els clorurs, ja que aquests poden afavorir l'agregació de les nanopartícules durant el tractament tèrmic i poden enverinar els catalitzadors d'or.<sup>[1]</sup> Així doncs per la neteja de les nanopartícules s'han filtrat amb un filtre de nylon Whatman amb una mida de porus de 0,45 µm en aigua i etanol.

### **3.2.2-Preparació Au-òxid de titani mesoporos Au@TiO<sub>2</sub>**

La preparació de l'Au@TiO<sub>2</sub> té lloc mitjançant un mètode sol-gel en presència de les nanopartícules d'or prèviament sintetitzades. Els mètodes sol-gel es basen en l'hidroxilació i condensació dels precursors moleculars. Els precursors més versàtils i els més utilitzats pels mètodes sol-gel són els alcòxids metàl·lics, els quals presenten una elevada reactivitat en solvents nucleofílics com l'aigua. En general els alcòxids dels metalls de transició són més reactius que els alcòxids de silici perquè presenten una menor electronegativitat i poden donar lloc a una major expansió en l'estructura.<sup>[14,15]</sup>

La reacció general d'un mètode sol-gel:



Per aquesta síntesi s'ha utilitzat etòxid de titani (Ti(OEt)<sub>4</sub>), aigua i una solució d'etanol que conté les nanopartícules d'or enllaçades als lligands DT i MPMS. La presència dels lligands superficials té un paper clau en la formació del material híbrid. El MPMS promou la hidròlisi i la condensació amb l'etòxid de titani donant lloc a una estructura porosa al voltant de l'or, en absència del MPMS la matriu mesoporosa d'òxid de titani creixeria independent de les nanopartícules d'or. Per altra banda el DT actua com a separador físic entre les nanopartícules i la xarxa d'òxid de titani. En absència de DT la matriu de titani es formaria directament sobre la superfície de les nanopartícules d'or, de manera que la seva superfície quedaria inaccessible per la catàlisi.<sup>[12]</sup>

La quantitat d'aigua per a promocionar la polimerització de l'etòxid de titani afecta en la porositat del material. Inicialment es van fer algunes proves variant la quantitat d'aigua, però es va observar que amb majors quantitats d'aigua es produïa una pèrdua de l'ordenació mesoporosa, per aquest motiu es va determinar 1 mL com la quantitat òptima per a la preparació de la matriu. Cal comentar que normalment s'acostuma a utilitzar  $\text{NH}_4\text{F}$  com a catalitzador en l'etapa de gelificació a l'hora de sintetitzar matrius poroses d'òxid de silici, però en aquestes preparatives es va observar que els fluorurs no catalitzava la velocitat de gelificació, i per tant, no es va utilitzar.

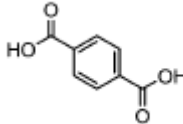
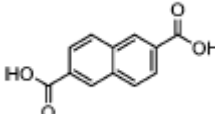
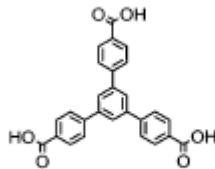
### Procediment experimental:

Es preparen 40 mL d'una solució  $3 \cdot 10^{-3}$  M de les nanopartícules d'or en etanol. A aquesta solució s'hi afegeixen 6,9 mL d'etòxid de titani i 1 mL d'aigua. Després de 30 min d'agitació a temperatura ambient, la solució esdevé un gel, el qual es va convertint lentament en una pols. Finalment aquesta pols s'asseca tota la nit a  $100^\circ\text{C}$  en estufa de buit i en últim lloc es calcina a  $450^\circ\text{C}$  durant 4h per eliminar els compostos orgànics que han quedat sense reaccionar.

### **3.2.3-Preparació Au-espaiador-òxid de titani mesoporos Au@TiO<sub>2</sub>(x)**

Amb l'objectiu de tenir un major control en la distància entre àtoms de titani i entre àtoms de titani- or s'han preparat els materials Au@TiO<sub>2</sub> (x) en presència de derivats carboxilats aromàtics. Aquesta síntesi té lloc mitjançant un mètode sol-gel en presència de les nanopartícules d'or on els derivats carboxilats aromàtics actuen com a espaiadors físics entre àtoms de titani generant una xarxa híbrida orgànica-inorgànica intermèdia. En aquestes preparatives s'han provat tres compostos aromàtics diferents que es mostren a la taula 3.1.

Taula 3.1. Nomenclatura de les estructures or-espaiador-titani sintetitzades.

Nom de la mostra	Àcid carboxílic	Estructura carboxilat
Au@TiO <sub>2</sub> (t)	Àcid tereftàlic	
Au@TiO <sub>2</sub> (n)	Àcid 2,6-naftalendicarboxílic	
Au@TiO <sub>2</sub> (b)	Àcid 1,3,5-tris(4carboxifenil)benzoic	

La introducció d'aquests compostos orgànics acaba donant lloc a una material híbrid orgànic-inorgànic amb elevada porositat. Finalment el material es sotmet a una etapa de calcinació on s'eliminen aquests compostos orgànics directors de l'estructura. La figura 3.1 mostra una representació esquemàtica del procés de síntesi utilitzat.

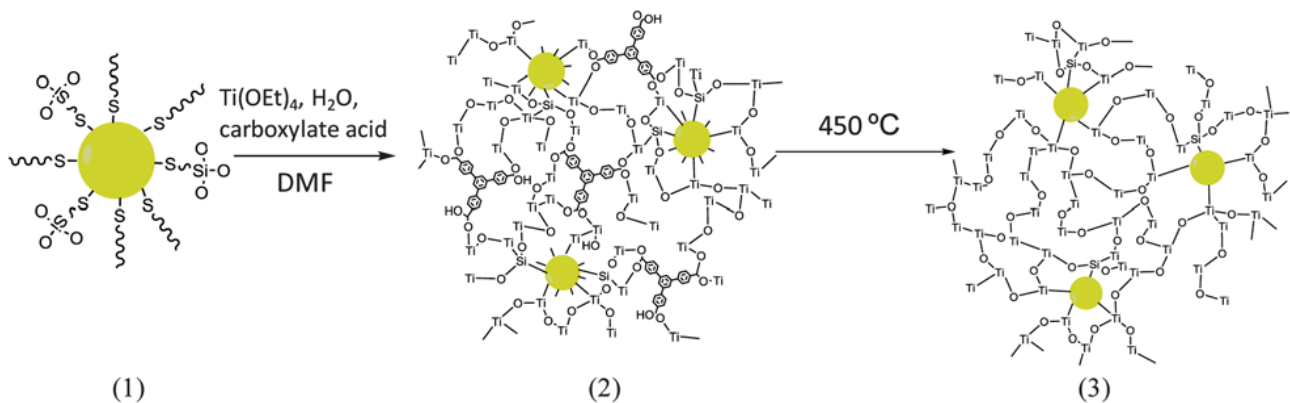


Figura 3.1. Procediment sintètic. (1) nanopartícules d'or estabilitzades amb DDT i MPMS (2) xarxa híbrida orgànica-inorgànica en presència de l'espaiador 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benzè (3) estructura mesoporosa final Au@TiO<sub>2</sub>(b).

Procediment experimental:



Es prepara una solució 0,01 M de les nanopartícules d'or en toluè. A 6 mL d'aquesta solució s'hi afegeixen 2,6 mL d'etòxid de titani i 47,2  $\mu\text{L}$  d'aigua en agitació continua. Aquesta solució s'afegeix a una solució que conté 100 mL de dimetilformamida i la quantitat necessària d'àcid carboxílic, de manera que la relació  $\text{Ti}(\text{OEt})_4/\text{àcid carboxílic}$  sigui 1,35. La concentració d'àcid carboxílic s'ha determinat tenint en compte els resultats obtinguts en el treball previ de Kaskel.<sup>[19]</sup> Sense aturar l'agitació aquesta solució s'escalfa fins a 120 °C en atmosfera d'argó. Passat aquest temps s'obté un gel que es filtra i renta en toluè. Finalment el gel s'asseca a l'estufa de buit a 160 °C durant 48 h, seguidament s'augmenta 6 h més a 180 °C. La pols que s'obté es calcina en aire a 450 °C durant 4h per eliminar els compostos orgànics.

### **3.3- Caracterització química i estructural dels catalitzadors**

#### **3.3.1- Determinació del mode de coordinació en els materials híbrids**

Per espectroscòpia IR s'ha determinat el mode de coordinació entre àtoms de titani i els grups carboxilats en l'estructura Au-ligand orgànic-Ti dels materials híbrids. Les freqüències de vibració dels àcids carboxílics es troben en la regió entre 1600-1380  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes properes a 1400  $\text{cm}^{-1}$  corresponen a freqüències de vibració simètriques,  $\nu_{\text{sym}}$ , i les bandes entre 1600 i 1500  $\text{cm}^{-1}$  s'assignen a les freqüències de vibració antisimètriques,  $\nu_{\text{asym}}$ . Mitjançant la diferència entre les freqüències de vibració  $\Delta\nu = \nu_{\text{asym}} - \nu_{\text{sym}}$  s'ha determinat el mode de coordinació entre els àtoms de titani i els grups carboxilats, tenint en compte els tres possibles modes de coordinació existents entre els grups carboxilats i els àtoms de titani poden ser: monodentat, bidentat pont o bidentat quelant.<sup>[16,17]</sup> A la figura 3.2 es mostra una representació esquemàtica d'aquests possibles modes de coordinació.

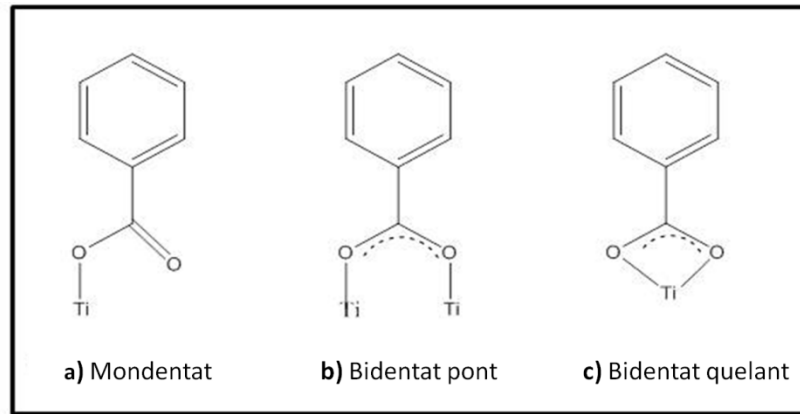


Figura 3.2. Modes de coordinació àcids carboxílics.

A través de la comparació dels espectres IR dels àcids lliures amb els espectres dels materials híbrids que es mostren a la figura 3.3, s'ha pogut determinar el mode de coordinació Ti-àcid carboxílic. Quan el lligand es coordina en mode monodentat la diferència en la freqüència de la vibració,  $\Delta\nu$ , és major que  $\Delta\nu$  del compost iònic. Quan aquesta té un valor similar a la del compost iònic, indica que es tracta d'un mode de coordinació bidentat pont, mentre que si és inferior a la del compost iònic indica una coordinació bidentat quelant.

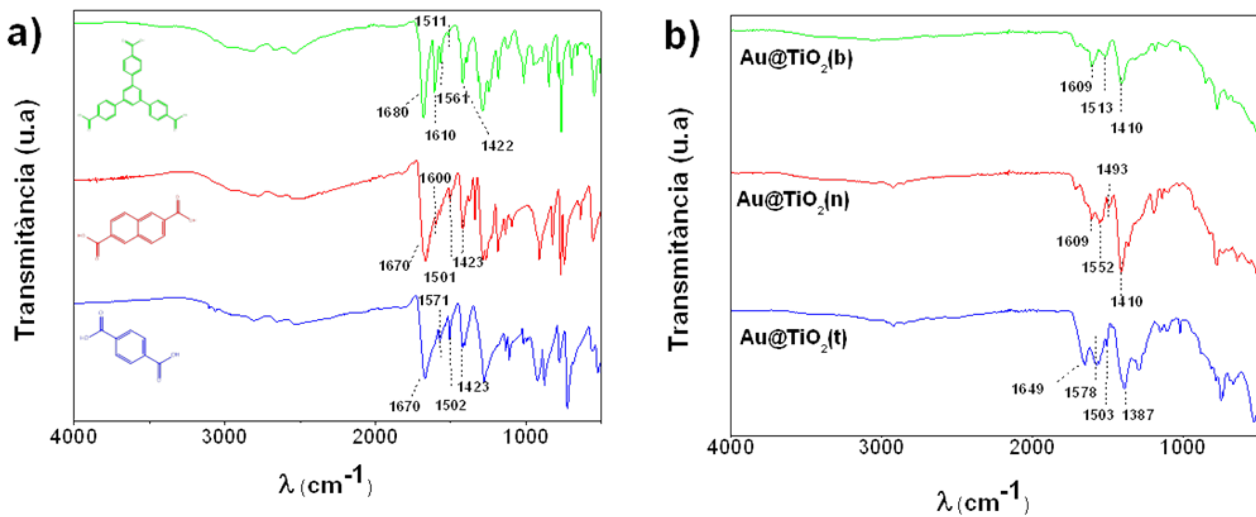


Figura 3.3. Espectres IR de a) lligands lliures, b) materials híbrids.

La  $\Delta\nu$  de l'estructura iònica de l'àcid tereftàlic presenta un valor al voltant de  $177\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[16]</sup> S'ha pres aquest valor com a referència i s'han suposat  $\Delta\nu$  equivalents per la resta d'àcids carboxílics. D'aquesta manera s'han determinat els modes de coordinació dels 3 compostos estudiats. Les diferències de freqüències determinades indiquen que els lligands àcid tereftàlic i 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benzoic es coordinen als àtoms de titani en mode monodentat i bidentat quelant, mentre que el lligand àcid 2,6-naftalendicarboxílic ho fa en mode bidentat quelant i bidentat pont. Els valors corresponents a la  $\Delta\nu$  obtinguts pels tres àcids estudiats es mostren en la taula 3.2.

Taula 3.2. Diferències de la freqüència de vibració del lligand lliure i del material híbrid.

Àcid carboxílic	$\Delta\nu = \nu_{\text{asym}} - \nu_{\text{sym}}\text{ cm}^{-1}$		
	Àcid lliure	Material híbrid	Mode de coordinació
Àcid tereftàlic	247	199-116	Monodentat-bidentat quelant
Àcid 2,6-naftalendicarboxílic	247	142-83	Bidentat pont-quelant
Àcid 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benzoic	258	191-103	Monodentat-bidentat quelant

### 3.3.2-Termogravimetria

Per tal de determinar la temperatura de calcinació necessària per eliminar els lligands orgànics carboxilats es va dur a terme la termogravimetria dels materials híbrids. La figura 3.4 mostra els perfils obtinguts amb els diferents lligands. La termogravimetria s'ha realitzat en aire, amb una rampa d'escalfament de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , des de temperatura ambient fins a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En general es detecten 3 pèrdues de massa. La primera va des de  $50$  fins a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la qual s'associa a l'evaporació de l'aigua i molècules de solvent adsorbides dèbilment. La segona pèrdua té lloc de  $200$  a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , i es correspon a la desorció de dimetilformamida i aigua intersticial.<sup>[19]</sup> L'última pèrdua, i la més pronunciada, comença a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , i s'associa a la piròlisi de les molècules orgàniques, és a dir DT, MPMS i als espaiadors orgànics. En general a partir de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  no s'observen més variacions de massa. Per tant a la vista dels resultats obtinguts es decideix calcinar a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  durant 4 h en aire.

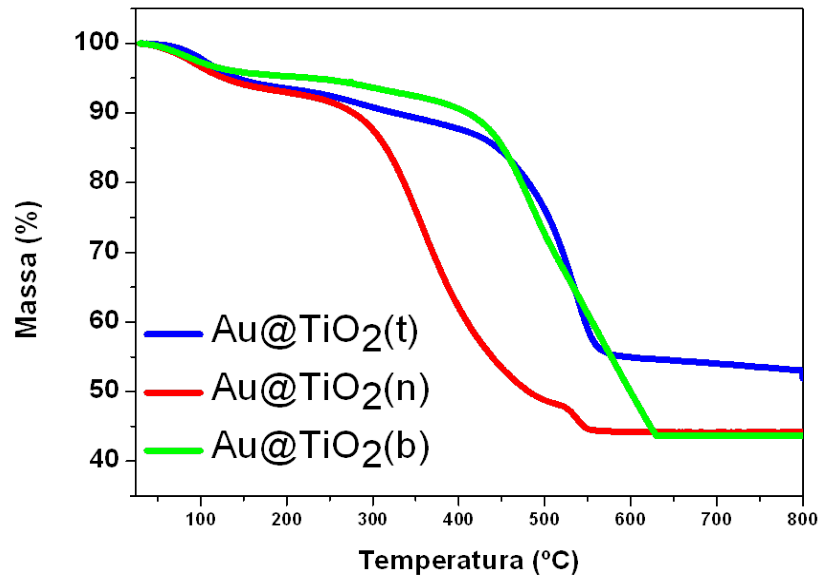


Figura 3.4. Termogravimetries dels materials híbrids Au-lligand orgànic-Ti.

### 3.3.3-Anàlisi químic i elemental

Amb l'objectiu d'estudiar el comportament catalític d'alguns d'aquests materials en la reacció d'oxidació de CO, es van preparar catalitzadors amb continguts d'or al voltant de l'1%. El contingut final es va determinar mitjançant ICP òptic. També es va estimar a través de l'anàlisi elemental de carboni el contingut en pes en els materials híbrids abans i després de l'etapa de calcinació. Els resultats obtinguts mostren que l'etapa de calcinació en aire a 450 °C durant 4 h és suficient per l'eliminació del lligand orgànic en aquests materials, taula 3.3.

Taula 3.3. Percentatge en pes d'Au i C abans i després de calcinació.

Mostra	% Au en pes	%C en pes	
		Sense calcinar	Calcinats
Au@TiO <sub>2</sub>	0,5	4,3	1,2
Au@TiO <sub>2</sub> (t)	1,08	41,2	0,8
Au@TiO <sub>2</sub> (n)	0,91	36,1	0,9
Au@TiO <sub>2</sub> (b)	0,95	38,6	0,6
Au/TiO <sub>2</sub> (b)	1,48	45,7	0,9

### 3.3.4-Determinació de l'estructura cristal·lina

La difracció de raigs-X dels materials híbrids i dels materials calcinats es presenta en la figura 3.5. Els perfils de difracció dels materials Au-ligand orgànic -Ti mesoporosos no presenten cap màxim de difracció corresponent a fases d'òxid de titani o d'or, fet que indica que es tracta d'una estructura amorfa. No obstant això, la presència de reflexions a baixos angles sembla indicar algun tipus d'organització a escala nanomètrica. Aquestes reflexions es desplacen a angles menors en augmentar la grandària del lligand orgànic. Mitjançant la llei de Bragg s'ha calculat els valors de distància interplanar ( $d$ ) d'aquestes reflexions i s'ha observat un augment de la distància interplanar en augmentar la mida del lligand orgànic, que corrobora novament la seva funció coordinant entre àtoms de titani. La taula 3.4 mostra la distància interplanar determinada en cada cas.

Per altra banda els màxims de difracció dels materials calcinats corresponen als pics més intensos de la fase tetragonal, fase *anatasa*, del patró de difracció JCPDS 21-1272. Als difractograms corresponents als materials híbrids calcinats es detecta un pic a  $30,8^\circ$  que s'associa a la fase ortoròmbica *brookita*. S'ha estimat la grandària mitjana de cristall del  $\text{TiO}_2$  entre 9-10 nm, usant l'amplada a mitjà alçada del pic (011) segons el mètode Scherrer. En reduir la mida de cristall del  $\text{TiO}_2$  augmenta la densitat de centres metall-suport i per tant es preveu una millora de l'activitat catalítica.<sup>[18]</sup>

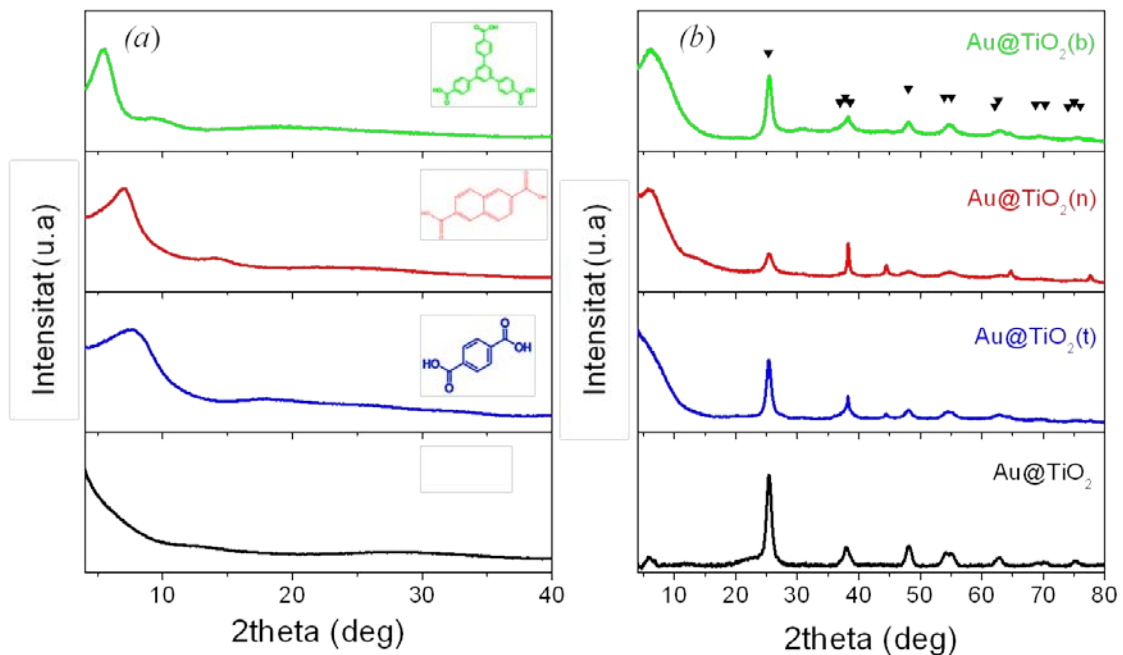


Figura 3.5. Difractograms dels materials  $\text{Au@TiO}_2$  a) sense calcinar b) calcinats.

Taula 3.4. Distància interplanar d(nm) dels materials híbrids.

Mostra	Lligand carboxílic	XRD espaiat d (nm)
TiO <sub>2</sub>	-	-
TiO <sub>2</sub> (t)	Àcid tereftàlic	1.14
TiO <sub>2</sub> (n)	Àcid 2,6-naftalenedicarboxílic	1.24
TiO <sub>2</sub> (b)	Àcid 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benzoic	1.61
Au@TiO <sub>2</sub>	-	-
Au@TiO <sub>2</sub> (t)	Àcid tereftàlic	1.13
Au@TiO <sub>2</sub> (n)	Àcid 2,6-naftalenedicarboxílic	1.37
Au@TiO <sub>2</sub> (b)	Àcid 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benzoic	1.90

### 3.3.5-Determinació estructural i de textura

Per tal de comprendre millor l'estructura i textura de materials preparats s'ha mesurat l'àrea superficial B.E.T dels materials híbrids i dels materials finals amb i sense nanopartícules d'or. Les àrees superficials obtingudes pels materials híbrids presenten valors compresos entre els 150-350 m<sup>2</sup>/g. Els materials híbrids sintetitzats amb el lligand àcid 2,6-naftalenedicarboxílic són els que presenten una menor àrea superficial.

Les isoterms d'adsorció-desorció de N<sub>2</sub> que es mostren a la figura 3.6 es corresponen a una isoterma de tipus IV-H1. La distribució de porus que es presenta a la figura 3.6 C mostra una distribució ampla dins del rang dels mesoporosos. En el cas dels materials amb nanopartícules d'or sense espaiador orgànic s'obtenen àrees superficials de 350 m<sup>2</sup>/g, amb una isoterma d'adsorció-desorció que correspon al tipus IV-H4, mentre que la mostra anàloga sense partícules d'or presenta una àrea superficial de 550 m<sup>2</sup>/g i mostra una isoterma tipus I, isoterma de fisorció típica dels materials microporosos.<sup>[19,20]</sup> A la taula 3.5 es resumeixen les propietats estructurals dels materials sense calcinar.

## Estudi de nanocatalitzadors per encapsulament

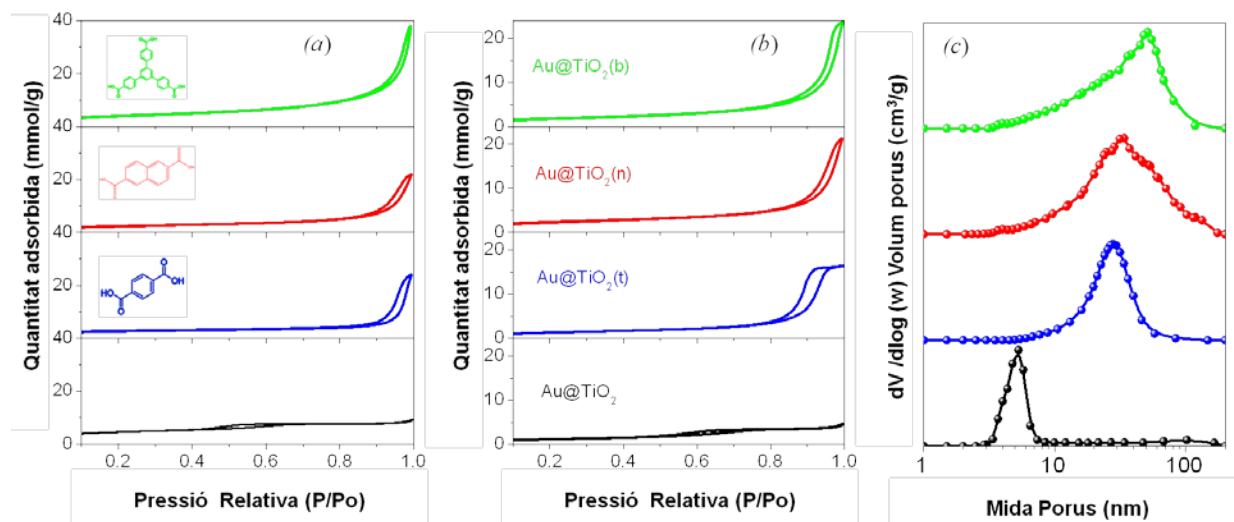


Figura 3.6. Isotermes adsorció-desorció de  $N_2$  dels materials  $Au@TiO_2$  a) abans de l'etapa de calcinació b) després de l'etapa de calcinació, c) distribució de porus BJH d'aquests materials després de l'etapa de calcinació.

Taula 3.5. Propietats texturals dels materials inorgànic i híbrids orgànics sense calcinar.

Sense calcinar	Àrea superficial ( $m^2/g$ )			Volum de porus ( $cm^3/g$ )	
	$S_{BET}$	Microporosa	Mesoporosa	$V_{tot}$	VBH
$TiO_2$	552	496	56	0,34	0,32
$TiO_2(t)$	226	103	123	0,86	0,82
$TiO_2(n)$	176	75	101	0,61	0,59
$TiO_2(b)$	341	140	201	1,21	1,22
$Au@TiO_2$	349	10	254	0,32	0,27
$Au@TiO_2(t)$	293	87	206	1,86	1,83
$Au@TiO_2(n)$	183	36	147	0,76	0,75
$Au@TiO_2(b)$	341	75	239	1,32	1,21

Després de l'etapa de calcinació, tots els materials  $Au@TiO_2$  amb i sense espaiador presenten una isoterma d'adsorció-desorció tipus IV, característica dels materials mesoporosos, però amb àrees superficials menors que les dels materials híbrids corresponents. A la taula 3.6 es compilen les propietats estructurals dels materials calcinats. Tot i això s'observa una menor disminució de l'àrea superficial en els materials preparats amb espaiador orgànic, i dins d'aquests s'obtenen majors àrees en els que s'ha usat un lligand més voluminós per a la seva preparativa. Aquests resultats

indiquen que els lligands carboxílics més voluminosos proporcionen una major estabilitat tèrmica al material i prevenen el col·lapse de l'estructura mesoporosa, confirmant la seva funció com a agents directores de l'estructura.

Taula 3.6. Propietats texturals dels materials inorgànic i híbrids orgànics calcinats.

Calcinats	Àrea superficial (m <sup>2</sup> /g)			Volum de porus (cm <sup>3</sup> /g)	
	<i>S<sub>BET</sub></i>	<i>Microporosa</i>	<i>Mesoporosa</i>	<i>V<sub>tot</sub></i>	<i>VBJH</i>
TiO <sub>2</sub>	64	64	-	0,11	
TiO <sub>2</sub> (t)	85	42	43	0,37	0,39
TiO <sub>2</sub> (n)	153	47	106	0,59	0,56
TiO <sub>2</sub> (b)	180	54	126	0,84	0,82
<i>Au@TiO<sub>2</sub></i>	89	8	81	0,16	0,16
Au@TiO <sub>2</sub> (t)	109	12	97	0,57	0,59
Au@TiO <sub>2</sub> (n)	178	44	134	0,74	0,72
Au@TiO <sub>2</sub> (b)	145	53	91	0,82	0,8

### 3.3.6- Estudi morfològic

S'ha estudiat per microscòpia electrònica de transmissió (TEM) la morfologia inicial de les nanopartícules d'or, en el material híbrid i en el material calcinat final. Les nanopartícules d'or inicials mostren una morfologia esfèrica i una mida promig de 2,1 nm, com es pot veure a l'histograma de la figura 3.7 a.

Després del creixement de la matriu porosa al voltant de les nanopartícules d'or i de l'etapa de calcinació, resulta difícil trobar les nanopartícules d'or degut a la seva mida, dispersió i baixa concentració (el material calcinat conté al voltant d'1% d'or). Tot i així s'han trobat regions on s'han pogut detectar i observar les nanopartícules a l'interior de la matriu del material híbrid. Mitjançant espectroscòpia de raigs-X d'energia dispersiva (EDX) s'ha confirmat la presència d'or en el seu l'interior, com es mostra en la figura 3.7 b, i s'ha comprovat que es manté la morfologia inicial de les nanopartícules.



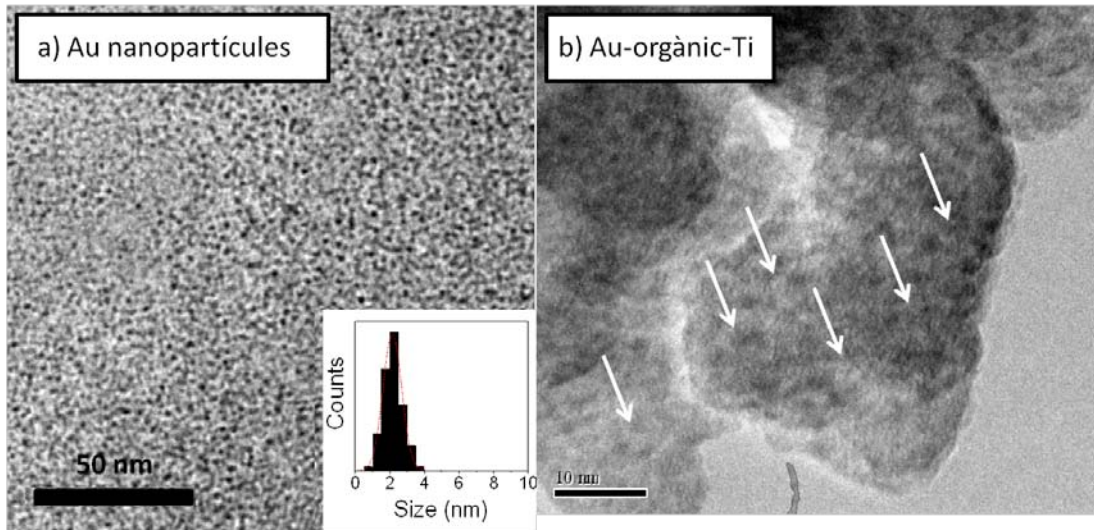


Figura 3.7. Micrografia TEM a) Nanopartícules Au i histograma de distribució de mida, b) Au-orgànic-Ti.

Després de l'etapa de calcinació s'ha estudiat la morfologia del material amb dos modes de treball (TEM i STEM). La figura 3.8 a mostra la micrografia TEM del material Au@TiO<sub>2</sub>, en que s'indiquen algunes de les nanopartícules d'or presents. Les micrografies obtingudes en mode STEM, figura 3.8 b, mostren unes zones amb contrast clar que s'associen a les nanopartícules d'or amb elevada dispersió a l'interior de la matriu mesoporosa de TiO<sub>2</sub>. Mitjançant el patró de difracció d'electrons que es mostra en la figura 3.8c s'han determinat els plans cristal·logràfics (002) i (222) que corresponen al patró de l'or, la detecció d'anells en comptes d'*spots* indica la presència d'or policristal·lí. En algunes mostres s'han observat partícules més grosses que corresponen a agregats d'or que no han estat correctament funcionalitzats a l'interior del TiO<sub>2</sub>.

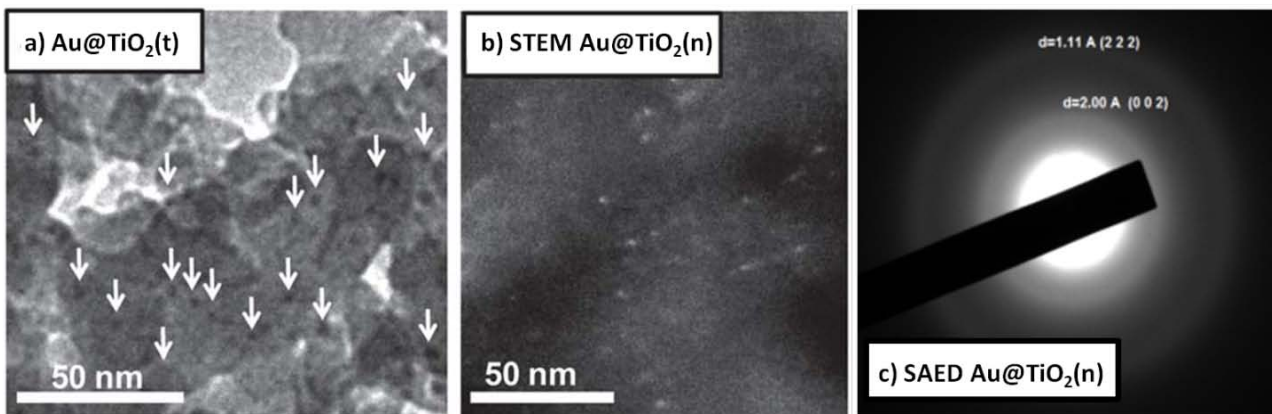


Figura 3.8. a) Micrografia TEM Au@TiO<sub>2</sub>(t) calcinat, b) STEM Au@TiO<sub>2</sub>(n) calcinat, c) SAED Au@TiO<sub>2</sub>(n).

La figura 3.9 mostra les imatges de la caracterització mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM) abans (a) i després (b) de l'etapa de calcinació. Les imatges confirmen la morfologia porosa de la mostra, així com, en la mostra després de calcinar, zones de contrast més clar que corroboren la presència i la dispersió de l'or.

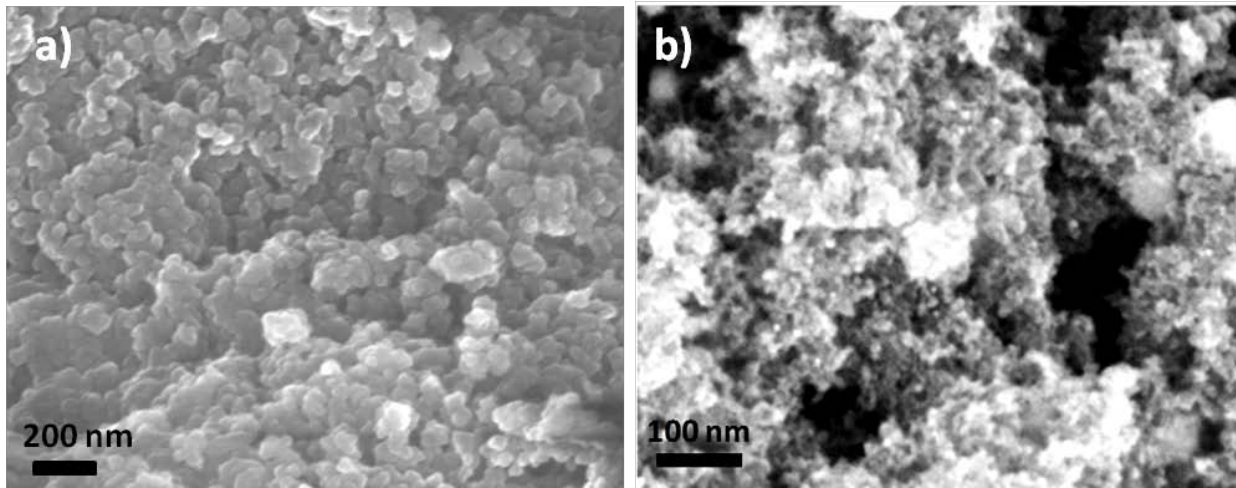


Figura 3.9. Micrografia SEM a) Au-ligand orgànic-Ti, b) Au@TiO<sub>2</sub>(b).

### **3.3.7- Estudi de la composició química i estat d'oxidació en superfície**

La determinació de la composició química superficial i l'estat d'oxidació dels materials Au@TiO<sub>2</sub> amb i sense espaciador orgànic s'ha portat a terme l'anàlisi mitjançant XPS d'algunes mostres.

S'ha mesurat les energies de lligadura corresponents al nivell 4f de l'Au, 2p del Ti i 1s per l'O. Els espectres corresponents es mostren a la figura 3.10.

A la taula 3.7 es compila l'energia de lligadura obtinguda per Au 4f, Ti 2p i O 1s. En totes les mostres l'energia de lligadura obtinguda pel nivell 4f<sub>7/2</sub> de l'Au es troba lleugerament desplaçada cap a energies més baixes que l'Au<sup>0</sup>, el qual presenta la banda a 84 eV. Aquest desplaçament s'associa a una transferència de càrrega entre l'or nanomètric i l'òxid de titani, que mostra una forta interacció metall suport, i a la mida de la nanopartícula d'or en si mateixa: en àtoms d'or amb posicions de coordinació lliures s'ha observat una disminució de l'energia de lligadura de 0,4 eV.<sup>[21,22]</sup> L'elevada relació senyal soroll dels espectres 4f de l'Au dificulta la correcte deconvolució de les bandes per tal d'assignar les diferents contribucions de l'or.

Pel què fa als resultats obtinguts de l'energia de lligadura corresponent al nivell 2p de Ti corresponen als valors esperats per a l'òxid de titani, 458,6 o 458,8 eV. De la deconvolució de la banda corresponent al nivell 2p s'obtenen dues bandes, una banda a 458,8 eV, que s'associa al  $Ti^{4+}$ , i una segona banda més petita que s'associa a la contribució d'espècies reduïdes de  $Ti^{3+}$ . L'espectre de l'oxigen en el nivell 1s s'ha pogut deconvolucionar en dos pics, un a més baixa energia (528,7 eV) que s'associa a anions  $O^{2-}$  de l'estructura cristal·lina de l'òxid de titani, i un altre a 531,5 eV que correspon als àtoms d'oxigen superficials.<sup>[23,24]</sup>

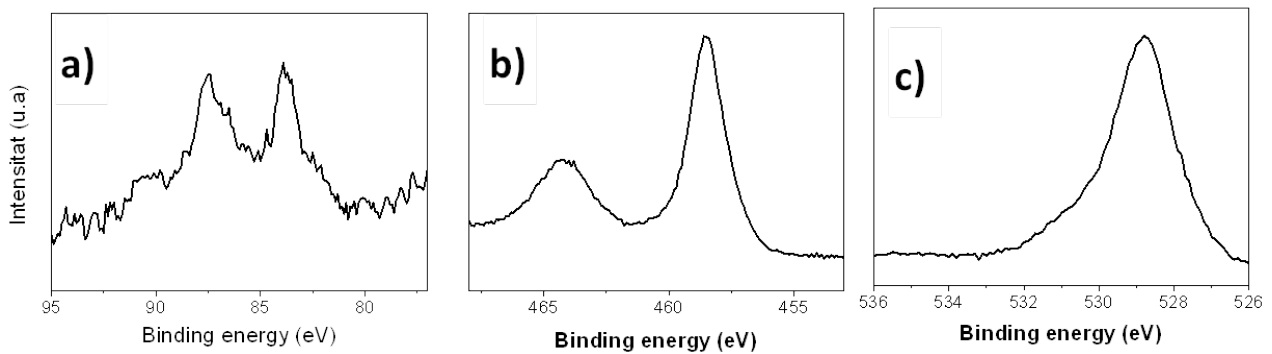


Figura 3.10. Espectres XPS de la mostra Au@TiO<sub>2</sub>(b)a Au 4f, b) Ti 2p c)O 1s.

Taula 3.7. Energies de lligam Au 4f, Ti 2p, i O 1s, i relació Au/Ti superficial.

Nom de la mostra	Energia de lligadura (eV)		
	Au 4f <sub>7/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>	O 1s
Au@TiO <sub>2</sub>	83,6	458,8	529,9
Au@TiO <sub>2</sub> (n)	83,4	458,6	530,7
Au@TiO <sub>2</sub> (b)	83,8	458,3	528,7

La concentració superficial dels materials d'or embolcallats per la matriu d'òxid de titani s'ha calculat en funció de la intensitat d'àrea de la senyal dividida pel factor de sensibilitat (ASF) de cada element.<sup>[25,26]</sup> La relació Au/Ti superficial obtinguda és, en totes les mostres, de l'ordre de  $10^{-4}$ , fet que posa de manifest l'encapsulament de la matriu d'òxid de titani al voltant de les nanopartícules d'or.

### 3.3.8- Determinació calor d'adsorció

Tal i com s'ha comentat prèviament, l'elevada activitat dels catalitzadors formats per nanopartícules d'or suportades en diferents reaccions s'atribueix normalment a factors morfològics i electrònics. Diferents autors han mesurat les calors d'adsorció de CO en materials Au/TiO<sub>2</sub> i han observat variacions de la calor en funció de la cobertura de la monocapa, "coverage" de CO, del grau d'oxidació i estructura del suport, i en funció de la mida de nanopartícula d'or.

Així per exemple Bianchi i col·laboradors van observar una variació en el calor d'adsorció de 74 a 46 KJ/mol en augmentar el coverage de CO de 0 a 1 en centres Au<sup>0</sup>, i de 50 a 40 KJ/mol en centres de Ti<sup>δ+</sup>.<sup>[27]</sup> Per altre banda Meier i Goodman van determinar les calors d'adsorció de CO en clústers d'or de diferents mides, 2,6 nm, 1,6 nm, 3,1 nm i or en *bulk* pels quals van obtenir els següents calors d'adsorció 75, 68, 53 i 45 KJ/mol de respectivament.<sup>[28]</sup> Altres autors han observat variacions en la calor en funció del grau d'oxidació-reducció del suport, on la menor calor d'adsorció es correspon a l'òxid de titani oxidat, i altres en funció de l'estructura del suport.<sup>[29,30]</sup> En general la calor d'adsorció CO-Au en centres insaturats es descriu entre 48,2 a 77,3 KJ/mol i entre 38,6 a 48,6 KJ/mol pel CO-Ti.<sup>[27,31]</sup>

Amb l'objectiu d'estudiar el calor d'adsorció del suport i les diferents interaccions metall-suport en funció del tipus de preparativa s'ha determinat la calor d'adsorció de 4 mostres diferenciades, TiO<sub>2</sub>(b), Au/TiO<sub>2</sub>(b), Au@TiO<sub>2</sub> i Au@TiO<sub>2</sub>(b). Per a realitzar les mesures de calorimetria, les mostres s'han tractat fins a 150 °C en atmosfera d'argó durant quinze minuts. Seguidament s'han refredat a 35 °C i s'ha introduït una mescla al 10% CO-He amb un flux de 20 mL/min durant 2 hores. El pic exotèrmic corresponent a l'adsorció de CO, s'ha integrat per determinar l'entalpia total d'adsorció i la calor d'adsorció. D'aquesta manera s'ha determinat les calors obtingudes per calorimetria de CO que es presenten a la taula 3.8.

Taula 3.8. Calors d'adsorció de CO determinats pels diferents catalitzadors.

Catalitzador	Calor d'adsorció CO (KJ/mol)
TiO <sub>2</sub> (b)	36,6
Au/TiO <sub>2</sub> (b)	58,2
Au@TiO <sub>2</sub> (b)	75,9
Au@TiO <sub>2</sub>	104,2

La calor d'adsorció obtinguda pel  $\text{TiO}_2(\text{b})$  concorda amb els valors trobats a la bibliografia, amb un valor més proper al del suport oxidat i demostra la capacitat d'enllaç del suport amb el CO. En el cas dels catalitzadors d'or, les mostres  $\text{Au}/\text{TiO}_2(\text{b})$  i  $\text{Au}@\text{TiO}_2(\text{b})$  presenten calors d'adsorció dins del rang esperat i d'acord a la mida de la nanopartícula. En canvi la mostra  $\text{Au}@\text{TiO}_2$  presenta un calor d'adsorció més elevat i lleugerament superior als calors d'adsorció establerts per a centres insaturats d'or, que indicaria una elevada interacció Au-CO i, molt probablement, una menor mobilitat del CO.

### **3.3.9- Estudi per espectroscòpia de reflectància difosa**

Conèixer com es produeix l'adsorció dels reactius sobre la superfície d'un catalitzador, és una informació molt valuosa en catàlisi heterogènia. L'espectroscòpia d'infraroig per reflectància difosa permet estudiar mitjançant l'adsorció de molècules sonda sobre el material les característiques dels centres de coordinació, de la densitat electrònica i de l'entorn de coordinació.

Aquesta tècnica ha estat àmpliament utilitzada per determinar la naturalesa i la densitat electrònica dels centres dels catalitzadors d'or, ja que la freqüència de vibració del CO adsorbit en aquests centres es desplaça cap a freqüències menors en les partícules riques en electrons, i cap a freqüències majors de vibració en partícules deficientes d'electrons respecte l'or metàl·lic. De totes maneres, a l'hora de fer aquest anàlisi, cal tenir en compte diferents efectes que influïen la freqüència de vibració del CO, com són les interaccions amb el suport o la mida de la partícula. Així per exemple, càlculs teòrics mostren com la freqüència de vibració es desplaça cap a freqüències menors al disminuir el número d'àtoms d'or.<sup>[32]</sup> Per últim cal considerar la possibilitat que la interacció amb el CO modifiqui morfològicament i/o electrònicament la superfície del catalitzador. S'ha demostrat que la forma de les partícules d'or es modifica com a conseqüència de l'adsorció de CO.<sup>[30,33]</sup> Per tant, cal tenir molt present que els resultats que s'extreuen d'aquests experiment no donen informació de l'estat inicial, sinó de l'estat posterior de la interacció amb els reactants.

Estudis d'IR d'adsorció de CO en nanopartícules d'or suportades en  $\text{TiO}_2$  mostren una sola banda entre  $2100$  i  $2110 \text{ cm}^{-1}$ , que s'assignen a CO adsorbit en centres metàl·lics d'or.<sup>[31]</sup> Quan aquests experiments es porten a terme en presència d'oxigen, aquestes bandes es desplacen a  $2120$ - $2130 \text{ cm}^{-1}$  i s'assignen a CO i oxigen adsorbit en àtoms d'or a l'interfície metall-suport,<sup>[30]</sup> mentre que les

bandes a 2140-2160  $\text{cm}^{-1}$  s'atribueixen a CO adsorbit en centres  $\text{Au}^{\delta+}$ <sup>[30]</sup> o a petits clústers metàl·lics.<sup>[30,34]</sup> Les bandes de vibració en la regió de 1800-2050  $\text{cm}^{-1}$  s'associen a CO adsorbit en centres  $\text{Au}^{\delta-}$ .<sup>[30,34]</sup>

Els experiments de DRIFT acoblats a espectrometria de masses s'han portat a terme sota condicions de reacció d'oxidació per a quatre mostres amb dos pretractaments diferents: oxidació i reducció, de manera que s'han fet dues mesures per a cada mostra. Inicialment s'han sotmès la mostres a una etapa d'oxidació en aire o de reducció amb una mescla 12%  $\text{H}_2$ -Ar, a 150 °C. Seguidament un cop s'ha refredat la cel·la en atmosfera d'heli, s'ha tornat a escalfar fins a 150 °C, moment en el qual s'ha introduït una mescla de gasos de 9,87% CO-He i 10,03%  $\text{O}_2$ -He usant heli com a gas portador, amb un flux total de 30 mL/min i una relació molar  $\text{CO}/\text{O}_2 = 2$ . Després d'una hora de reacció s'ha aturat l'entrada de monòxid de carboni i oxigen i s'ha refredat la mostra sota atmosfera d'heli a temperatura ambient (*quenching*). Durant l'etapa de refredament, el CO i el  $\text{CO}_2$  lliure han anat desapareixent progressivament, mentre que el CO enllaçat s'ha quedat adherit a la superfície del material. La figura 3.11 mostra els espectres de DRIFT posterior al *quenching* de les mostres prèviament oxidades.

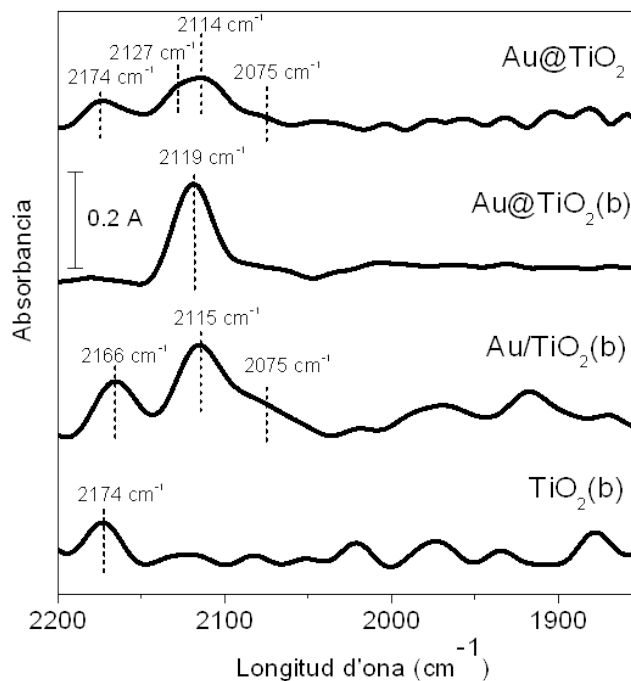


Figura 3.11. Espectres d'IR després de la reacció d'oxidació de CO de les mostres oxidades.

L'espectre IR de la mostra  $\text{TiO}_2(\text{b})$  presenta una única banda a  $2174 \text{ cm}^{-1}$ , la qual s'assigna a CO adsorbit en centres de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  en la superfície de l'antasa.<sup>[30,31,35]</sup> Les mostres  $\text{Au@TiO}_2$  i  $\text{Au/TiO}_2(\text{b})$  presenten diferents centres de coordinació del CO. En primer lloc s'observa una banda centrada a  $2174 - 2166 \text{ cm}^{-1}$  que s'associa a la mateixa banda obtinguda pel suport. En segon lloc s'observa una banda situada a  $2075 \text{ cm}^{-1}$  que s'assigna a CO adsorbit a espècies  $\text{Au}^0$  poc coordinades. Per últim, la banda centrada a  $2114 - 2115 \text{ cm}^{-1}$  i un possible satèl·lit a  $2127 \text{ cm}^{-1}$ , s'associa àtoms d'or carregats positivament,  $\text{Au}^{\delta+}$ , característic dels enllaços Au-O-Ti de la interfície metall-suport.<sup>[30,31-35]</sup> Aquesta mateixa banda s'observa també en la mostra  $\text{Au@TiO}_2(\text{b})$ , concretament a  $2119 \text{ cm}^{-1}$ , amb la diferència que aquesta mostra presenta una banda ben definida i única.

Paral·lelament s'han seguit els productes formats mitjançant espectrometria de masses. Durant la reacció d'oxidació de CO s'ha detectat la formació de  $\text{CO}_2$  en les mostres que contenen or. També s'ha detectat formació de formiats i carbonats en els primers minuts de reacció en les mostres que contenen or. La formació d'aquestes espècies s'associa a la reacció del CO amb l'oxigen superficial i amb espècies Au-OH, respectivament.<sup>[35]</sup>

A la figura 3.12 es mostren els espectres de DRIFT posterior al *quenching* de la reacció de les mostres prèviament reduïdes.

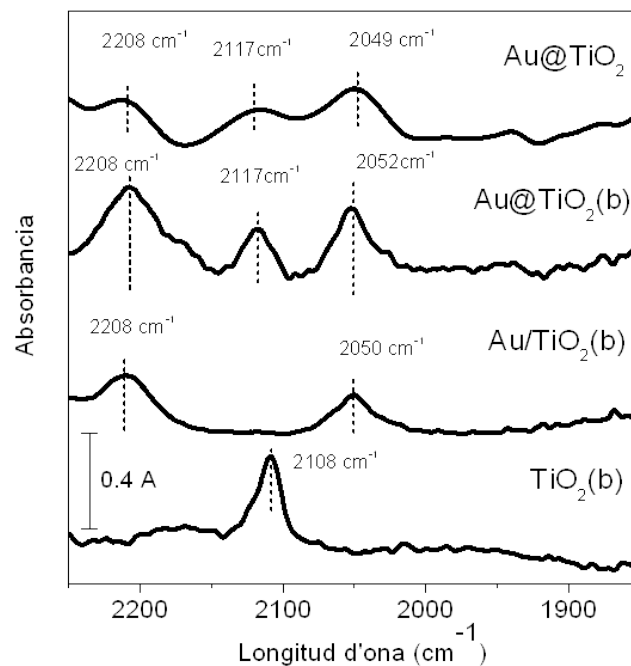


Figura 3.12. Espectres d'IR després de la reacció d'oxidació de CO de les mostres reduïdes.

L'espectre IR de la mostra  $\text{TiO}_2(\text{b})$  presenta una única banda a  $2108 \text{ cm}^{-1}$ . Aquesta banda s'associa a espècies de  $\text{Ti}^{3+}\text{-CO}$  i per tant mostra la capacitat reductible del suport. Les mostres  $\text{Au}/\text{TiO}_2(\text{b})$ ,  $\text{Au}@\text{TiO}_2(\text{b})$  i  $\text{Au}@\text{TiO}_2$  reduïdes presenten diferents centres de coordinació. Les bandes a  $2208 \text{ cm}^{-1}$  i la banda propera a  $2050 \text{ cm}^{-1}$  són comunes en les tres mostres. La primera s'associa a enllaços  $\sigma \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-CO}$  en centres àcids de la superfície de l'antasa<sup>[36]</sup> i la segona es relaciona amb àtoms d'or carregats negativament.<sup>[35]</sup> Per últim, les mostres  $\text{Au}@\text{TiO}_2(\text{b})$  i la  $\text{Au}@\text{TiO}_2$  presenten un banda a  $2117 \text{ cm}^{-1}$ , que s'associa a àtoms d'or carregats positivament,  $\text{Au}^{\delta+}$ .

Pel què fa a la formació de productes sota condicions de reacció, s'ha detectat la formació de  $\text{CO}_2$  en les mostres que contenen or, així com la formació de formiats i carbonats a l'inici de la reacció. En aquests experiments després de l'etapa de reducció, s'ha detectat una major activitat cap a la formació de  $\text{CO}_2$  de la mostra  $\text{Au}@\text{TiO}_2$  que en la mateixa mostra després de l'etapa d'oxidació.

Les mesures de DRIFT per aquesta família de mostres formades per nanopartícules d'or de 2,1 nm de diàmetre suportades en òxid de titani, han permès determinar els diferents centres de coordinació presents en la reacció d'oxidació de CO. En funció del tractament aplicat s'han observat variacions en les bandes obtingudes, però cal ser conscients que aquestes variacions no són únicament conseqüència de la carrega o de la forma de la partícula d'or, sinó també de la capacitat del CO de modificar-la. Així doncs per a la mostra  $\text{Au}@\text{TiO}_2(\text{b})$  oxidada, s'ha determinat un centre únic i definit, que s'associa a espècies d ' $\text{Au}^{\delta+}$ ' de la interfície metall-suport, mentre que per a la resta de mostres s'han obtinguts diferents centres de coordinació pel CO independentment del tractament aplicat.

### **3.4-Catalitzadors d'or per a la reacció d'oxidació i WGS**

#### **3.4.1-Introducció**

L'or ha estat clàssicament utilitzat per l'encunyació de monedes, per la fabricació de joies i altres arts, degut a la seva elevada estabilitat a l'oxidació a l'aire. Històricament s'ha considerat una substància inert perquè molt poques molècules es quimiadsorbeixen a la seva superfície.<sup>[37]</sup> En els darrers anys, l'or ha patit un renaixement vinculat a la nanociència amb els descobriments de Haruta i Hutchings.<sup>[38]</sup> A finals de la dècada dels vuitanta aquests dos investigadors van demostrar pràcticament alhora i de manera independent una enorme activitat en catalitzadors formats per



nanopartícules d'or, Haruta per a la oxidació de CO<sup>[39]</sup> a baixa temperatura i Hutchings per la hidrocloració d'etí a clorur de vinil.<sup>[40]</sup> A partir d'aquest descobriment molts investigadors han centrat els seus esforços en el desenvolupament i estudi d'aquests materials, figura 3.13.<sup>[38,41]</sup>

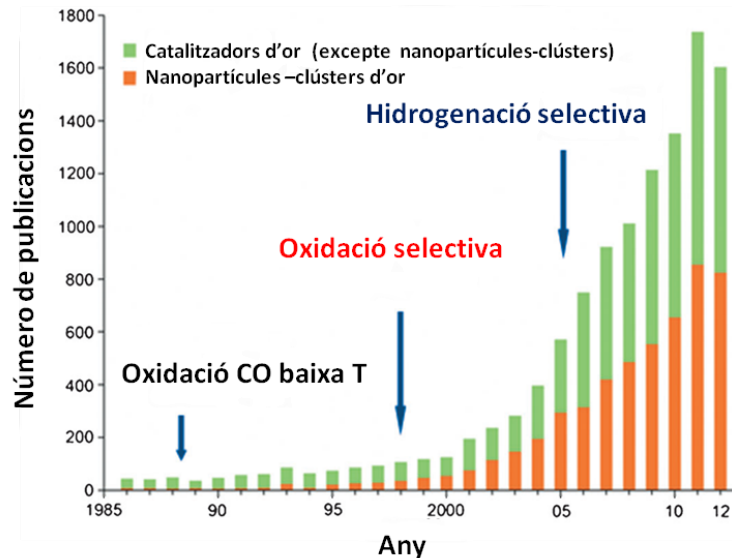


Figura 3.13. Número d'articles relacionats amb catalitzadors d'or en el període 1985-2012.

Una de les dificultats a superar a l'hora de sintetitzar nanopartícules d'or menors de 10 nm de diàmetre és que tendeixen a sinteritzar, degut al baix punt de fusió comparat amb el pal·ladi o el platí (Au 1063 °C, Pd 1550 °C, Pt 1763 °C), que pot ser fins i tot menor en el cas de les nanopartícules degut l'efecte *quantum-size* (327 °C).<sup>[42]</sup> Per altra banda, a l'hora de preparar catalitzadors suportats, l'or s'enllaça dèbilment a diferents òxids a causa de la seva elevada electronegativitat (2,3 eV) i un potencial d'ionització de 9,2 eV, que fa que sigui un donador d'electrons pobre.<sup>[37]</sup>

Un dels avantatges en l'ús de catalitzadors d'or respecte altres metalls preciosos és que es tracta d'un element més abundant que el platí, i que presenta un menor cost, figura 3.14. Es preveu que tot i el possible increment en la demanda, es tendeixi a una estabilització dels preus d'aquest metall en el futur.<sup>[43]</sup>

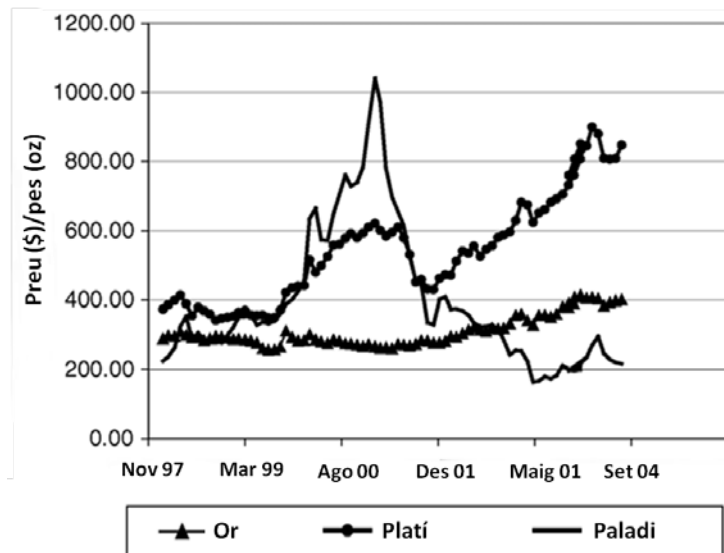


Figura 3.14. Preus de metalls preciosos del 1997 fins el 2004.

Els catalitzadors formats per nanopartícules d'or heterogenis han mostrat ser elevadament actius i selectius per a un gran nombre de reaccions sovint a temperatures més baixes que els catalitzadors industrials. Aquest comportament tant sorprenent fa que existeixin diferents usos per a aquests catalitzadors, que principalment es divideixen quatre àrees potencials d'aplicació:<sup>[43]</sup>

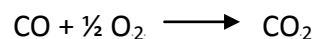
- 1) Tecnologies de descontaminació i controls d'emissió. Minimitzar les emissions de monòxid mitjançant l'ús de catalitzadors és una de les alternatives clares per a la protecció del medi ambient, per exemple per la purificació de l'aire a baixa temperatura, pel processament d'aigües residuals o per disminuir les emissions de CO dels vehicles. El seu interès rau en què es tracta d'una reacció a baixa temperatura i, per tant permetria minimitzar les emissions de CO que es produeixen amb els catalitzadors de tres vies basats en metalls del grup del platí, com a conseqüència d'una combustió incompleta per sota de 200 °C en el moment de l'arrencada del vehicle.<sup>[44,45]</sup>
- 2) Processos en la indústria química i major especialització dels productes. Una de les àrees potencials d'aquests catalitzadors és per a l'epoxidació selectiva del propè i d'altres olefines.<sup>[46]</sup> Altres aplicacions són la oxidació d'alcohols i d'aldehids, producció de clorur de vinil, producció de peròxid d'hidrogen, hidrogenacions selectives.<sup>[43,47]</sup>

- 3) Processament de l'hidrogen per a les piles de combustible. Un altre dels possibles camps d'aplicació per als catalitzadors d'or és en les piles de combustible, tot i que encara hi ha diferents aspectes a optimitzar: la reducció del cost global del sistema, les infraestructures relacionades amb l'hidrogen o el desenvolupament de catalitzadors de baix cost.<sup>[43]</sup> Actualment moltes de les reaccions que tenen lloc en el procés involucren catalitzadors del grup del platí, de manera que l'ús de catalitzadors de més baix cost seria una alternativa molt atractiva. Investigacions recents han demostrat que els catalitzadors d'or poden ser emprats amb eficiència en el processament d'hidrogen en relació a les piles de combustible, en els següents processos:<sup>[48]</sup> a) La reacció de desplaçament del vapor d'aigua, *water gas shift reaction* (WGS), per a la producció d'hidrogen net. b) L'eliminació oxidativa de CO, *preferential oxidation* (PROX) de les matèries primeres d'hidrogen o dins de les membranes de les piles de combustible, el qual allarga la vida útil i en millora la seva eficiència. c) L'ús dels catalitzadors d'or com a electrocatalitzadors en la cel·la.
- 4) Sensors de gasos o substàncies en solució. El catalitzador Au-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportat en una zeolita s'utilitzen des de l'any 1992 en els lavabos japonesos per a l'eliminació d'olors.<sup>[38,43]</sup>

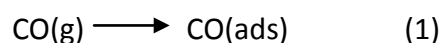
En aquest treball s'ha estudiat el comportament catalític d'aquests materials per la reacció d'oxidació de CO i en la reacció de WGS per aquest motiu es desenvolupa una mica més al detall les condicions requerides i els tipus de catalitzadors.

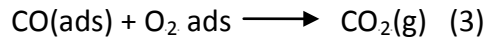
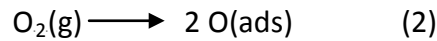
### **3.4.2-Reacció d'oxidació de CO a baixa temperatura**

La reacció d'oxidació de CO es tracta d'una reacció molt simple, on solament intervenen dos gasos com a reactius i un com a producte:



Estudis teòrics assumeixen que el CO s'oxida en reaccionar amb l'oxigen atòmic adsorbit mitjançant un mecanisme de Langmuir-Hinshelwood. Aquest mecanisme ha estat aplicat per descriure la reacció d'oxidació de CO en metalls del grup del platí i ha estat confirmat per diferents estudis.<sup>[49-51]</sup> En aquest model la reacció té lloc a la superfície del catalitzador en les següents etapes:<sup>[51]</sup>





En funció de les propietats del metall, l'etapa determinant de la reacció pot ser diferent. El diagrama de Volcano que es mostra a figura 3.15 mostra l'activitat catalítica per l'oxidació d'hidrogen d'una sèrie d'òxids metàl·lics, expressada al 50% de conversió de l'1% en volum d'hidrogen en l'aire per a una GHSV= 20000 h<sup>-1</sup> en funció de l'entalpia de formació de l'òxid per àtom d'oxigen, el que indica la força de l'enllaç M-O. Pels metalls a la dreta del diagrama l'activitat catalítica decreix en augmentar la força d'enllaç M-O, mentre que pels de l'esquerra, la força d'enllaç M-O és molt feble.<sup>[4]</sup> Per exemple, en el cas del ruteni, on els enllaços M-O tenen una elevada energia d'enllaç, l'etapa limitant de la reacció d'oxidació serà la reacció entre les espècies adsorbides a la superfície, és a dir l'etapa 3. Mentre que en altres metalls, com per exemple la plata, on l'energia d'enllaç M-O és més feble, l'etapa limitant serà l'adsorció o la desorció de l'oxigen molecular en la superfície del catalitzador.<sup>[52]</sup>

Per analogia als metalls del grup del platí, es suposa que l'or seguirà un mecanisme de Langmuir-Hinshelwood on l'absorció d'oxigen serà molt lenta i en serà l'etapa limitant.<sup>[4]</sup> De fet, l'oxigen no és capaç de dissociar-se en superfícies d'or. Per altra banda el CO només s'hi enllaça molt dèbilment a baixa temperatura, això fa que el temps de contacte entre el CO i l'Au en *bulk* tingui un temps de vida molt curt, i que la reacció no tingui lloc. En el cas de les nanopartícules d'or, l'energia d'enllaç CO-Au també és més feble que en metalls del grup del platí, però tot i això l'oxidació de CO té lloc en presència d'oxigen atòmic. Aquest fet que confirma que l'etapa determinant per a la reacció en catalitzadors d'or és la dissociació de l'oxigen molecular, ja que l'energia d'activació entre CO i O és extremadament baixa. Paral·lelament, s'ha comprovat que la velocitat de dissociació de l'oxigen molecular augmenta en incrementar el número d'àtoms d'or a amb posicions de coordinació lliures.<sup>[39]</sup>

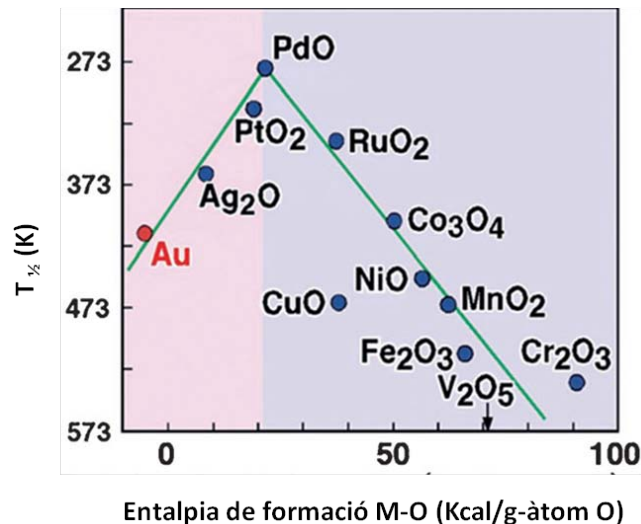


Figura 3.15. Activitat catalítica per l'oxidació d'hidrogen d'òxids metàl·lics al 50% de conversió de l'1% en volum d'hidrogen en l'aire per a una GHSV= 20000 h<sup>-1</sup> en funció de l'entàlpia de formació de l'òxid per àtom d'oxigen.

En general, les nanopartícules d'or suportades en diferents òxids presenten una elevada activitat per a la reacció d'oxidació de CO a baixa temperatura. Aquest comportament catalític es correlaciona amb diferents factors,<sup>[52,53]</sup> que es poden dividir en dos grans blocs:

- **en les nanopartícules d'or en si mateixes.** Generalment es relaciona l'activitat catalítica de les nanopartícules d'or respecte tres contribucions:

1) *quantum size*. L'activitat catalítica de les nanopartícules d'or altament disperses en òxids es relaciona en amb la mida de la partícula, sent major quan presenten una menor grandària.<sup>[37]</sup> Específicament les nanopartícules de 2 a 4 nm presenten una activitat dos ordres de magnitud superior a partícules més grosses (20-40 nm) a 25 °C. Les nanopartícules d'or són actives a l'oxidació de CO en diferents entorns.<sup>[52]</sup>

2) àtoms d'or amb posicions de coordinació lliures. Una de les justificacions principals és la presència d'àtoms d'or poc coordinats (vores, cantonades, superfície) que es relaciona amb la mida, forma i gruix de les partícules. Aquests àtoms poc coordinats s'associarien a centres d'enllaç o de dissociació de l'oxigen. Així les energies d'enllaç del CO i O són menors en disminuir el número de coordinació de l'or.<sup>[54]</sup>

3) transferència de càrrega metall-suport (estat d'oxidació de l'or). La interacció entre les nanopartícules d'or i el suport indueix a canvis en l'estructura electrònica de la nanopartícula, fet que proporciona un augment de l'activitat del catalitzador. Aquest augment s'associa a la presència de centres d'or en els estats  $Au^0$ ,  $Au^{\delta-}$ ,  $Au^{\delta+}$ . La controvèrsia existent sobre el grau i la direcció de la transferència de càrrega de l'or al suport, principalment en l'òxid de titani, no permet concloure d'una manera clara quin és el tipus de centre actiu per aquesta reacció. Haruta<sup>[45]</sup> i Campbell<sup>[44]</sup> proposen com a espècie activa les nanopartícules més petites d'or metàl·lic i suposen que l'activació del CO té lloc en la superfície del metall, mentre la frontera entre l'or i el suport es considera el centre actiu per l'activació del dioxigen.<sup>[45]</sup> D'altra banda altres autors atribueixen l'elevada activitat als centres  $Au^{\delta-}$ ,  $Au^{\delta+}$ , però el seu rol encara no ha estat clarament determinat.

- **en relació al suport.** Els efectes en relació al suport es poden entendre:

1) com a punts d'adsorció per als reactius. Tot i que l'activitat del catalitzador per a l'oxidació de CO té lloc en les nanopartícules metàl·liques d'or, el suport té algun rol en la reactivitat. El suport subministra posicions per l'ancoratge de les partícules i, per tant, té efecte en la forma i dispersió de les nanopartícules d'or.

2) mitjançant la formació d'una interfase activa or-òxid. En general, tant el metall com el suport són determinants en l'activitat del catalitzador. Quan les nanopartícules d'or es dipositen en carbons o polímers no són actives.<sup>[53]</sup> En suports no reductibles com  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$  tampoc són actives a 200 K, en canvi si que presenten activitat a temperatura ambient en presència d'humitat. En suports reductibles com  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CeO_2$  i  $Co_3O_4$ , les nanopartícules d'or inferiors a 5 nm són extremadament actives.<sup>[55,56]</sup> Tenint en compte l'elevada influència entre el tipus de suport i l'activitat d'aquests catalitzadors es prediu que la reacció té lloc en la interfase entre les partícules d'or i el suport, com es mostra a la figura 3.16.<sup>[31]</sup>

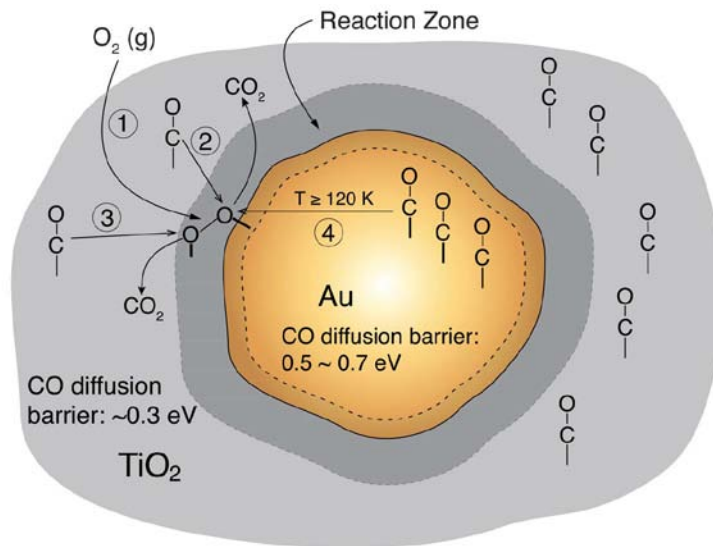


Figura 3.16. Esquema del mecanisme de l'oxidació de CO a baixa temperatura en un catalitzador Au-TiO<sub>2</sub>.<sup>[31]</sup>

3) transferència de càrrega metall-suport. Ha estat descrit anteriorment en el bloc de les nanopartícules d'or.

Tenint en compte totes aquestes consideracions, es pot concloure que els factors principals que afecten en l'activitat dels catalitzadors d'or estan relacionats amb la mida de la partícula, el contacte entre l'òxid i el suport.<sup>[57]</sup>

### 3.4.3-Reacció de WGS

Una de les reaccions clau per als sistemes de les piles de combustible és reduir la petita quantitat de CO que s'allibera a la sortida del reformador, que pot provocar un enverinament del catalitzador de platí. La termodinàmica de la reacció mostra que a menor temperatura la formació de monòxid de carboni serà menor, per tant els catalitzadors per a aquesta reacció necessiten diferents requeriments: ser altament actius a baixa temperatura, que no sigui necessari un procés d'activació, i que siguin resistents per als diferents cicles d'encesa i aturada.<sup>[43]</sup>



Tradicionalment els catalitzadors de coure han estat els més utilitzats per a la reacció de WGS a baixa temperatura. Malauradament aquests catalitzadors no són els més idonis per usar en la indústria de l'automòbil o per les piles de combustible, degut a que no són suficientment actius i són pirofòrics, per tant no són adequats per a les etapes d'arrencada i aturada. Per aquest motiu diferents investigadors s'han centrat en el desenvolupament dels catalitzadors basats en or, els quals mostren una major activitat que el catalitzador comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>[58]</sup> Dels diferents estudis es pot concloure que els catalitzadors de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Au/TiO<sub>2</sub> són dels més actius.<sup>[59]</sup> Els darrers anys també s'ha observat una major activitat i estabilitat en els catalitzadors Au/CeO<sub>2</sub> respecte el seu homòleg Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>[60,61]</sup> Recentment els catalitzadors Au/CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (110) han mostrat fins i tot un millor comportament que els catalitzadors Au/CeO<sub>2</sub> (111).<sup>[62]</sup>

Els centres actius per a aquesta reacció es proposen com els Au<sup>δ+</sup>,<sup>[63]</sup> i en el cas concret dels catalitzadors d'or suportats en CeO<sub>2</sub>, els centres actius es proposen com a clústers de 4 a 6 àtoms ancorats en les vacants d'oxigen del CeO<sub>2</sub>.<sup>[41]</sup> El problema és que normalment els cations d'or no són tèrmicament estables a les temperatures de treball per a la reacció de WGS (per sota de 250 °C).

Un dels principals inconvenients és la desactivació dels catalitzadors, per exemple els catalitzadors comercials actuals basats en coure es desactiven fàcilment per la formació de carbonats i/o formiats.<sup>[64]</sup> Els principals motius associats a la desactivació per als catalitzadors d'or en la WGS, s'atribueixen a la sinterització de les nanopartícules, o a canvis en l'estat d'oxidació de l'interacció or-suport.<sup>[37]</sup> Una estratègia plausible és intentar estabilitzar la presència de les espècies Au<sup>δ+</sup> a l'interfase entre les nanopartícules d'or i el suport, per tal d'augmentar l'energia d'enllaç del CO quimiadsorbit.<sup>[63]</sup>

### **3.5- Reactivitat i comportament catalític**

#### **3.5.1- Condicions experimentals**

##### **a) reacció d'oxidació de CO:**

La reacció d'oxidació de CO s'ha portat a terme en l'equip Microactivity Reference en el rang de temperatures de 25-250 °C a pressió atmosfèrica. Per a la mescla de reacció s'ha usat una barreja



de gasos de 8,1% CO i aire, amb una relació molar CO/O<sub>2</sub> =2. Aquesta mescla s'ha diluït amb heli per tal de treballar amb una velocitat espacial (*GHSV= gas hourly space velocity*) de 6700 h<sup>-1</sup> i un flux total de 55 mL/min. Per als diferents assajos s'han usat 100 mg de catalitzador diluït amb SiC inert de 0,21 mm de diàmetre fins a obtenir un llit catalític de 0,5 mL. Abans d'analitzar els productes a cada temperatura s'han deixat 10 min d'estabilització.

### b) reacció de desplaçament de l'aigua (WGS):

La reacció de desplaçament de l'aigua s'han portat a terme en l'equip Microactivity Reference en el rang de temperatures de 200-450 °C a pressió atmosfèrica. Per a la mescla de reacció s'ha usat una barreja de vapor que conté 7,5% CO i 19,6% H<sub>2</sub>O amb una relació molar H<sub>2</sub>O/CO =2,6. Aquesta mescla s'ha diluït amb argó per tal de treballar amb una velocitat espacial de 9965 h<sup>-1</sup> i un flux total de 80 mL/min. Per als diferents assajos s'han usat 100 mg de catalitzador diluït amb SiC inert de 0,21 mm de diàmetre fins a obtenir un llit catalític de 0,5 mL. Abans d'analitzar els productes a cada temperatura s'han deixat 10 min d'estabilització.

### Mètode de càlcul

Els resultats d'aquesta part del treball s'expressen com a percentatge de la conversió de monòxid de carboni en respecte els alimentats segons l'expressió:

- Conversió: 
$$X(\%) = \left[ \frac{\text{mols CO convertits}}{\text{mols CO alimentats}} \right] \cdot 100 \quad (\text{eq. 13})$$

- Taxa específica de formació: 
$$\eta = \left[ \frac{\text{mols CO convertits}}{g_{\text{cat}} \cdot s} \right] \quad (\text{eq. 14})$$

Mitjançant l'equació d'Arrhenius s'ha calculat l'energia d'activació per cadascuna de les reaccions:

- Energia d'activació: 
$$K_1 = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (\text{eq. 15})$$

### **3.5.2-Anàlisi dels resultats: reacció d'oxidació de CO**

Els resultats obtinguts de la reacció d'oxidació de CO sense cap tractament previ d'activació es mostren en la figura 3.17. La mostra Au@TiO<sub>2</sub> (b) presenta valors de conversió propers al 80% a 50°C i pràcticament del 100% a partir de 100 °C, moment a partir del qual la conversió es manté

constant en tot el rang de temperatures. El catalitzador sense espaiador orgànic mostra una menor conversió que la mostra amb espaiador, amb valors de conversió de CO propers al 50% a 150 °C. La taxa específica de formació de CO a 50 °C per al catalitzador Au@TiO<sub>2</sub> (b) és de 0,45 mol CO/(gAu·h). Aquests resultats provenen la presència i l'accessibilitat de les nanopartícules d'or en la xarxa mesoporosa de l'òxid de titani. En la mostra Au/TiO<sub>2</sub> (b) en que les nanopartícules d'or han estat dipositades mitjançant el mètode d'impregnació per humitat incipient al mínim volum, mostra molt poca activitat en la reacció d'oxidació de CO amb valors de conversió al voltant del 10% a 250 °C. Aquest resultats són lleugerament superiors als obtinguts amb el suport TiO<sub>2</sub>(b) sol, on s'obtenen valors de conversió del 7% a 250 °C.

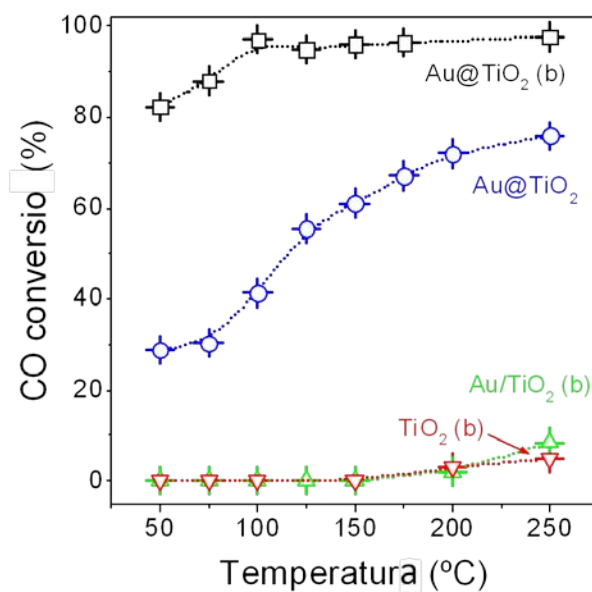


Figura 3.17. Percentatge de conversió de CO en funció de la temperatura pels catalitzadors TiO<sub>2</sub> (b), Au/TiO<sub>2</sub> (b), Au@TiO<sub>2</sub> i Au@TiO<sub>2</sub> (b).

Aquest valors tant pobres en la conversió de CO per a la mostra Au/TiO<sub>2</sub> es poden entendre com a resultat de la sinterització de les partícules d'or en superfície. A la figura 3.18 es mostra el difractograma, on s'aprecia el màxim de difracció de la fase cúbica de l'or corresponent al patró 04-0784 detectat en la mostra Au/TiO<sub>2</sub> (b), que posa de manifest la sinterització de les nanopartícules d'or en aquest catalitzador. De fet, quan es preparen catalitzadors d'or mitjançant el mètode de la humitat incipient normalment s'obtenen partícules d'or superiors a 30 nm de diàmetre, mentre que en el cas de partícules de Pt dipositades amb el mateix mètode, es mantenen al voltant de 3 nm.<sup>[65]</sup> Aquest fet es justifica com a conseqüència del baix punt de fusió de l'or, que acostuma a ser menor

en el cas de nanopartícules d'or de 2 nm degut a l'efecte del *quantum size*. Per tant, en els catalitzadors d'or preparats per aquest mètode s'espera una major sinterització de les nanopartícules, que donaran lloc a dispersions i activitats molt més baixes.

Generalment s'accepta que el fenomen de la sinterització en els catalitzadors Au-TiO<sub>2</sub>, té lloc mitjançant el mecanisme de *Ostwald ripening*.<sup>[37]</sup> Aquest procés espontani està termodinàmicament afavorit per tal de minimitzar l'energia total del sistema, ja que les partícules grosses són energèticament més favorables degut a la seva menor proporció superfície volum, que provoca el creixement de les partícules grosses mentre que les petites van disminuint.

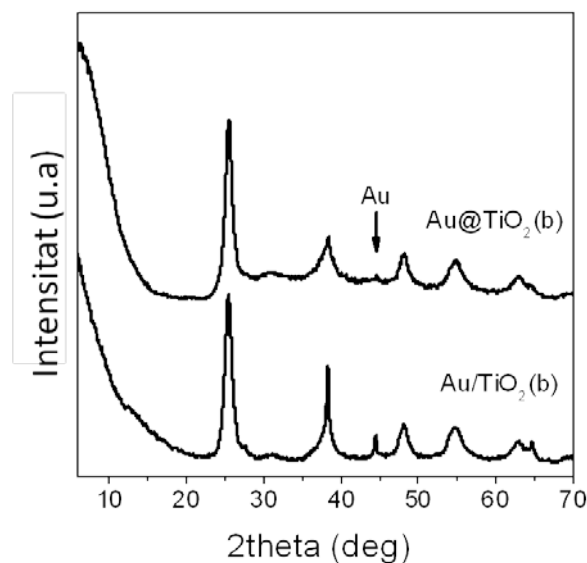


Figura 3.18. Diffractograms de les mostres Au/TiO<sub>2</sub> (b) i Au@TiO<sub>2</sub> (b).

A partir dels resultats obtinguts a les diferents temperatures s'ha calculat l'energia d'activació aparent per a la reacció d'oxidació de CO. El càlcul s'ha fet a partir de l'equació d'Arrhenius descrita prèviament (eq. 15). A la taula 3.9 es mostren les energies d'activació aparents obtingudes a baixa temperatura per a les quatre reaccions assajades. De la representació del  $\ln(\text{mol CO}_{\text{conv}}/\text{mol Au}\cdot\text{s})$  enfront  $1000/T(\text{K})$  que es mostra en la figura 3.19, es pot veure com cap de les quatre reaccions estudiades segueix una tendència lineal. Aquest comportament és habitual en una reacció bimolecular on un dels gasos s'adsorbeix més fortament a la superfície del catalitzador, com succeeix en la reacció d'oxidació de CO. En aquests casos l'energia d'activació aparent dependrà majoritàriament de la pressió parcial d'aquest reactiu.<sup>[66]</sup>

$$E_a = E_t - \Delta H_{a,A}^\ominus + \Delta H_{b,B}^\ominus$$

En augmentar la temperatura la concentració superficial d'aquest reactiu decreix i pot arribar a superar l'efecte de la constant fins arribar a un màxim. A partir d'aquest màxim, l'energia d'activació presentarà valors negatius a altes temperatures. Una explicació addicional a la no linealitat de la representació d'Arrhenius està relacionada amb el fet que l'arribada dels reactius a la superfície del catalitzador és molt més lenta que la reacció en la superfície. Aleshores quan s'augmenta la temperatura es produeix un canvi en règim de la reacció: de control cinètic a un règim de transport de massa.<sup>[66]</sup> Els resultats obtinguts mostren una menor energia d'activació de la reacció en els materials encapsulats que en el catalitzador impregnat i el suport. Aquests resultats confirmen l'accessibilitat i la no agregació de les nanopartícules d'or en la xarxa porosa de TiO<sub>2</sub>.

Taula 3.9. Energies d'activació aparent per a la reacció d'oxidació de CO sense cap pretractament de les mostres Au@TiO<sub>2</sub>, Au@TiO<sub>2</sub> (b), Au/TiO<sub>2</sub> (b), TiO<sub>2</sub> (b).

Mostra	Ea (KJ/mol)
Au@TiO <sub>2</sub>	23,8
Au@TiO <sub>2</sub> (b)	22,6
Au/TiO <sub>2</sub> (b)	34,4
TiO <sub>2</sub> (b)	41,9

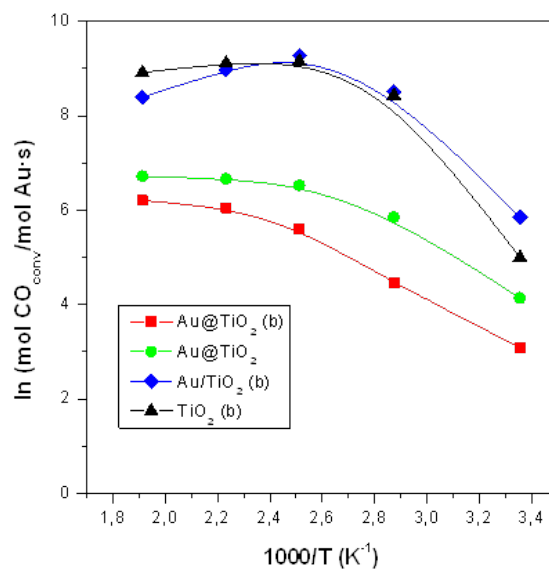


Figura 3.19. Representació del  $\ln$  (mol  $\text{CO}_{\text{conv}}/\text{mol Au}\cdot\text{s}$ ) en funció de la temperatura per a la reacció d'oxidació de CO sense cap tractament previ.

L'estabilitat del catalitzador  $\text{Au@TiO}_2$  (b) es va estudiar a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  en condicions del 25% de conversió de CO. Aquest assaig es va portar a terme amb 30 mg de catalitzador en les condicions experimentals que s'han descrit prèviament. Després de 60 h de reacció es va observar una desactivació menor del 0,5%, que posa de manifest l'elevada estabilitat de les nanopartícules d'or embolcallades per la matriu d'òxid de titani.

De l'estudi del comportament catalític d'aquestes mostres després d'un tractament de reducció amb 12%  $\text{H}_2$ -Ar a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , es van obtenir valors de conversió inferiors al 10% en tot el rang de temperatures, només la mostra  $\text{Au@TiO}_2$  va presentar valors de conversió superiors al 10% per sobre dels  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . En aquesta mostra la conversió de CO va augmentar amb la temperatura des d'un 20% a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  fins al 73% a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

### **3.5.3-Anàlisi dels resultats: reacció de WGS**

Finalment es va estudiar el comportament catalític dels materials amb nanopartícules d'or per a la reacció de WGS. Aquests assajos es van portar a terme sense cap tractament d'activació previ tenint en compte els resultats obtinguts en la reacció d'oxidació de CO, amb el següent cicle de temperatures:  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (1h) -  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (1h) -  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (1h) -  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (1h) -  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (1h) -  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (1h) -  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (1h). A la figura 3.20 es mostra l'activitat cap a la formació d'hidrogen per aquests catalitzadors en el punt final a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Novament el catalitzador  $\text{Au@TiO}_2$  (b) és el que presenta millor capacitat per la formació d'hidrogen, seguit del catalitzador  $\text{Au@TiO}_2$ , i en darrer lloc el catalitzador impregnat,  $\text{Au/TiO}_2$  (b). Aquesta diferència en el comportament s'atribueix a la sinterització de les partícules d'or en la superfície del catalitzador, com ja succeïa en la reacció d'oxidació de CO per a aquest mateix catalitzador.

## Estudi de nanocatalitzadors per encapsulament

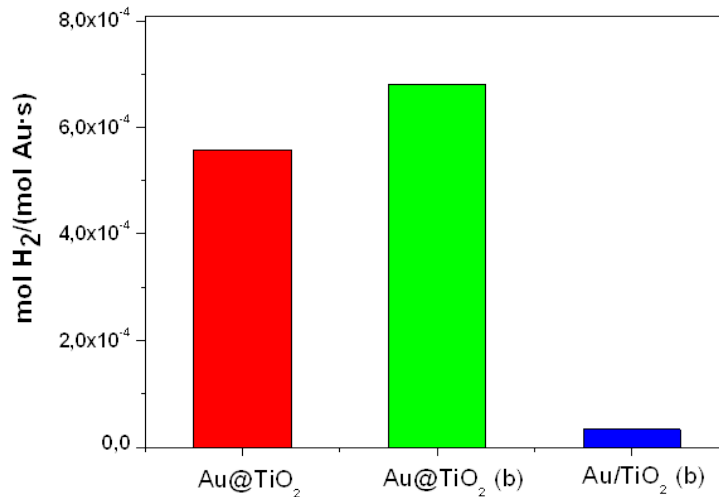


Figura 3.20. Activitat dels catalitzadors en el punt final de la reacció a 250 °C.

Malauradament per a tots els catalitzadors s'han obtingut valors de conversió força baixos, només el catalitzador Au@TiO<sub>2</sub> (b) va presentar conversions per sobre del 5% a 200 °C. En augmentar la temperatura s'ha observat una disminució de l'activitat i la conversió, que en el cas dels catalitzadors amb nanopartícules d'or encapsulades sembla recuperar-se per sobre dels 400 °C. A la figura 3.21 es mostra la capacitat de formació d'hidrogen en funció de la temperatura per als tres catalitzadors estudiats. Un dels principals problemes dels catalitzadors d'or per a la reacció de WGS és la seva baixa estabilitat, així com la seva desactivació.<sup>[37]</sup> En general la desactivació dels catalitzadors d'or per aquesta reacció s'atribueix a diferents factors com són la sinterització de les partícules,<sup>[66,67]</sup> canvis en l'estat d'oxidació de l'or<sup>[68]</sup> i a la formació de carbonats o formiats en superfície.<sup>[69,70]</sup> El fet que en els catalitzadors encapsulats la capacitat de formació dels productes es recuperi per sobre de 400 °C sembla indicar que per a aquests catalitzadors la sinterització de les partícules no és la causa de la desactivació. Per tant es confirmaria la capacitat del mètode de síntesi per a l'estabilització de les nanopartícules d'or.

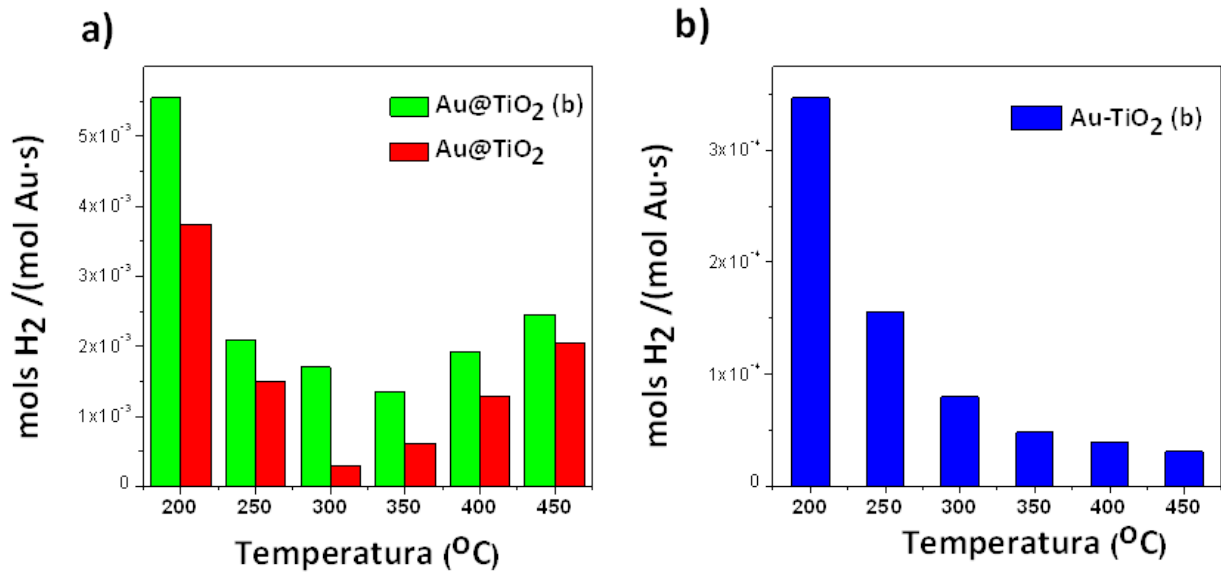


Figura 3.21. Taxa específica de formació d'hidrogen dels catalitzadors Au@TiO<sub>2</sub> (b), Au@TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>(b).

### 3.6-Conclusions

S'ha descrit un procediment general per a preparar materials altament dispersos i accessibles amb elevada àrea superficial format per nanopartícules amb activitat catalítica encapsulades en el suport.

L'ús d'espaiadors orgànics com a lligands entre àtoms de titani ha permès sintetitzar estructures híbrides orgànica-inorgàniques amb porositat controlada. Aquests materials mesoporosos eviten i bloquegen el creixement i agregació de les nanopartícules d'or, per tant minimitzen la sinterització que normalment té lloc en l'etapa de calcinació i incrementen les interaccions entre les nanopartícules metàl·liques i el suport. La bona accessibilitat de les nanopartícules d'or ha estat confirmada amb una elevada conversió de CO a CO<sub>2</sub> a baixa temperatura en la mostra Au@TiO<sub>2</sub>(b). Els resultats obtinguts per espectroscòpia DRIFT mostren una banda única i ben definida en el catalitzador Au@TiO<sub>2</sub>(b), que s'associa a espècies Au<sup>δ+</sup> característic dels enllaços Au-O-Ti de la interfície metall-suport.

## Bibliografia

---

1. Corma, A; Garcia, H. "Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions". *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37(9), 2096-2126.
2. Yu, X.; Shavel, A.; An, X.; Luo, Z., Ibáñez, M., Cabot, A. "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-Pt and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-Au heterostructured nanoparticles for photocatalytic water splitting and pollutant degradation". *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136(26), 9236-9239.
3. Li, W.; Zamani, R.; Ibáñez, M.; Cadavid, D.; Shavel, A., Morante, J. R.; Cabot, A. "Metal ions to control the morphology of semiconductor nanoparticles: copper selenide nanocubes". *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135(12), 4664-4667.
4. Yu, X.; An, X.; Shavel, A.; Ibáñez, M.; Cabot, A. "Effect of Ga content on the photocatalytic hydrogen evolution of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>S<sub>2</sub> nanocrystals". *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2, 12317-12322.
5. Cadavid, D.; Ibáñez, M.; Anselmi-Tamburini, U.; Durá, O. J.; Torre, M. A. L. D. L.; Cabot, A. "Thermoelectric properties of bottom-up assembled Bi<sub>2</sub>S<sub>3x</sub>Te<sub>x</sub> nanocomposites". *International Journal of Nanotechnology*, **2014**, 11(9), 773-784.
6. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". *Nature*, **1992**, 359(6397), 710-712.
7. Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Sheppard, E. W. "Development of a formation mechanism for M41S materials". *Studies in surface science and catalysis*, **1994**, 84, 53-60.
8. Joo, S. H.; Park, J. Y.; Tsung, C.-K.; Yamada, Y.; Yang, P.; Somorjai, G. A. "Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions". *Nature materials*, **2008**, 8(2), 126-131.
9. Park, J.-N.; Forman, A. J.; Tang, W.; Cheng, J.; Hu, Y.-S.; Lin, H.; McFarland, E. W. "Highly Active and Sinter-Resistant Pd-Nanoparticle Catalysts Encapsulated in Silica". *Small*, **2008**, 4(10), 1694-1697.
10. Liu, S. H.; Han, M. Y. "Synthesis, Functionalization, and Bioconjugation of Monodisperse, Silica-Coated Gold Nanoparticles: Robust Bioprobes". *Advanced Functional Materials*, **2005**, 15(6), 961-967.



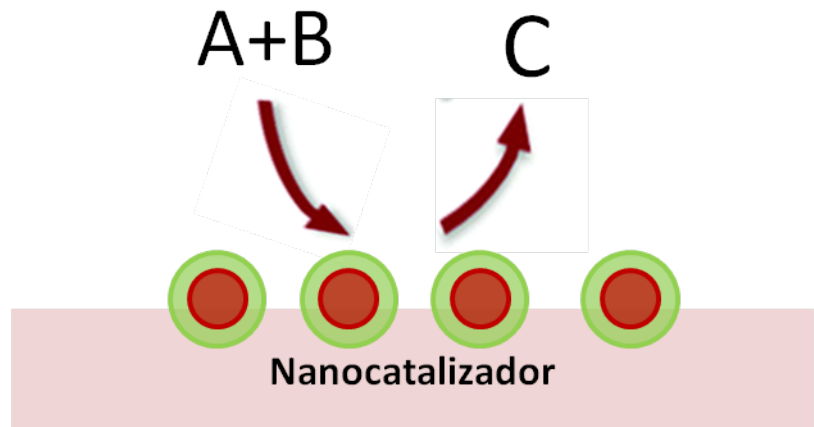
11. Cargnello, M.; Montini, T.; Polizzi, S.; Wieder, N. L.; Gorte, R. J.; Graziani, M.; Fornasiero, P. "Novel embedded Pd@ CeO<sub>2</sub> catalysts: a way to active and stable catalysts". *Dalton Transactions*, **2010**, 39(8), 2122-2127.
12. Budroni, G; Corma, A. "Gold–Organic–Inorganic High-Surface-Area Materials as Precursors of Highly Active Catalysts". *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45, 20, 3328-3331.
13. Budroni, G.; Corma, A.; García, H.; Primo, A. "Pd nanoparticles embedded in sponge-like porous silica as a Suzuki–Miyaura catalyst: Similarities and differences with homogeneous catalysts". *Journal of Catalysis*, **2007**, 251, 2, 345-353.
14. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing". Gulf Professional Publishing, **1990**.
15. Sanchez, C.; Livage, J.; Henry, M.; Babonneau, F. "Chemical modification of alkoxide precursors". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, 100, 1, 65-76.
16. Sabo, M.; Böhlmann, W.; Kaskel, S. "Titanium terephthalate (TT-1) hybrid materials with high specific surface area". *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, 16(24), 2354-2357.
17. Boettcher, S. W.; Bartl, M. H.; Hu, J. G.; Stucky, G. D. "Structural analysis of hybrid titania-based mesostructured composites". *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127(27), 9721-9730.
18. Fierro-Gonzalez, J. C.; Gates, B. C. "Catalysis by gold dispersed on supports: The importance of cationic gold". *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37(9), 2127-2134.
19. Sing, K. S. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure and applied chemistry*, **1985**, 57(4), 603-619.
20. Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F. "Verified syntheses of mesoporous materials". *Microporous and mesoporous materials*, **2009**, 125(3), 170-223.
21. Arrii, S.; Morfin, F.; Renouprez, A. J.; Rousset, J. L. "Oxidation of CO on gold supported catalysts prepared by laser vaporization: direct evidence of support contribution". *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126(4), 1199-1205.
22. Lignier, P.; Comotti, M.; Schüth, F.; Rousset, J. L. "Effect of the titania morphology on the Au/TiO<sub>2</sub> catalyzed aerobic epoxidation of stilbene". *Catalysis Today*, **2009**, 141(3), 355-360.
23. Zhu, S.; Liang, S.; Gu, Q.; Xie, L.; Wang, J.; Ding, Z.; Liu, P. "Effect of Au supported TiO<sub>2</sub> with dominant exposed {001} facets on the visible-light photocatalytic activity". *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, 119, 146-155.

24. Kruse, N.; Chenakin, S. "XPS characterization of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects". *Applied Catalysis A: General*, **2011**, 391(1), 367-376.
25. Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.; Gale, L. H. "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis". *Surface and Interface Analysis*, **1981**, 3(5), 211-225.
26. [www.lasurface.com](http://www.lasurface.com)
27. Derrouiche, S., Gravejat, P., Bianchi, D. "Heats of Adsorption of Linear CO Species Adsorbed on the Au<sup>0</sup> and Ti<sup>+6</sup> Sites of a 1% Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst Using in Situ FTIR Spectroscopy under Adsorption Equilibrium". *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13010–13015.
28. Meier, D. C., Goodman, D. W. "The influence of metal cluster size on adsorption energies: CO adsorbed on Au clusters supported on TiO<sub>2</sub>". *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126(6), 1892-1899.
29. Raupp, G. B., Dumesic, J. A. "Adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, and water on titania surfaces with different oxidation states". *The Journal of Physical Chemistry*, **1985**, 89(24), 5240-5246.
30. Boronat, M., Concepción, P., Corma, A. "Unravelling the nature of gold surface sites by combining IR spectroscopy and DFT calculations. Implications in catalysis". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113(38), 16772-16784.
31. Green, I. X., Tang, W., Neurock, M. Yates, J. T. "Spectroscopic Observation of Dual Catalytic Sites During Oxidation of CO on a Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst". *Science*, **2011**, 333, 736–739.
32. Piccolo, L., Loffreda, D., Cadete Santos Aires, F. J., Deranlot, C., Jugnet, Y., Sautet, P., Bertolini, J. C. "The adsorption of CO on Au (111) at elevated pressures studied by STM, RAIRS and DFT calculations". *Surface science*, **2004**, 566, 995-1000.
33. Yoshida, H., Kuwauchi, Y., Jinschek, J. R., Sun, K., Tanaka, S., Kohyama, M., Takeda, S. "Visualizing gas molecules interacting with supported nanoparticulate catalysts at reaction conditions". *Science*, **2012**, 335(6066), 317-319.
34. Meyer, R.; Lemire, C.; Shaikhutdinov, S. K.; Freund, H.-J. "Surface chemistry of catalysis by gold". *Gold Bulletin*, **2004**, 37, 1-2, 72-124.
35. Raphulu, M. C., McPherson, J., Van Der Lingen, E., Anderson, J. A., Scurrill, M. S. "Investigation of the active site and the mode of Au/TiO<sub>2</sub> catalyst deactivation using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS)". *Gold bulletin*, **2010**, 43(1), 21-28.

36. Hadjiivanov, K.; Lamotte, J.; Klissurski, D. "Surface Chemistry of Titania (Anatase) and Titania-supported Catalysts". *Chemical Society Reviews* **1996**, 61-69.
37. Gong, J. "Structure and surface chemistry of gold-based model catalysts". *Chemical reviews*, **2012**, 112(5), 2987-3054.
38. Haruta, M. "Chance and Necessity: My Encounter with Gold Catalysts". *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53, 1, 52-56.
39. Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide". *Journal of Catalysis*, **1989**, 115, 2, 301-309.
40. Hutchings, G. J. *Journal of Catalysis*, **1985**, 96, 292.
41. Hashimi, A.; Stephen, K.; Hutchings, G. J. "Gold catalysis". *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45, 47, 7896-7936.
42. Borel, J. P. "Thermodynamical size effect and the structure of metallic clusters". *Surface Science*, **1981**, 106(1), 1-9.
43. Corti, C. W.; Holliday, R. J.; Thompson, D. T. "Commercial aspects of gold catalysis". *Applied Catalysis A: General*, **2005**, 291, 1, 253-261.
44. Campbell, C. T. "The active site in nanoparticle gold catalysis". *Science*, **2004**, 306, 5694, 234-235.
45. Haruta, M. "Size- and support-dependency in the catalysis of gold". *Catalysis Today*, **1997**, 36, 1, 153-166.
46. Sinha, A. K.; Seelan, S.; Tsubota, S.; Haruta, M. "Catalysis by gold nanoparticles: epoxidation of propene". *Topics in catalysis*, **2004**, 29, 3-4, 95-102.
47. Zhang, Y.; Cui, X.; Shi, F.; Deng, Y. "Nano-gold catalysis in fine chemical synthesis". *Chemical reviews*, **2011**, 112(4), 2467-2505.
48. Cameron, D.; Holliday, R.; Thompson, D. "Gold's future role in fuel cell systems". *Journal of Power Sources*, **2003**, 118(1), 298-303.
49. Cisternas, J.; Holmes, P.; Kevrekidis, I. G.; Li, X. "CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and the derivation of lumped models". *The Journal of chemical physics*, **2003**, 118, 7, 3312-3328.
50. Baxter, R. J.; Hu, P. "Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred". *The Journal of chemical physics*, **2002**, 116, 11, 4379-4381.

51. Hopstaken, M. J. P.; Niemanstverdriet, J. W. "Structure sensitivity in the CO oxidation on rhodium: Effect of adsorbate coverages on oxidation kinetics on Rh (100) and Rh (111)". *The Journal of Chemical Physics*, **2000**, *113*(13), 5457-5465.
52. Min, B. K.; Friend, C. M. "Heterogeneous gold-based catalysis for chemistry: low-temperature CO oxidation and propene oxidation". *Chemical reviews*, **2007**, *107*(6), 2709-2724.
53. Takei, T.; Okuda, I.; Bando, K. K.; Akita, T.; Haruta, M. "Gold clusters supported on La (OH)<sub>3</sub> for CO oxidation at 193K". *Chemical Physics Letters*, **2010**, *493*(4), 207-211.
54. Lopez, N.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T.; Norskov, J. K. *Journal of Catalysis*, **2004**, *223*, 232.
55. Zhong, Z.; Highfield, J.; Lin, M.; Teo, J.; Han, Y. "Insights into the Oxidation and Decomposition of CO on Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Coupled TG-FTIR". *Langmuir*, **2008**, *24*, 16, 8576-8582.
56. Okumura, M.; Tsubota, S.; Haruta, M. "Vital role of moisture in the catalytic activity of supported gold nanoparticles". *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, *43*, 16, 2129-2132.
57. Haruta, M. "Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides". *Cattech*, **2002**, *6*, 3, 102-115.
58. Andreeva, D. "Low temperature water gas shift over gold catalysts" *Gold Bulletin* **2002**, *35*(3), 82-88.
59. Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Andreeva, D.; Tabakova, T. "FTIR Study of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts". *Journal of Catalysis*, **1999**, *188*(1), 176-185.
60. Fu, Q.; Weber, A.; Flytzani-Stephanopoulos, M.. "Nanostructured Au-CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature water-gas shift". *Catalysis Letters*, **2001**, *77*, 1-3, 87-95.
61. Baschuk, J. J.; Li, X. "Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells". *International Journal of Energy Research*, **2001**, *25*, 8, 695-713.
62. Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Hrbek, J.; Evans, J.; Perez, M. "Water Gas Shift Reaction on Cu and Au Nanoparticles Supported on CeO<sub>2</sub> (111) and ZnO (0001): Intrinsic Activity and Importance of Support Interactions". *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *46*, 8, 1329-1332.
63. Liu, Z.-P.; Jenkins, S. J.; King, D. A. "Origin and activity of oxidized gold in water-gas-shift catalysis". *Physical review letters*, **2005**, *94*, 19, 196102.
64. Kim, C. H.; Thompson, L. T. "Deactivation of Au/CeO<sub>2</sub> water gas shift catalysts". *Journal of Catalysis*, **2005**, *230*, 1, 66-74.

65. Haruta, M. "When gold is not noble: catalysis by nanoparticles". *The Chemical Record*, **2003**, 3, 2, 75-87.
66. Ponec, V.; Bond, G. "Catalysis by metals and alloys". Elsevier, **1995**.
67. Bond, G. "Mechanisms of the gold-catalysed water-gas shift". *Gold Bulletin*, **2009**, 42(4), 337-342.
68. Wang, J., Kispersky, V. F., Nicholas Delgass, W., Ribeiro, F. H. "Determination of the Au active site and surface active species via operando/transmission FTIR and isotopic transient experiments on 2.3 wt.% Au/TiO<sub>2</sub> for the WGS reaction". *Journal of Catalysis*, **2012**, 289, 171-178.
69. Silberova, B. A. A., Makkee, M., Moulijn, J. A. "Mechanism of deactivation of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under water-gas shift conditions". *Topics in Catalysis*, **2007**, 44(1-2), 209-221.
70. Kim, C. H., Thompson, L. T. (2005). "Deactivation of Au/CeO<sub>x</sub> water gas shift catalysts". *Journal of Catalysis*, **2005**, 230(1), 66-74.



## 4-Estudi de nanocatalitzadors bimetàl·lics

---

### 4.1-Síntesi de nanopartícules de Co, Cu i Co@Cu

En aquest apartat s'ha desenvolupat la síntesi de nanopartícules elementals de cobalt i coure i nanopartícules bimetàl·liques de cobalt-coure amb diferents proporcions dels dos elements amb l'objectiu d'estudiar l'efecte bifuncional i/o sinèrgic d'aquests centres amb estructura, morfologia i composició controlada. A l'inici es fa una breu revisió dels usos i propietats dels materials monometàl·lics, així com dels mètodes més destacats per a preparar nanopartícules d'aquests dos metalls. Finalment es descriu la preparativa i metodologia desenvolupada per a la preparació de les partícules bimetàl·liques.

#### 4.1.1-Síntesi de nanopartícules de coure

Les nanopartícules de coure són una alternativa econòmica a les nanopartícules de metalls preciosos i presenta unes propietats molt interessants que els hi permeten ser utilitzades en un ampli rang d'aplicacions com són la catàlisi, fotocatàlisi, electrocatàlisi, i aplicacions electròniques, òptoelectròniques i fins i tot fotòniques.<sup>[1,2]</sup> El coure metàl·lic presenta unes interessants propietats òptiques degut a la ressonància de plasmó superficial en la regió visible de l'espectre que permet que les nanopartícules de coure es puguin utilitzar per exemple per diagnòsi clínica.<sup>[3]</sup> Des del punt de vista de la catàlisi, els catalitzadors de coure s'usen entre d'altres aplicacions industrials per la síntesi de metanol,<sup>[4]</sup> per la producció d'hidrogen i per la reacció de desplaçament de l'aigua

(WGS).<sup>[5]</sup> Per altra banda, les partícules de coure són molt sensibles a l'oxidació a l'aire, de manera que per prevenir-ne la oxidació cal mantenir-les en atmosfera inert, encara que normalment, pel seu ús com a catalitzador requeriran un tractament d'activació previ a la reacció. Tot i així, les partícules d'òxids de coure,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (de color vermellós o groguenc) i  $\text{CuO}$  (òxid de color negre), també resulten d'interès tant en el camp de la catàlisi com pel fet que el  $\text{Cu}_2\text{O}$  és un semiconductor tipus p amb un *band gap directe* de 2 eV i un elevat coeficient d'absorció, que fa que sigui un bon candidat per a sensors de gasos o per a aplicacions fotocatalítiques, i fins i tot per a fotovoltaica.<sup>[6]</sup>

Les nanopartícules de coure metàl·liques i d'òxid de coure (I) solen cristal·litzar en estructura cúbica centrada a les cares (fcc), mentre que els òxids de coure(II) donen lloc a una estructura monoclínic.<sup>[1]</sup>

Per la preparativa de nanopartícules de coure metàl·liques existeixen diferents mètodes de síntesi. En general, cal treballar a temperatures moderades (150-300 °C) en atmosfera inert i s'acostumen a utilitzar agents reductor forts en excés estequiomètric respecte el precursor de coure. D'entre els diferents mètodes en destaquen algunes preparatives:

- a) el mètode dels poliols, que ha estat àmpliament utilitzat per la preparació de nanopartícules metàl·liques sobretot pel grup del platí. En aquesta síntesi s'utilitzen polialcohols amb elevat punt d'ebullició que tenen una doble funcionalitat: actuen com a lligands i com a agents reductors.<sup>[7]</sup>
- b) descomposició tèrmica de precursors organometàl·lics (alquilamines, acetats, àcids carboxílics, àcids fosfònics...), que demostren una forta influència en la cinètica de formació.<sup>[8-9,12]</sup>
- c) preparatives on el solvent actua com a agent reductor, com ara la *N,N*-dimetilformamida o altres alquilamines.<sup>[10]</sup>
- d) formació de nanopartícules a temperatura ambient mitjançant un agent reductor fort com l'hidrazina.<sup>[11]</sup>

Per la preparativa de les nanopartícules de coure, en aquest treball s'ha seguit la síntesi descrita per Yang i col·laboradors.<sup>[12]</sup> Es basa en la descomposició tèrmica d'acetat de coure (I) en trioctilamina i àcid tetradecilfosfònic. Inicialment s'escalfa la solució a 180 °C on probablement es formen complexos fosfonats de coure intermedis, que actuen com a agents directors de la forma i mida de les nanopartícules. De fet com major és la relació entre l'àcid fosfònic i el precursor de coure s'obtenen nanopartícules més grosses.<sup>[12]</sup> En general cal treballar en excés de trioctilamina, fet que

sembla indicar que no es tracta d'un simple solvent sinó que té un rol destacat en el mecanisme de formació de la nanopartícula. Finalment té lloc una etapa d'escalfament a 270 °C, temperatura a la que els intermedis fosfonats de coure formats en la primera etapa es descomponen donant lloc a la formació de nanopartícules de coure metàl·liques. Un cop finalitzada la síntesi, cal mantenir-les en hexà anhidre per minimitzar-ne la oxidació. Quan s'oxiden a temperatura ambient acaben donant lloc a una estructura *core-shell* Cu@Cu<sub>2</sub>O. La formació d'aquesta capa superficial oxidada en minimitza l'oxidació del nucli.<sup>[12]</sup>

A la figura 4.1 es mostra una micrografia TEM representativa de les nanopartícules de coure sintetitzades.

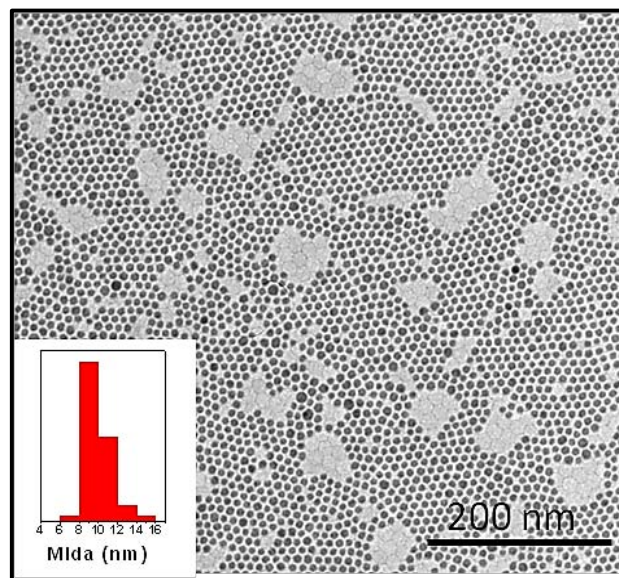


Figura 4.1. Imatge de microscòpia electrònica de transmissió de nanopartícules de coure i histograma de la seva mida.

### **4.1.2-Síntesi de nanopartícules de cobalt**

La síntesi de nanopartícules de cobalt i els seus òxids resulta d'interès gràcies a les seves propietats magnètiques,<sup>[13]</sup> electròniques i catalítiques.<sup>[14]</sup> Les nanopartícules de cobalt també són molt sensibles a l'oxidació a l'aire, i per tant cal mantenir-les en atmosfera inert o en solvents anhidres.

Una de les dificultats més grans a l'hora de preparar nanopartícules magnètiques és que es mantinguin aïllades, degut a l'atracció magnètica que es suma a les diferents interaccions existents entre elles: presenten una elevada tensió superficial, forces de Van der Waals, i interaccions dipol-dipol.<sup>[15]</sup> En general els lligands orgànics que s'utilitzen en la síntesi col·loïdal ajuden a prevenir-ne



l'agregació, l'oxidació, en defineixen la distància interparticular quan eliminem el solvent i, en el cas de nanopartícules magnètiques n'inhibeixen els efectes de les interaccions dipol-dipol. La disposició final de les nanopartícules és, per tant, un balanç de les diferents forces.

Des de principis dels 90 s'han descrit diferents mètodes de síntesi per a la preparació de nanopartícules de cobalt, d'entre els quals destaquen:

- a) Els pioners en la síntesi de nanopartícules de cobalt van ser Murray i col·laboradors en la dècada dels 90. Síntesi basada en la reducció del  $\text{CoCl}_2$  anhidre amb borhidruir de trietil liti ( $\text{LiBEt}_3\text{H}$ ) en dioctil èter a  $200^\circ\text{C}$ .<sup>[13]</sup>
- b) Síntesi dels poliols que s'ha descrit prèviament.<sup>[16]</sup>
- c) Formació de micel·les inverses d'aigua en oli: aquestes micel·les serveixen com a reactor per a la formació de les nanopartícules de cobalt en el seu interior. Chen<sup>[17]</sup> i Pileni<sup>[18]</sup> van ser els primers en desenvolupar la síntesi de nanopartícules de cobalt mitjançant aquesta tècnica.<sup>[19]</sup>
- d) Injecció a temperatura de precursors organometàl·lics en un solvent de punt d'ebullició elevat.<sup>[15,20]</sup> La utilització de precursors organometàl·lics per la síntesi de nanopartícules metàl·liques té el seu precedent en la preparativa dels anomenats *quantum dots*, com és el cas de les nanopartícules de CdSe. D'aquests treballs previs amb *quantum dots* se'n poden extreure diferents conclusions perfectament extrapolaves per a la preparativa de nanopartícules metàl·liques: sota condicions termodinàmiques l'ús d'un únic surfactant estabilitza la forma esfèrica de les nanopartícules degut a que es minimitza la seva àrea superficial, mentre que les formes anisotròpiques s'obtenen mitjançant un creixement ràpid en una barreja de surfactants. En ambdós casos, és necessari separar la nucleació del creixement mitjançant una injecció ràpida del precursor.<sup>[15]</sup>

Dins d'aquest darrer grup, el mètode usat en aquest treball per la preparativa de nanopartícules de cobalt és el descrit per Alivisatos i col·laboradors.<sup>[15]</sup> Aquesta síntesi es basa en la injecció a temperatura de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en 1,2-diclorobenzè (DCB) anhidre en presència d'oxid trioctil fosfònic (TOPO) i àcid oleic (OA) en atmosfera inert amb el següent protocol: Inicialment es pesen 0,1 g de TOPO i 0,3 mL OA en un baló de 3 boques de 250 ml, aquests precursors es sotmeten a un cicle d'evacuació (Ar-buit) i un cop finalitzat el cicle es deixen sota un flux d'argó constant, moment en que s'injecten 15 mL de DCB anhidre que hem extret de la caixa seca. L'elecció del DCB com a

solvent de la reacció és degut al seu elevat punt d'ebullició: es tracta d'un solvent apolar voluminós que crea un elevat impediment estèric i per tant té efecte en el control de la mida de les nanopartícules.<sup>[21]</sup> Posteriorment dins de la caixa de guants, es prepara una solució amb 0,54 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en 3 mL de DCB. La solució del carbonil de cobalt en DCB es sotmet a sonicació en el bany d'ultrasons durant 10 min. Paral·lelament mitjançant un controlador de temperatura connectat a una manta calefactora i a un termoparell, que està amb contacte amb la solució, es porta la solució de TOPO i OA en DCB a 182 °C, que es correspon a la temperatura d'ebullició del DCB. Un cop la solució incolora formada pel TOPO, l'OA i el DCB assoleix la temperatura s'encén el reflux i en aquest punt s'injecta la solució amb el carbonil de cobalt. Després de 10 min la solució es refreda. Posteriorment les nanopartícules es purifiquen de surfactants no enllaçats a la superfície de les nanopartícules, possibles complexos formats i precursors que hagin quedat sense reaccionar. Per la neteja de les nanopartícules s'afegeixen 5 mL d'isopropanol i es precipiten a 7000 rpm durant 5 minuts, un cop precipitades es dissolen novament en hexà i s'afegeixen 5 ml d'isopropanol a 7000 rpm durant 5 minuts. Aquesta darrer pas es repeteix dues o tres vegades. Finalment es dissolen i es mantenen en hexà per prevenir-ne l'oxidació.

Paràmetres com la velocitat d'injecció i d'agitació són determinants a l'hora de tenir una descomposició del precursor ràpida i una nucleació homogènia. Immediatament després de la injecció, el carbonil reacciona vigorosament donant cobalt metàl·lic i monòxid de carboni. A baixa temperatura la descomposició tèrmica de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  és més complexa i procedeix a través de diversos intermedis inestables com  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  i  $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ , i altres carbonils mononuclears inestables. El TOPO juga un paper molt important durant l'etapa de creixement: es tracta d'un lligand làbil que s'enllaça reversiblement a la superfície i, per tant, és capaç de promoure la difusió d'àtoms entre les nanopartícules i els monòmers en solució, de manera que l'etapa de creixement està regulada per un règim de *size-focusing*.<sup>[21]</sup>

Si en comptes de deixar la reacció 10 minuts a 182 °C s'atura passats els primers minuts, s'observa una barreja de nanopartícules esfèriques i discs de cobalt com es mostra a la figura 4.2 A. En canvi, si es deixa durant 10 minuts a 182 °C només s'obtenen nanopartícules esfèriques entre 8 i 10 nm de diàmetre, com es mostra en la figura 4.2 B. Això succeix perquè en els primers minuts de la reacció es tendeixen a formar discs, que evolucionen amb els temps donant lloc a nanopartícules esfèriques.<sup>[15]</sup>

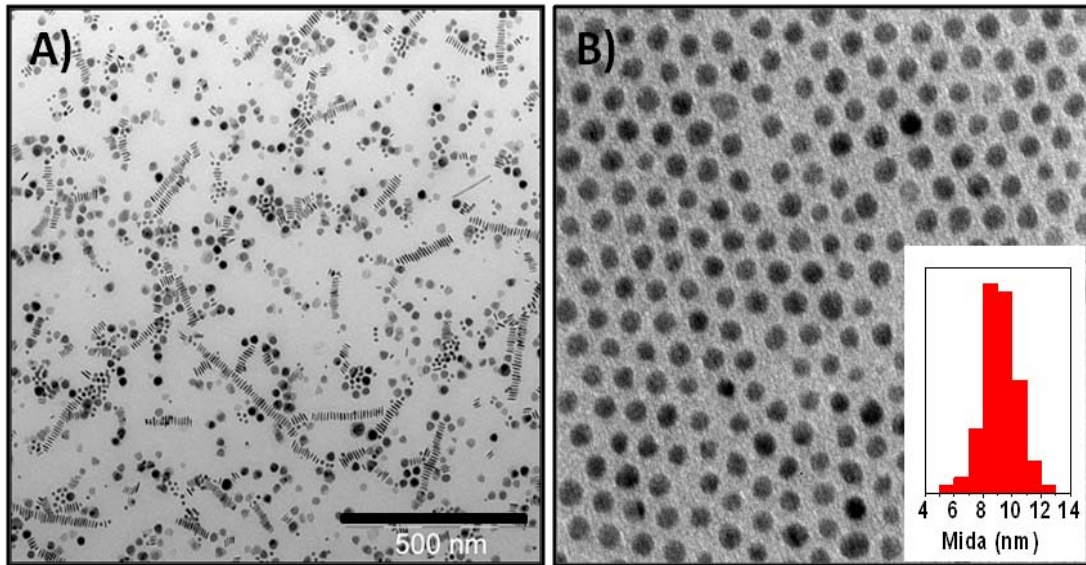


Figura 4.2. A) Nanopartícules de cobalt 3 min després de la injecció del precursor. B) Nanopartícules de cobalt després de 10 min de la injecció del precursor.

El cobalt metàl·lic existeix en dues estructures cristàl·lines polimòrfiques: cúbica centrada a les cares (fcc) i hexagonal cúbica compacte (hcp). Les dues fases existeixen a temperatura ambient, però l'estructura cúbica compacte es troba afavorida a temperatures elevades o a temperatura ambient en el cas de nanopartícules.

Quan es preparen nanopartícules de cobalt a partir del  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  amb TOPO i àcid oleic, les nanopartícules finals presenten una estructura, que es correspon a una fase metastable anomenada  $\epsilon$ -cobalt.<sup>[21]</sup> Aquest polimorf pertany al grup espacial  $P4_1\overline{3}2$ , que és una fase cúbica similar al  $\beta$ -manganès. Aquest polimorf té el mateix moment magnètic que el cobalt en *bulk* fcc i hcp, però és una mica menys dens,  $8,635 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  si es compara amb la densitat de la fase cúbica i hexagonal respectivament ( $8,788 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  i  $8,836 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). La fase metastable  $\epsilon$ -cobalt pot existir a temperatura ambient durant mesos. En escalfar a temperatures superiors a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  evoluciona cap a la fase hexagonal, i per sobre de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  dona lloc a la fase cúbica. Aquesta fase només s'ha observat en síntesi en solució. La mateixa síntesi amb altres lligands no sempre evoluciona cap a la fase metaestable  $\epsilon$ -cobalt.<sup>[21]</sup>

Un altre paràmetre a tenir en compte és la grandària de les nanopartícules. Existeixen tres alternatives possibles per a tenir control en la mida:

- 1) Concentració inicial de la solució injectada del precursor de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ : a major concentració s'obtenen nanopartícules més petites.<sup>[15]</sup>
- 2) Temperatura d'injecció, a major temperatura s'obtenen nanopartícules més petites.<sup>[22]</sup>
- 3) Control en la rampa d'escalfament posterior a la injecció del  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Rampes més lentes produeixen nanopartícules més grosses.<sup>[23]</sup>

Degut a que la motivació a l'hora de realitzar aquesta preparativa és el seu estudi per a la reacció d'hidrogenació catalítica de  $\text{CO}_2$ , s'han preparat nanopartícules de cobalt al voltant de 10 nm. Estudis recents mostren que nanopartícules inferiors a 8 nm són catalíticament menys actives, menys selectives cap a productes amb major pes molecular i amb menor capacitat de dissociació del monòxid de carboni.<sup>[24]</sup>

### **4.1.3-Síntesi de nanopartícules de Co@Cu**

Tal com s'ha comentat en la introducció d'aquest treball, la preparació de nanopartícules bimetàl·liques resulta molt atractiva per la catàlisi degut a que ofereix la possibilitat d'estudiar amb sistemes model ben controlats la sinergia entre les diferents fases. Amb aquest objectiu, s'ha desenvolupat una síntesi per a la preparació de nanopartícules bimetàl·liques de cobalt-coure.

Existeixen diferents tipus d'heteroestructures bimetàl·liques possibles: aliatges, heterodímers o una estructura *core-shell*. Des d'un punt de vista termodinàmic el diagrama de fases del sistema coure-cobalt, que es presenta en la figura 4.3, mostra que la màxima solubilitat del cobalt en el coure per a materials en *bulk* és aproximadament d'un 7 % en pes a partir de 1112 °C i disminueix bruscament a temperatures menors de 500 °C. A partir d'aquesta temperatura no és possible la formació de l'aliatge degut a una baixa solubilitat del coure en el cobalt i a una miscibilitat pràcticament negligible.<sup>[25,26]</sup> Per altra banda estudis més recents parlen de la possibilitat de formació de l'aliatge a l'escala nanomètrica, però tenint en compte que l'energia superficial del coure (1592 mJ/m<sup>2</sup>) és menor que el del cobalt (2197 mJ/m<sup>2</sup>), la migració del coure a la superfície i la formació d'una estructura *core-shell* es veu afavorida.<sup>[27]</sup>

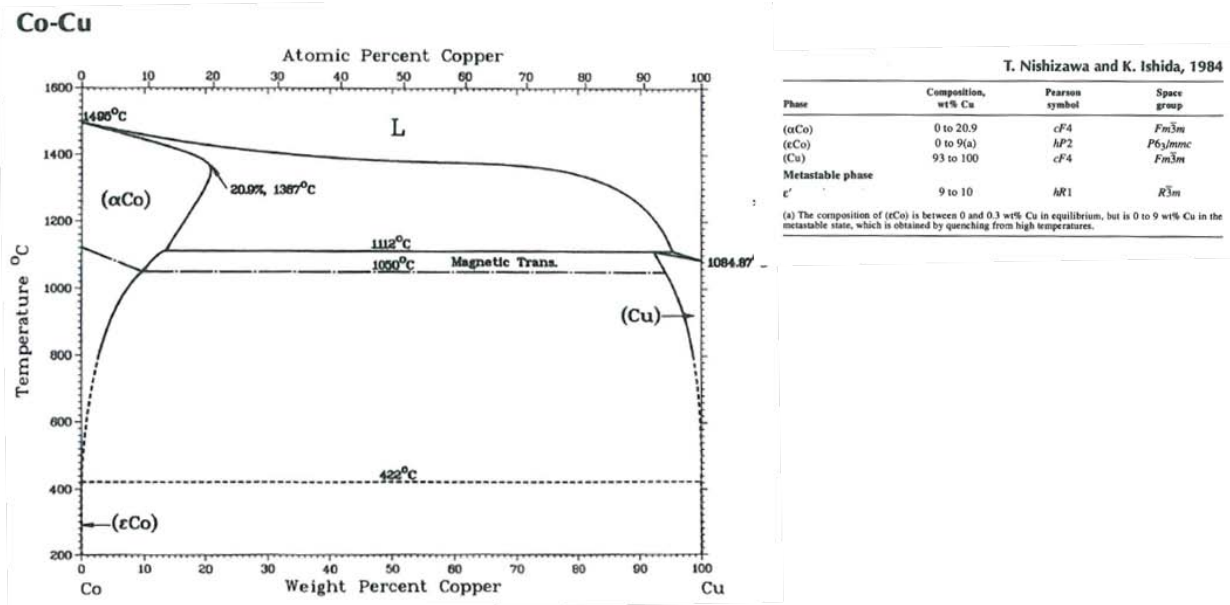


Figura 4.3. Diagrama de fases del sistema binari cobalt-coure.<sup>[25]</sup>

La preparativa de les nanopartícules de Co@Cu que es presenta té lloc en dues etapes clarament diferenciades: en una primera etapa es preparen nanopartícules de cobalt metàl·lic i, en una segona etapa, mitjançant una reacció de reducció-oxidació coneguda com a desplaçament galvànic entre el cobalt i un precursor coure (I), es produeix la substitució dels àtoms de cobalt superficials per àtoms de coure.

a) Síntesi de nanopartícules de cobalt:

En la primera etapa s'ha seguit la síntesi que s'ha descrit prèviament per a les nanopartícules de cobalt, però en aquest cas s'ha substituït l'OA (àcid cis-9-octadecaenoic) per l'oleilamina (OLA), cis-1-amino-9-octadecè.

El motiu d'aquesta modificació en la síntesi és que es va detectar molt poca reactivitat entre el coure i el cobalt en l'etapa de substitució quan les nanopartícules de cobalt tenien OA adherit a la superfície. Com que la solució del precursor de coure es prepara en OLA, es va pensar que en substituir OA per OLA el medi de reacció seria més similar i que s'afavoriria la reactivitat entre les nanopartícules de cobalt i el precursor de coure. A la figura 4.4 es mostra l'estructura d'aquests 2 compostos.

## Estudi de nanocatalitzadors bimetàl·lics

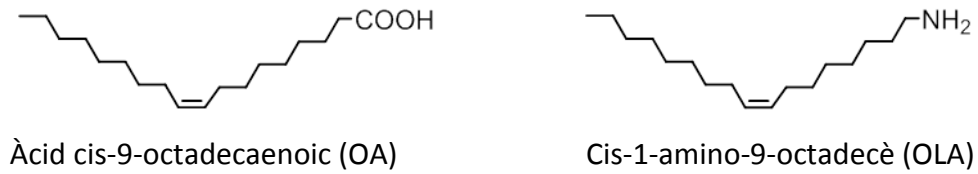


Figura 4.4. Estructura dels compostos: OA i OLA.

En substituir l'OA per l'OLA es van obtenir nanopartícules de cobalt esfèriques amb la mateixa fase metaestable  $\epsilon$ -cobalt descrita prèviament. La figura 4.5 mostra una imatge de microscòpia electrònica de les nanopartícules (A), així com el perfil de difracció de les nanopartícules sintetitzades (B).

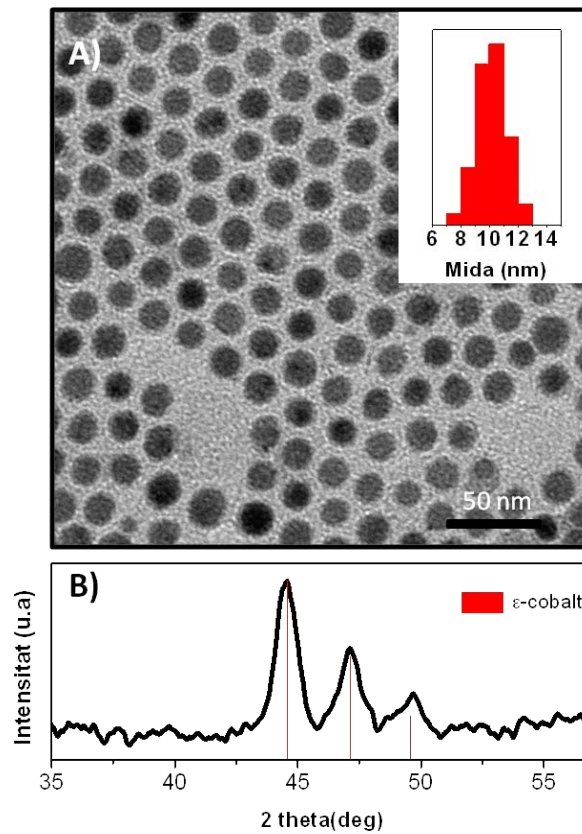


Figura 4.5. A) Imatge de microscòpia electrònica de transmissió i histograma de la distribució de mida de les nanopartícules de cobalt. B) Perfil de difracció de les nanopartícules de  $\epsilon$ -cobalt.<sup>[28]</sup>

b) Síntesi de nanopartícules cobalt-coure:

La segona etapa d'aquesta síntesi es basa en una reacció de desplaçament galvànic. Dels diferents mètodes coneguts per la preparació de nanopartícules binaries, el desplaçament galvànic resulta molt atractiu gràcies a la seva versatilitat i eficàcia a l'hora de preparar noves heteroestructures. Aquesta reacció d'oxidació-reducció permet modular la composició de les nanopartícules.

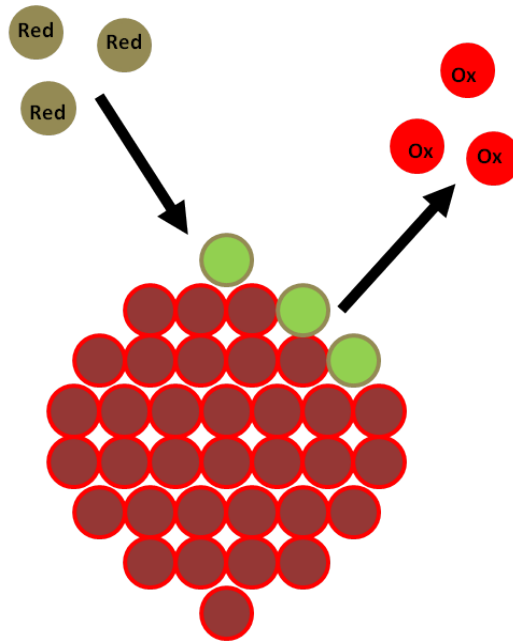


Figura 4.6. Esquema d'una reacció per desplaçament galvànic.

Aquesta reacció redox implica l'oxidació d'un metall, pels ions d'un altre metall que té un major potencial de reducció. En entrar en contacte en solució el metall que s'oxida es substitueix i es dissol, mentre que l'altre es redueix a la superfície exterior del metall sacrificat, com es mostra en la figura 4.6. D'aquesta manera, la composició elemental de les nanopartícules es pot controlar addicionant diferents quantitats de l'agent oxidant. Fins i tot en el cas d'estructures multi metàl·liques l'ordre en l'addició d'aquests precursors permet controlar-ne la disposició.<sup>[29]</sup>

El control de l'estructura, en general és funció de la diferència de reactivitat. L'oxidació i dissolució del metall oxidat acostuma a tenir lloc en centres específics, formant una closca porosa de gruix variable en funció de la quantitat precursor oxidant. Atès que els àtoms del metall reduït es dipositen a la superfície del metall, la forma final de la nanopartícula sol ser molt similar a la de la

plantilla, però si la difusivitat del metall plantilla és més gran que la difusivitat del metall que es substitueix es produirà un augment en la mida final de la nanopartícula.<sup>[29]</sup>

La força impulsora de la reacció està determinada per la diferència en els potencials de reducció dels dos metalls. Donada la semireacció:



l'equació de Nernst prediu que el potencial de la semireacció  $E$ , és:  $E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b}{a_A^a}$

on  $E^o$  és el potencial estàndard de reducció (25°C i 1 atm),  $R$  constant dels gasos (8,314 J/K·mol),  $T$  temperatura (K),  $n$  són el nombre d'electrons en la semireacció,  $F$  la constant de Faraday (9,64853383 x 10<sup>4</sup> C/mol,  $a_i$  és l'activitat de l'espècie  $i$ .

L'equació de Nerst per una reacció complerta es calcula  $E_{\text{reacció}} = E_{\text{reducció}} - E_{\text{oxidació}}$ . Si el potencial de la reacció es >0 aleshores la reacció és favorable en el sentit escrit.

Per tal d'escollir els precursors adequats per induir la formació d'un sistema cobalt-coure mitjançant una reacció d'oxidació- reducció cal considerar els potencials de reducció estàndards dels metalls implicats en la reacció.

En aquest cas particular, el potencial estàndard de la reacció és favorable quan el cobalt metàl·lic actua com a agent reductor i els ions de coure actuen com agent oxidant, sent més favorable si es parteix de Cu (I) que no pas de Cu (II) com es pot veure a partir dels potencials estàndards de la taula 4.1. En canvi, si l'agent reductor és el coure metàl·lic i es parteix de cobalt (II) en solució, la reacció no té lloc espontàniament en condicions estàndard. Tenint en compte aquestes consideracions termodinàmiques es va decidir partir de cobalt metàl·lic i d'una sal de clorur de coure (I).

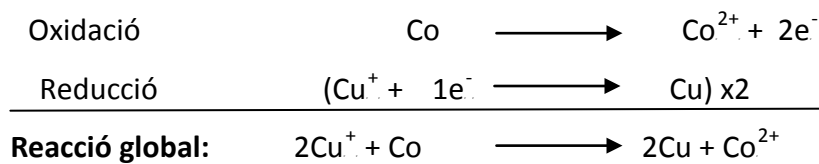


## Estudi de nanocatalitzadors per encapsulament

Taula 4.1. Potencials estàndard de reducció del cobalt i del coure a condicions ideals (25 °C i 1 atm) en medi aquós referits a l'elèctrode normal d'hidrogen (SHE).

Semireacció	$E^{\circ}$ (V vs. SHE)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu(s)}$	0,339
$\text{Cu}^{+} + 1\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu(s)}$	0,518
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Co(s)}$	-0,282

El grau d'intercanvi entre el cobalt i el coure dependrà del número de mols de coure que s'injectin, considerant que en el cas que es vulgui un 100 % de substitució del cobalt pel coure caldrà injectar una solució que contingui el doble de mols de CuCl que de cobalt metàl·lic segons les semireaccions d'oxidació i reducció:



El coure i el cobalt són dos elements de la primera sèrie de transició amb una radi atòmic molt similar. El radi atòmic del cobalt és de 1,25 Å, mentre que el del coure és de 1,28 Å. Segons l'estequiometria de la reacció calen dos àtoms de coure per cada àtom de cobalt que es substitueix, de manera que tenint en compte aquesta relació s'espera un increment de la mida de la nanopartícula de Co@Cu respecte la nanopartícula de cobalt inicial. A mesura que augmenta el grau de substitució s'obtenen nanopartícules Co@Cu de major grandària amb un nucli de cobalt cada cop és més petit. A la figura 4.7 es mostra l'evolució de la mida de la nanopartícula de Co@Cu i de Co en funció del grau de substitució de Co per Cu.

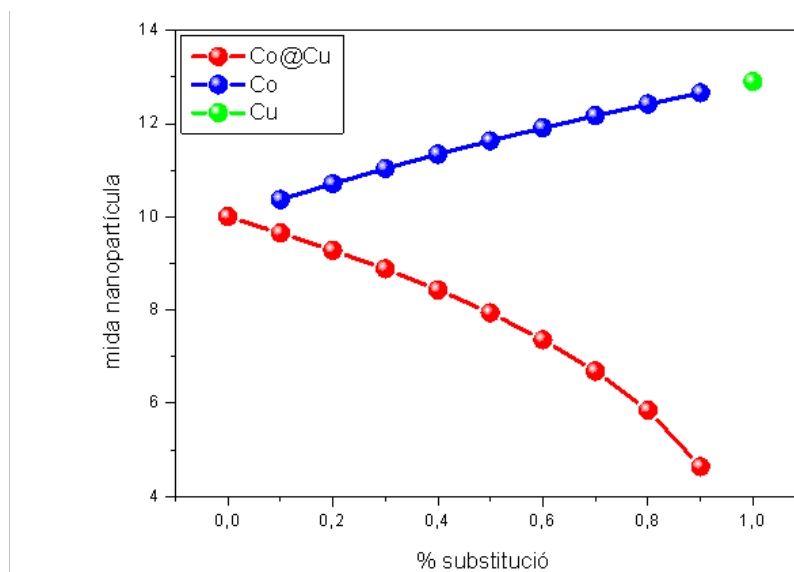


Figura 4.7. Variació de la mida nanopartícula de Co@Cu i Co en funció del grau de substitució per una nanopartícula inicial de cobalt de 10 nm.

En aquest punt és important destacar que els potencials estàndards de reducció que s'han considerat prèviament són per a una solució aquosa a 25 °C. En el cas de la síntesi de les nanopartícules Co@Cu, la reacció té lloc a 182 °C i en solvent OLA, per tant els potencials de les semireaccions no seran exactament aquests. Per altra banda és important tenir en compte que l'OLA és una amina bàsica amb cert caràcter reductor. Degut a la longitud de la cadena carbonada es pot dir que es tracta d'un reductor feble que pot tenir algun efecte cooperatiu en la reacció redox que es descriu.<sup>[30]</sup>

#### Desenvolupament de la síntesi :

Un dels primers paràmetres a determinar és la temperatura necessària perquè la reacció entre els àtoms de cobalt i coure tingui lloc. Per escollir la temperatura de reacció es van assajar diferents temperatures 25 °C - 80 °C - 150 °C - 182 °C. Inicialment es van fer proves a 25 °C per treballar en les condicions en què es descriuen els potencials estàndards, però es va veure que a 25 °C la solució de CuCl en OLA precipita i, per tant no té lloc cap reacció en aquestes condicions. En augmentar la temperatura fins a 80 °C es manté una solució del CuCl, i per tant hi ha ions coure (I) en solució capaços d'induir la reacció entre  $\text{Cu}^+$  i  $\text{Co}^0$ . A 150 °C s'observa un comportament molt similar a l'observat a 80 °C. En canvi en escalfar la solució fins 182 °C, s'observa que a partir d'uns 165-170 °C es produeix un canvi de coloració en el medi de reacció que es completa en assolir els 182 °C. Concretament es passa d'una solució de color negre (partícules de cobalt) a color vermellós

metàl·lic, que indica clarament que està tenint lloc la reducció dels ions  $\text{Cu}^+$ . Després de les síntesi a diferents temperatures (80 – 150 - 182 °C) es va analitzar el contingut de coure i cobalt en la mostra mitjançant SEM-EDX. En tots els casos es van detectar els dos elements, però en el cas de la mostra corresponent a la síntesi a 182 °C es van obtenir relacions coure-cobalt més properes a les proporcions desitjades.

Un cop escollida la temperatura de reacció es va fer un estudi de l'evolució de la morfologia i composició en funció del temps de reacció. Per aquests estudi es va deixar la síntesi a 182 °C a temperatura constant durant dues hores després de la injecció de la solució de CuCl i posteriorment es van anar treient alíquotes a diferents temps. A la figura 4.8 es mostren les imatges de microscòpia electrònica de les diferents alíquotes.

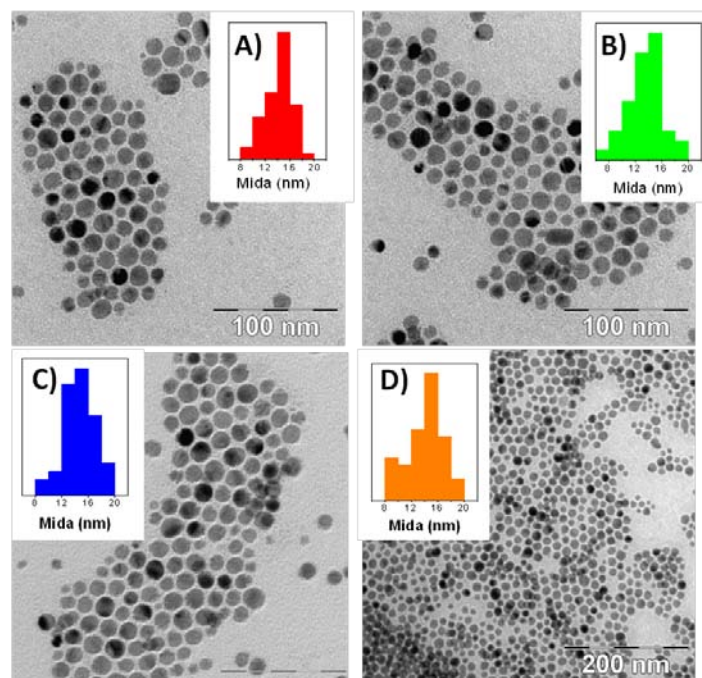


Figura 4.8. Evolució partícules Co@Cu en el temps, A) 1 minut, B) 30 minuts, C) 60 minuts, D) 120 minuts i els histogrames de distribució de mides de nanopartícula corresponents.

De la mateixa manera es va analitzar per SEM-EDX el contingut de coure i cobalt de les diferents alíquotes i es va veure com es mantenia la proporció Cu-Co atòmica esperada durant les 2 h a 182 °C. És important remarcar que des del primer moment es formen nanopartícules d'uns 15 nm de diàmetre, i que a mesura que passa el temps s'observa un lleuger increment de la mida de la nanopartícula i una major agregació. Per tant es va decidir 30 minuts com el temps òptim per assegurar que el coure i el cobalt reaccionin completament i minimitzar-ne la seva agregació.

Per altra banda es va comprovar que amb les mateixes condicions de reacció sense nanopartícules de cobalt inicials, no té lloc la formació de les nanopartícules de coure. Per tant, es confirma que està tenint lloc una reacció d'oxidació-reducció entre ambdós metalls.

Per últim, cal comentar que es van fer proves en que es va substituir el precursor de clorur de coure (I) per un acetat de coure (I), i es van obtenir nanopartícules de composició i morfologia molt similars a les obtingudes amb el precursor anterior. Amb aquestes síntesi es pretenia estudiar l'efecte de la preparativa en les propietats catalítiques del material, com s'explicarà més detingudament en el capítol de l'estudi del comportament catalític.

Per tant tenint en compte aquestes consideracions el mètode de síntesi per les nanopartícules de Co@Cu es detalla a continuació: en un baló de 50 mL sota atmosfera inert es prepara la solució 0,25 M de CuCl en OLA destil·lada. La solució es manté sota buit, seguidament s'escalfa a 80 °C fins a obtenir una solució blau cel. Per tal d'eliminar les impureses amb baix punt d'ebullició es manté durant 30 min en un cicle d'evacuació buit-argó. Paral·lelament en un baló de 250 mL es preparen les nanopartícules de cobalt tal i com s'ha descrit en l'apartat anterior. Després de 10 minuts es refreda la solució de Cu(I) i en aquest moment s'injecta el volum necessari de la solució de CuCl en funció del grau de substitució cobalt-coure desitjat. Posteriorment s'escalfa la solució a 182 °C i es deixa a temperatura constant durant 30 min. Passats els 30 min, la solució es refreda ràpidament fins a temperatura ambient. A la figura 4.9 es veu el perfil de la rampa de temperatura per a aquesta síntesi. Finalment s'elimina l'excés de surfactants i complexos formats mitjançant un procés de neteja, que consta d'una primera etapa de precipitació selectiva per mida de nanopartícula, agafant sempre la primera i la segona fracció. Posteriorment aquestes fraccions es precipiten amb una barreja d'hexà i isopropanol a 5000 rpm durant 5 min. Aquest procés es repeteix 3 vegades. Finalment les nanopartícules es dissolen novament en hexà estabilitzant la solució col·loïdal.

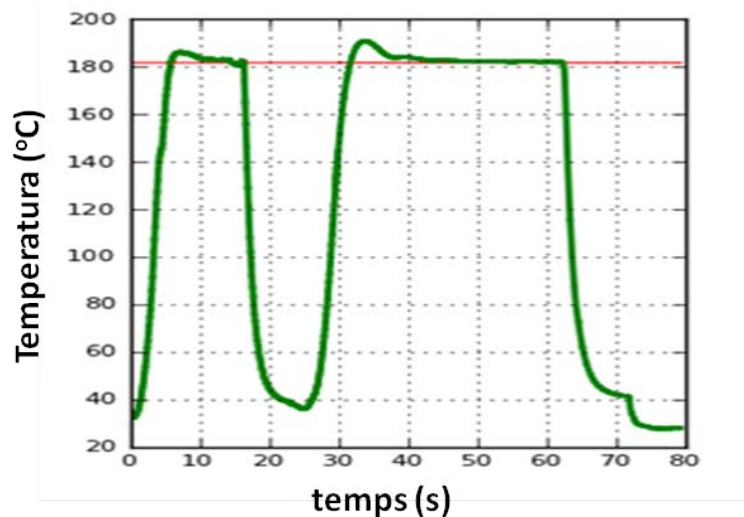


Figura 4.9. Perfil de temperatura- temps per a la preparativa de nanopartícules Co@Cu.

D'aquesta manera s'han obtingut nanopartícules amb diferents proporcions Co-Cu, des del 0% fins al 100% de substitució. Les relacions esperades s'han confirmat amb microanàlisi química mitjançant EDX, i anàlisi química mitjançant ICP. A mode d'exemple, a la figura 4.10 es mostren unes nanopartícules de 14,5 nm que contenen un 43% de coure i un 57% de cobalt determinat per anàlisi química.

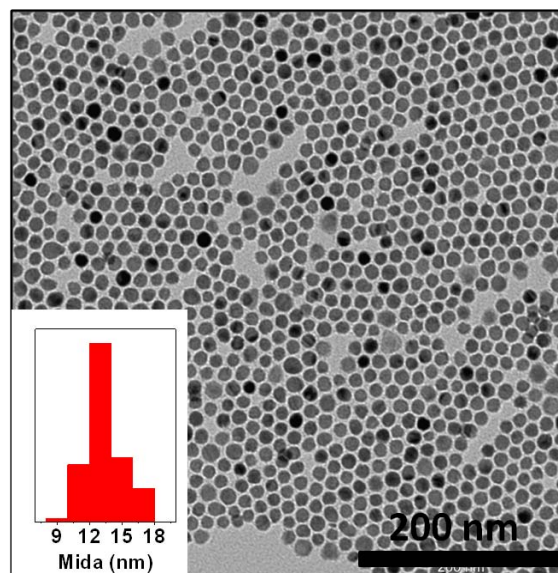


Figura 4.10. Micrografia TEM de nanopartícules de  $\text{Co}_{0,57}\text{@Cu}_{0,43}$  i histograma de la mida de les nanopartícules.

## 4.2-Caracterització estructural i química de les nanopartícules

### 4.2.1-Estudi morfològic i estructural

Per tal de determinar la morfologia i estructura cristal·lina de les nanopartícules es van analitzar les nanopartícules de Co@Cu mitjançant microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HRTEM).

Les imatges de la figura 4.11 mostren que es tracta de nanopartícules policristal·lines. En la figura 4.11 B s'observen les bandes de Moiré en el centre de la nanopartícula que indiquen la superposició de dues estructures cristal·lines diferenciades.

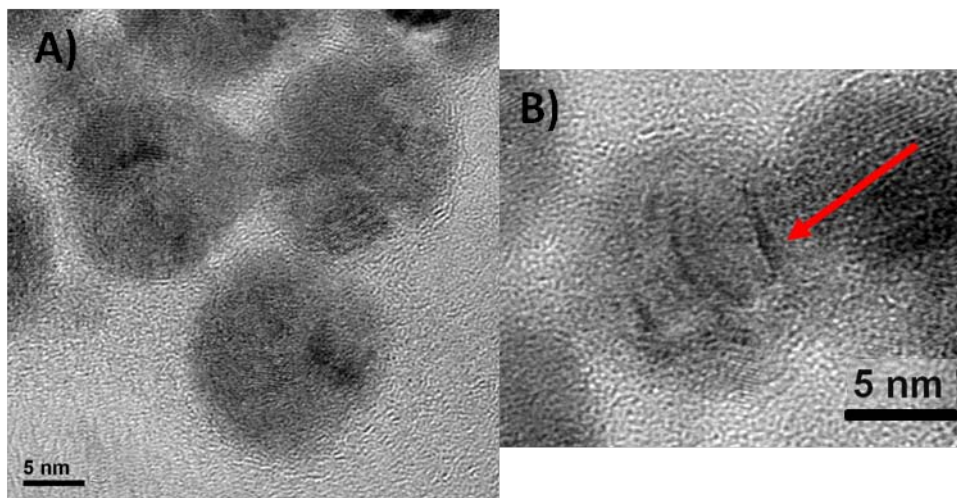


Figura 4.11. A) Micrografia TEM de les nanopartícules Co@Cu. B) Detall de les bandes de Moiré.

En les imatges de HRTEM s'han determinat els plans (011) i (111) amb una distància interplanar de 2,44 Å i 2,98 Å, respectivament, que corresponen al  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que indica que el coure es troba parcialment oxidat.

L'anàlisi per espectroscòpia de pèrdua d'energia dels electrons (EELS) de les nanopartícules que es presenta a la figura 4.12, ha permès determinar la distribució de coure, cobalt i oxigen en les nanopartícules. Aquests mapes i les imatges amb contrast de nombre atòmic (STEM/ HAADF) confirmen l'estructura nucli-escorça. Al nucli s'hi detecta cobalt, i a l'escorça òxid de coure. El mapa de composició de l'oxigen mostra un contingut d'oxigen elevat a l'escorça, en canvi no es detecta oxigen en el nucli. Per tant, es pot deduir que el nucli de cobalt no s'oxida. Així doncs, es pot afirmar que ha tingut lloc la formació de nanopartícules *core-shell* Co@Cu i que aquestes nanopartícules s'oxiden a Co@Cu<sub>2</sub>O en contacte amb l'aire.

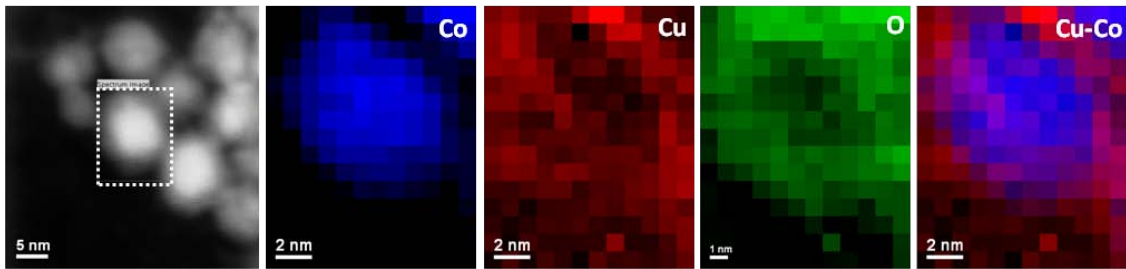


Figura 4.12. Mapes de composició EELS

#### 4.2.2-Determinació de l'estructura cristal·lina

A la figura 4.13 es recullen els difractograms corresponents a les nanopartícules de coure i cobalt i de dues estructures Co@Cu amb diferent grau de substitució. Es mostra únicament la regió entre 35 i 55 °, que és on apareixen els senyals més intensos i significatius per les possibles fases de cobalt i coure.

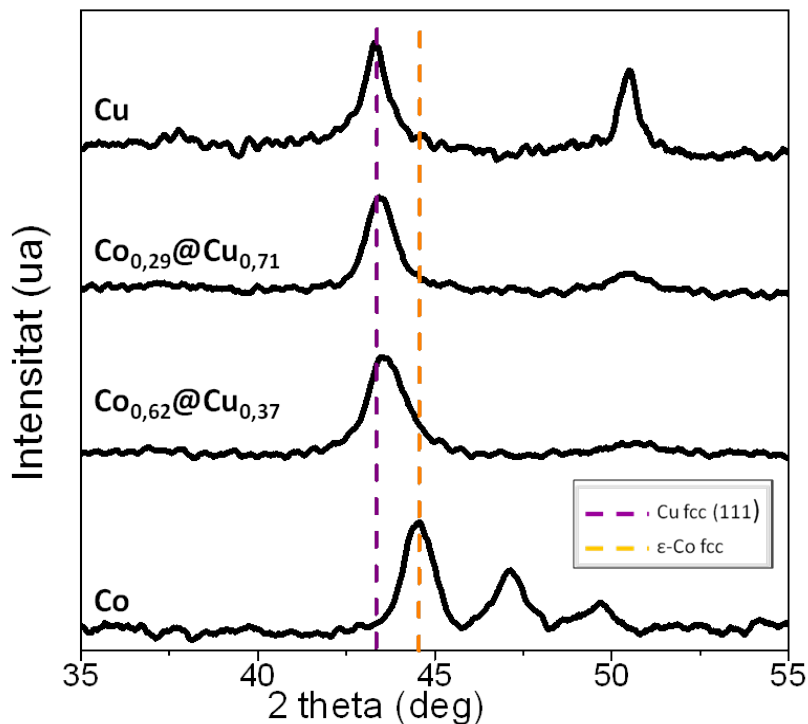


Figura 4.13. Difractograms de les nanopartícules Co, Cu i Co@Cu.

Els pics de difracció que s'obtenen són en general amples, a causa de la mida dels dominis cristal·lins. Cal dir que les nanopartícules s'han mantingut en hexà i atmosfera inert abans de mesurar els difractograms. Per aquest motiu, en cap de les mostres s'observen pics corresponents a fases oxidades de coure i/o cobalt. Els màxims de difracció en el cas de les nanopartícules de

coure, es troben en la posició  $2\theta = 43,3^\circ$  i  $50,4^\circ$ , senyals que concorden amb el pics més intensos i característic de la fase cúbica (111) i (200) del coure metàl·lic, segons el patró 89-2838 de la base de dades de difracció de raigs-X JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) respectivament. En el cas de les nanopartícules de cobalt, els màxims de difracció s'atribueixen a la fase metaestable  $\epsilon$ -cobalt descrita anteriorment, polimorf que pertany al grup espacial  $P4_132$ , fase cúbica similar al  $\beta$ -manganès. El pic més intens d'aquesta fase es troba a  $2\theta = 44,7$ . El màxim de difracció del cobalt metàl·lic segons el patró de difracció 15-0806 de la fase cúbica (111) correspon a la posició  $2\theta = 44,2$ .

En el cas de les nanopartícules de  $\text{Co@Cu}$  s'observa un màxim de difracció ample centrat en la posició del coure, que es desplaça cap a angles menors a mesura que augmenta la quantitat de coure en la nanopartícula. Concretament la mostra  $\text{Co}_{0,62}\text{@Cu}_{0,37}$  presenta el màxim en la posició  $2\theta = 43,61$ , mentre que en la mostra  $\text{Co}_{0,29}\text{@Cu}_{0,71}$  el màxim es troba a  $2\theta = 43,46^\circ$ . Al tractar-se de nanopartícules amb estructura *core-shell* caldria esperar o bé un pic ample o un pic per cada una de les fases presents. La proximitat en la posició dels màxims de difracció de la fase cúbica del coure i cobalt metàl·lic fa que aquestes fases siguin molt difícil de distingir.

Per altra banda si tenim en compte el desplaçament del màxim de difracció que s'observa, no es pot descartar la possibilitat de formació d'un aliatge cobalt-coure. En general s'accepta que la formació d'un aliatge és la causa principal de què en les reaccions de desplaçament galvànic es mantingui la morfologia del metall plantilla inicial.<sup>[29]</sup> A la base de dades JCPDS només hi consta un únic patró de difracció corresponent a un aliatge Co-Cu, concretament el patró 50-1452 que correspon a la fase cúbica  $\text{Co}_{0,52}\text{Cu}_{0,48}$ , on els màxims de difracció apareixen en posicions intermèdies entre el cobalt i coure; el (111) a  $2\theta = 43,694^\circ$  i el (200) a  $2\theta = 50,978^\circ$  amb un paràmetre de xarxa de  $3,58 \text{ \AA}$ . Amb l'objectiu d'intentar comprendre l'estructura de les nanopartícules *core-shell* s'han realitzat els ajustaments de perfil en el màxim de difracció. De la deconvolució de perfil del màxim de difracció de les nanopartícules  $\text{Co}_{0,29}\text{@Cu}_{0,71}$  i  $\text{Co}_{0,63}\text{@Cu}_{0,37}$  s'obté que aquest màxims està constituïts per dues bandes. En el cas de la mostra  $\text{Co}_{0,29}\text{@Cu}_{0,71}$ , la primera banda es troba situada a  $2\theta = 43,4^\circ$ , que s'associa a la fase del coure cúbic, i la segona a  $2\theta = 43,6^\circ$  que concorda amb el màxim de difracció de l'aliatge  $\text{Co}_{0,52}\text{-Cu}_{0,48}$ . La deconvolució del màxim de difracció de la mostra  $\text{Co}_{0,63}\text{@Cu}_{0,37}$  revela que aquest pic també està constituït per 2 bandes en les posicions  $2\theta = 43,5^\circ - 44,1^\circ$ , que s'atribueixen a la contribució d'una fase Co-Cu i al cobalt metàl·lic, respectivament.



Per tant els resultats obtinguts per XRD i HRTEM indiquen que les nanopartícules Co@Cu sintetitzades presenten una estructura *core-shell* amb 3 regions diferenciades: un nucli ric en cobalt, una escorça rica en coure i una interfase Co-Cu, en la que ha tingut lloc una certa difusió del coure en el cobalt. En aquesta interfase la proporció de Co/Cu disminueix al allunyar-se del nucli. A la figura 4.14 es mostra una representació esquemàtica de l'estructura de les nanopartícules Co@Cu.

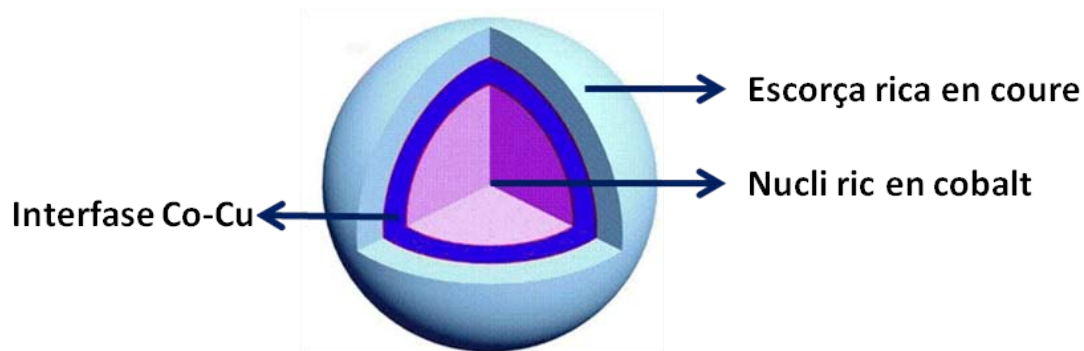


Figura 4.14. Esquema de l'estructura de les nanopartícules Co@Cu-SiO<sub>2</sub>.

### **4.3-Preparació de catalitzadors Co@Cu-SiO<sub>2</sub>**

En aquest apartat s'ha explorat la síntesi de catalitzadors formats per nanopartícules de Co, Cu i Co@Cu prèviament sintetitzades en forma col·loïdal. Amb aquest objectiu, els catalitzadors s'han preparat mitjançant el mètode d'inclusió capil·lar descrit en la introducció. En aquest mètode les partícules en solució s'introdueixen mitjançant agitació en els porus d'una matriu mesoporosa. Per aquest motiu cal escollir un suport amb el diàmetre de porus adequat pel confinament de les partícules de Co@Cu, que són aproximadament d'uns 15 nm. Com que l'objectiu d'aquest treball és estudiar el comportament catalític de les partícules sense interaccions o efectes del suport s'ha escollit un suport de SiO<sub>2</sub> mesoporós. Els suports mesoporosos de SiO<sub>2</sub> més usuals són la SBA-15 o 16 i la MCM-15 o 17, òxids d'elevada àrea superficial, de l'ordre de 600 o 700 m<sup>2</sup>/g, amb volum de porus al voltant de 9-10 nm en el cas de la SBA i, entre 20- 50 nm per les MCM. En aquest cas s'ha escollit un SiO<sub>2</sub> mesoporós, hidrofòbic comercial (AEROSIL R-9200). Aquest suport presenta alguns avantatges respecte els esmentats prèviament: en primer lloc té un diàmetre de porus de 21 nm, molt adequat per les partícules de Co@Cu, un volum de porus ( $V_{\text{BJH}}$ ) de 1,06 cm<sup>3</sup>/g i una àrea superficial de 192,2 m<sup>2</sup>/g. En segon lloc es tracta d'un suport hidrofòbic, per tant les nanopartícules de Co@Cu, que són estables en hexà, s'hi incorporaran directament sense necessitat de fer cap

intercanvi de lligand a la superfície de partícules, fet que podria facilitar la seva agregació i afectar en la seva reactivitat. A la figura 4.15 es mostra la isoterma d'adsorció-desorció (A) i la distribució de mida de porus (B) per aquest suport.

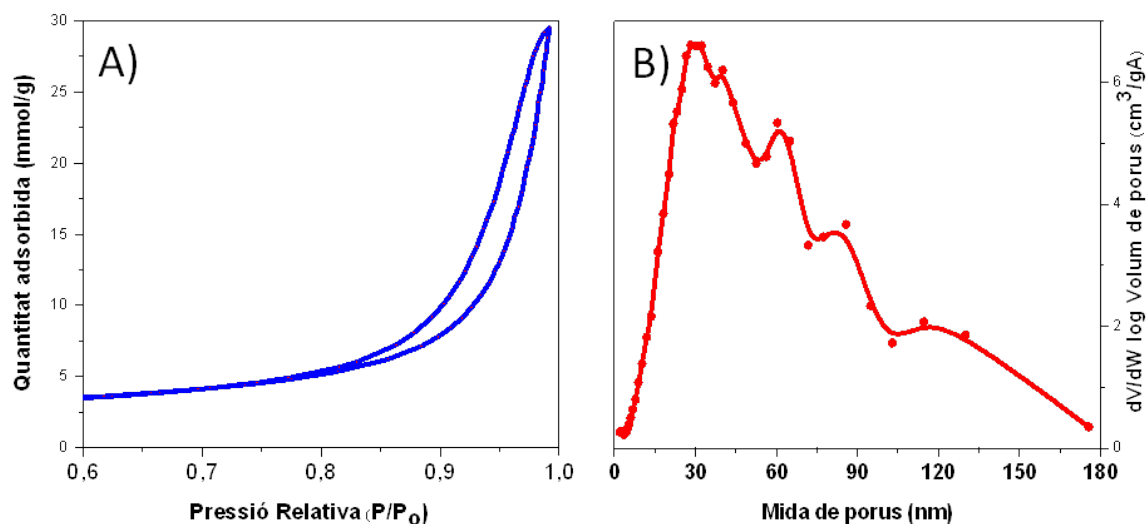


Figura 4.15. A) Isothermes d'adsorció-desorció del suport SiO<sub>2</sub>. B) Distribució de mida de porus del suport SiO<sub>2</sub>.

El procediment seguit per a la preparativa d'aquests catalitzadors es detalla a continuació:

- 1 La suspensió col·loïdal de nanopartícules es porta a sequedat evaporant l'excés de solvent en una línia de buit fins obtenir una pols, (d'aquesta manera s'ha calculat el rendiment de la síntesi col·loïdal de les nanopartícules Co@Cu, que es tracta d'un rendiment moderadament alt al voltant del 57%), seguidament es pesen 180 mg de la pols de partícules per a preparar catalitzadors amb un 7% en pes de metall. Aquesta pols es dissol novament en 5 ml d'hexà amb un tractament en un bany d'ultrasons durant 30 min fins obtenir una solució.
- 2 2 g de SiO<sub>2</sub> (Aerosil R-9200) s'afegeixen a la solució d'hexà col·loïdal. Per tal d'obtenir una bona dispersió i homogeneïtat en el catalitzador, la suspensió es sotmet a un tractament en el bany d'ultrasons durant 2 h. Després l'excés d'hexà s'evapora amb buit fins a obtenir una pols.
- 3 Finalment la pols es calcina a l'aire amb una rampa de 5 °C/min fins a 350 °C, on es deixa 4 hores a temperatura constant.

La temperatura idónea per al tractament de calcinació per aquesta família de catalitzadors s'ha determinat a partir dels resultats obtinguts mitjançant un anàlisi de termogravimetria en aire amb una rampa d'escalfament de 5 °C/min. A la figura 4.16 s'observa el perfil de la variació de massa en funció de la temperatura del suport SiO<sub>2</sub> comercial i de les nanopartícules Co@Cu sense suport. El perfil del suport mostra la seva estabilitat en aire i temperatura: s'observa una lleugera disminució de massa menor a l'1%, que s'atribueix a grups adsorbts en superfície. El perfil de termogravimetria de les nanopartícules Co@Cu mostra una pèrdua de massa pronunciada entre 150 i 350 °C, que correspon a un 8% de massa i que s'atribueix a la calcinació dels lligands orgànics adsorbts a la superfície de la nanopartícula. Aquest resultat ha permès estimar la quantitat de partícules que cal inserir en l'òxid de silici per obtenir un catalitzador amb un contingut metàl·lic determinat (7% en pes).

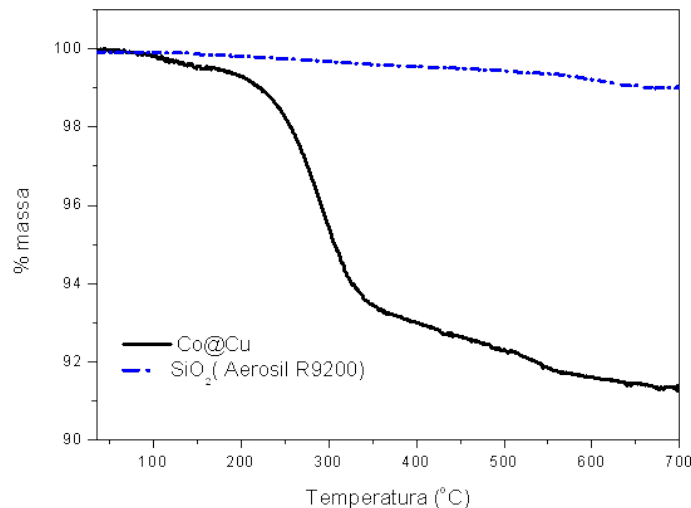


Figura 4.16. Termogravimetria en aire de SiO<sub>2</sub> i Co@Cu-SiO<sub>2</sub>.

La família de catalitzadors sintetitzats mitjançant la inclusió capil·lar inclouen:

- a) catalitzadors monometàl·lics de coure i cobalt, anomenats Cu-SiO<sub>2</sub> i Co-SiO<sub>2</sub>.
- b) un catalitzador barreja de suspensions col·loïdals de coure i cobalt, Co+Cu-SiO<sub>2</sub>, així com una barreja física dels catalitzadors Co-SiO<sub>2</sub> i Cu-SiO<sub>2</sub> calcinats, anomenada Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>.
- c) catalitzadors bimetàl·lics Co@Cu amb diferents proporcions de Cu i Co anomenats Co@Cu-SiO<sub>2</sub>

## 4.4-Caracterització química i estructural dels catalitzadors

### 4.4.1-Anàlisi químic

A la taula 4.2 es mostra el contingut de coure i cobalt determinat mitjançant ICP òptic en els catalitzadors sintetitzats.

Taula 4.2. Contingut metàl·lic (% en pes Co, % en pes Cu) determinat per ICP.

Mostra	% Cu(pes)	%Co(pes)	% metàl·lic
Co-SiO <sub>2</sub>		6,62	<b>6,62</b>
Cu-SiO <sub>2</sub>	6,33		<b>6,33</b>
Co+Cu-SiO <sub>2</sub>	2,85	2,91	<b>5,76</b>
Co-SiO <sub>2</sub> +Cu-SiO <sub>2</sub>	3,05	3,2	<b>6,35</b>
Co <sub>0,29</sub> @Cu <sub>0,71</sub> -SiO <sub>2</sub>	4,86	2,16	<b>7,02</b>
Co <sub>0,63</sub> @Cu <sub>0,37</sub> -SiO <sub>2</sub>	2,49	4,27	<b>6,76</b>
Co <sub>0,97</sub> @Cu <sub>0,03</sub> SiO <sub>2</sub>	6,37	0,17	<b>6,54</b>
Co <sub>0,64</sub> @Cu <sub>0,36</sub> -SiO <sub>2</sub> *	2,27	3,96	<b>6,23</b>

\*: Catalitzador sintetitzat a partir d'un precursor d'acetat de coure.

En la majoria dels catalitzadors s'ha obtingut un contingut metàl·lic al voltant del 7%, molt proper al percentatge esperat. Pels catalitzadors Co@Cu-SiO<sub>2</sub> es confirma que el contingut metàl·lic de coure i cobalt manté la relació d'una sola partícula.

### 4.4.2-Determinació de l'estructura cristal·lina

A la figura P1 es mostren els difractograms d'aquests catalitzadors després de l'etapa de calcinació a 350 °C durant 4h. A la figura P1a es pot veure com el màxim de difracció del catalitzador Co-SiO<sub>2</sub> es correspon amb la reflexió (311) a 36,9° de la fase cúbica del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Els màxims de difracció del catalitzador Cu-SiO<sub>2</sub> es corresponen amb la fase CuO monoclínic del patró de difracció 05-0661. Si

es comparen els perfils dels catalitzadors monometàl·lics amb els catalitzadors  $\text{Co+Cu-SiO}_2$  i  $\text{Co-SiO}_2+\text{Cu-SiO}_2$ , es pot veure com els màxims de difracció del catalitzador  $\text{Co+Cu-SiO}_2$  corresponen a la fase monoclínic de  $\text{CuO}$  i, juntament amb aquests màxims es detecta un pic de baixa intensitat en la posició de la reflexió (311) de la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Mentre que el catalitzador  $\text{Co-SiO}_2+\text{Cu-SiO}_2$  presenta un màxim en la posició de la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a banda i banda d'aquest màxim es detecten dos pics petits que concorden amb els màxims de difracció del  $\text{CuO}$ .

A la figura 4.17 es mostren els perfils dels catalitzadors monometàl·lics i dels catalitzadors  $\text{Co@Cu-SiO}_2$  ordenats en funció del contingut de coure en la partícula. El perfil de la mostra  $\text{Co}_{0,63}\text{@Cu}_{0,37}\text{-SiO}_2$  presenta un màxim de difracció lleugerament desplaçat cap a  $2\theta$  menors respecte la reflexió (311) de la fase cúbica de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , concretament a  $36,7^\circ$ . Aquest desplaçament podria atribuir-se a la formació d'una fase d'espinel·la mixta del tipus  $\text{Co}_{2,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_4$ , la reflexió (311) d'aquesta fase té un màxim a  $36,7^\circ$ . Acompanyant aquest màxim es detecten 2 pics que es corresponen a la fase de  $\text{CuO}$  monoclínic. El perfil de difracció del catalitzador  $\text{Co}_{0,29}\text{@Cu}_{0,71}\text{-SiO}_2$ , presenta els mateixos pics que la mostra  $\text{Co}_{0,63}\text{@Cu}_{0,37}\text{-SiO}_2$ , però amb intensitat invertides, és a dir els pics més intensos es corresponen a  $\text{CuO}$  i el de menor intensitat a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o a una d'espinel·la mixta. Aquesta inversió en la intensitat dels pics concorda amb la relació  $\text{Co-Cu}$  de la nanopartícula.

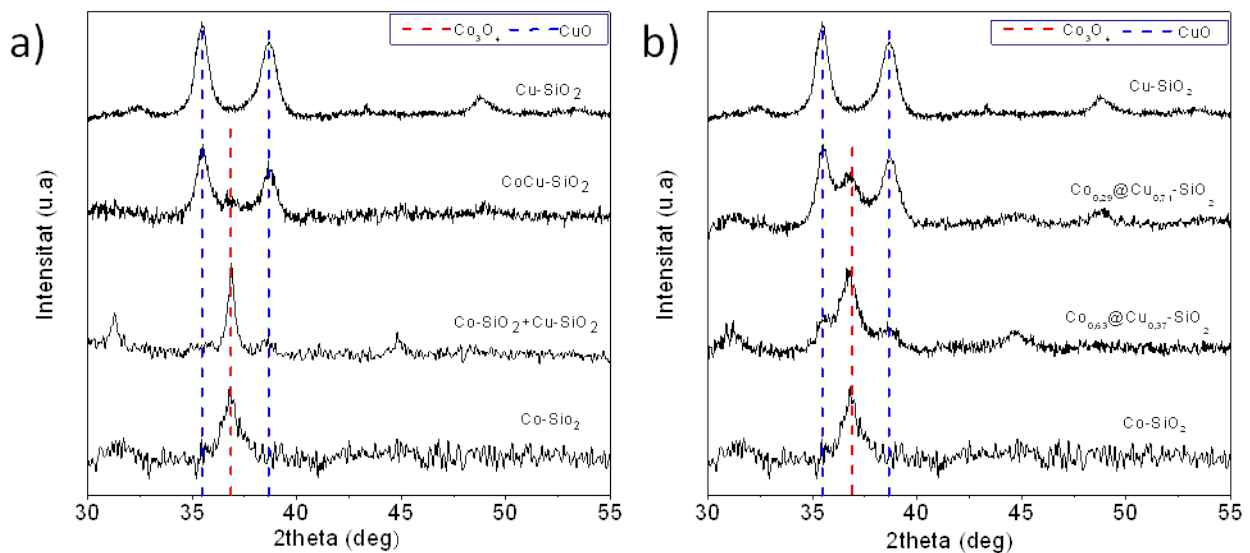
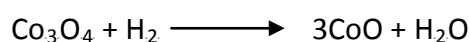


Figura 4.17. Difractograms dels catalitzadors formats per nanopartícules a) monometàl·liques,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co+Cu}$  i barreja física, b)  $\text{Co@Cu}$  bimetàl·liques.

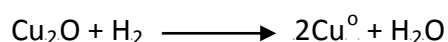
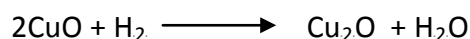
#### 4.4.3- Estudi de reductibilitat

L'estudi de la reductibilitat de la família de catalitzadors mono i bimetàl·lics basats en coure i cobalt es va dur a terme mitjançant la reducció tèrmica programada. Per tal d'establir relacions i interpretar correctament els resultats s'analitzaran en primer lloc els perfils dels catalitzadors monometàl·lics. A la figura 4.18 es mostren els perfils de reducció dels catalitzadors de Co-SiO<sub>2</sub> i Cu-SiO<sub>2</sub>. Pel catalitzador de Co-SiO<sub>2</sub>, s'obtenen 2 pics de reducció, cada pic està associat a una de les dues etapes en que té lloc la reducció del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.<sup>[31]</sup>



La temperatura de reducció corresponent a cada etapa depèn de la temperatura de calcinació i de la mida de la partícula de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En general en les partícules més grosses on la difusió és més lenta, té lloc un augment de la temperatura de reducció.<sup>[32]</sup> En materials de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en *bulk* la reducció no sol començar fins al voltant de 300 °C. En el cas del catalitzador de Co-SiO<sub>2</sub> preparat a partir de nanopartícules de 10 nm, la reducció comença al voltant de 200 °C. El màxim associat a la primera etapa de reducció és a 275 °C i el segon a 311 °C.

El perfil de reducció del catalitzador Cu-SiO<sub>2</sub> mostra un únic pic amb un màxim a 211 °C. La reducció del CuO també té lloc en 2 etapes:



En aquest cas el perfil de reducció es caracteritza per un únic pic degut a una cinètica de reducció ràpida. Aquest pic es troba a temperatures de reducció menors que el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, per tant indica que és més fàcilment reductible que el catalitzador Co-SiO<sub>2</sub>.

El perfil de reducció de la barreja física dels catalitzadors monometàl·lics es correspon a la suma d'ambdós perfils. Per tant no s'observa cap interacció entre el coure i el cobalt. A la figura 4.18 es compara aquest perfil amb el catalitzador preparat a partir de la barreja de suspensions col·loïdals de coure i cobalt. A priori caldria esperar un perfil molt similar al de Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>, els dos catalitzadors tenen pràcticament el mateix percentatge en pes de coure i cobalt. Però en aquest cas

s'observa un pic ample amb més d'un màxim, que indica que està format per la suma d'altres pics. Aquest pic ample està totalment reduït a temperatures menors que el catalitzador de cobalt monometàl·lic. Aquesta disminució en la temperatura de reducció indica clarament que està tenint lloc una interacció entre el coure i el cobalt, on molt probablement el coure està promovent la reducció del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a temperatures menors. Aquest efecte promotor del coure en la reducció del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ha estat ampliament estudiat.<sup>[33-36]</sup> En canvi aquesta interacció no s'observa en el catalitzador de  $\text{Co-SiO}_2+\text{Cu-SiO}_2$ . Per tant al comprar aquests dos perfils es mostra que el mètode de preparativa té un efecte directe en la reducció del catalitzador.

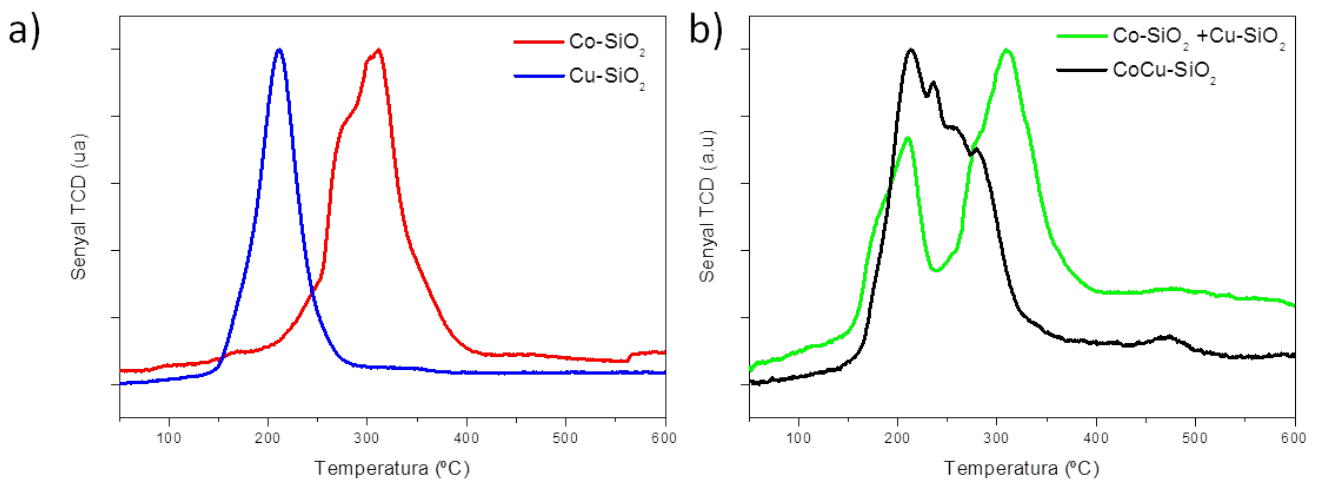


Figura 4.18. TPR dels catalitzadors a)  $\text{Co-SiO}_2$  i  $\text{Cu-SiO}_2$ , b)  $\text{Co+Cu-SiO}_2$  i  $\text{Co-SiO}_2+\text{Cu-SiO}_2$ .

Els perfils de reducció dels catalitzadors  $\text{Co@Cu-SiO}_2$  de la figura 4.19 mostren uns màxims de reducció en un rang de temperatures intermedi al màxim de reducció de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  i  $\text{CuO}$ . Aquesta diferència de reductibilitat respecte els òxids purs i uns perfils ben definits amb un sol màxim indiquen una elevada homogeneïtat de la mostra i un únic efecte sinèrgic entre el cobalt i el coure en les nanopartícules  $\text{Co@Cu}$ . Aquest efecte sinèrgic molt probablement s'origini gràcies al contacte íntim entre aquestes espècies a l'interior de la nanopartícula.

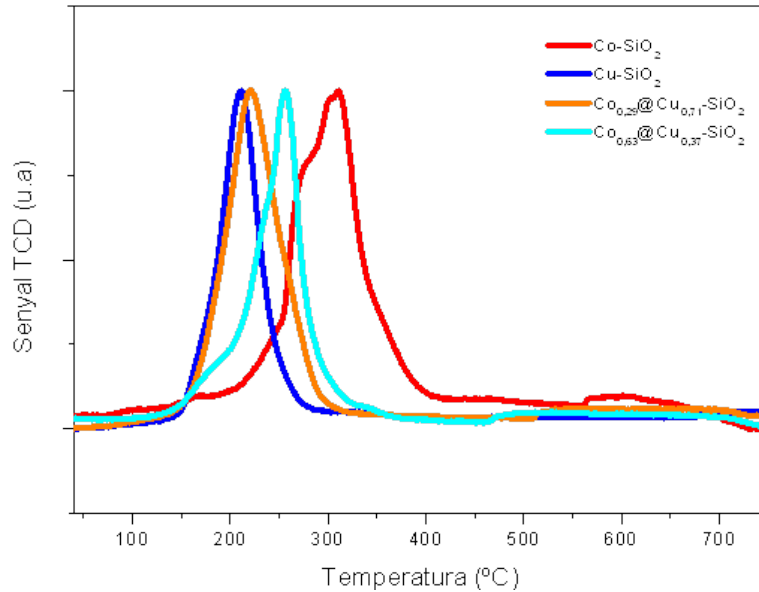


Figura 4.19. Perfils de reducció dels catalitzadors de nanopartícules Co@Cu en SiO<sub>2</sub>.

Si es comparen entre ells els perfils de reducció dels catalitzadors formats per nanopartícules Co@Cu, s'observa un desplaçament del màxim de reducció a temperatures majors en augmentar el contingut de cobalt en la nanopartícula. El perfil del catalitzador amb major contingut de coure és molt similar al del Cu-SiO<sub>2</sub>, amb un pic màxim de reducció a una temperatura lleugerament superior. Aquest augment en la temperatura de reducció s'associa a la presència de l'òxid de cobalt en el nucli de la nanopartícula. En canvi, la mostra amb major contingut de cobalt presenta un perfil de reducció més similar al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, però a temperatures menors. Aquesta reducció de la temperatura s'associa a l'interacció de l'òxid de cobalt amb l'òxid de coure que es troba a l'escorça de la partícula.

Per tal d'intentar determinar la interacció entre el coure i el cobalt a l'interior de cada nanopartícula Co@Cu s'ha realitzat l'ajust de perfil. A la figura 4.20 s'inclouen aquest ajusts, i a la taula 4.3 es compilen les temperatures associades a cada pic.



## Estudi de nanocatalitzadors per encapsulament

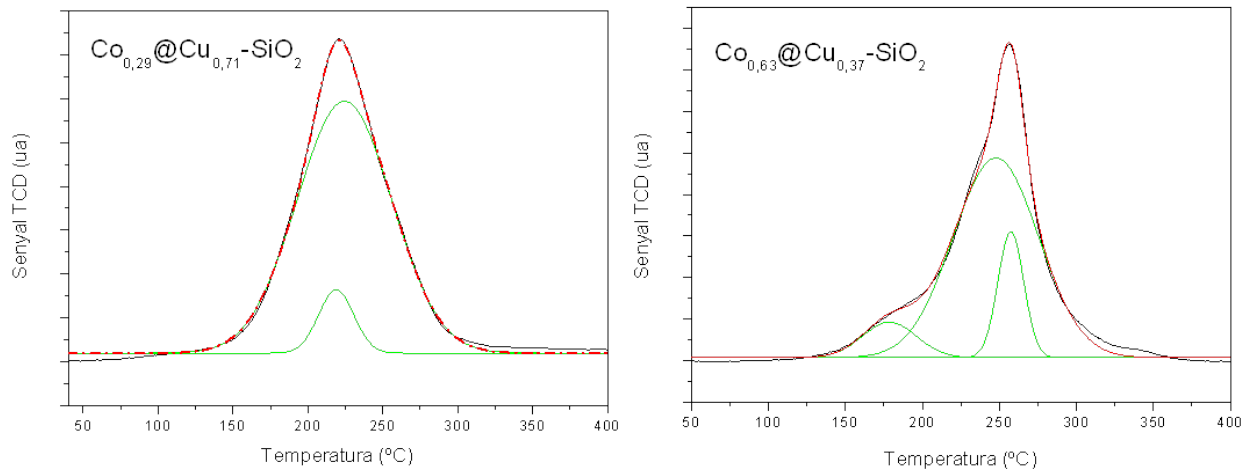


Figura 4.20. Ajust dels perfils de TPR de  $\text{Co}_{0,29}@Cu_{0,71}-SiO_2$  i  $\text{Co}_{0,63}@Cu_{0,37}-SiO_2$ .

Taula 4.3. Temperatures associades als màxims de l'ajust de perfil dels catalitzadors  $\text{Co}_{0,29}@Cu_{0,71}-SiO_2$  i  $\text{Co}_{0,63}@Cu_{0,37}-SiO_2$ .

Catalitzador	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_3$ (°C)
$\text{Co}_{0,29}@Cu_{0,71}-SiO_2$	218	224	
$\text{Co}_{0,63}@Cu_{0,37}-SiO_2$	179	247	257

Mitjançant aquest ajust s'observa que en el cas del catalitzador  $\text{Co}_{0,29}@Cu_{0,71}-SiO_2$  l'òxid de cobalt present en la nanopartícula es redueix abans que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  del catalitzador de  $\text{Co}-SiO_2$ , fet que confirma una forta interacció entre els dos elements, fins el punt de reduir tot l'òxid de cobalt dins del rang de temperatures de reducció de l'òxid de coure. Pel catalitzador  $\text{Co}_{0,63}@Cu_{0,37}-SiO_2$  aquesta interacció queda palesa amb la disminució dels pics reducció en les etapes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$ , que té lloc a  $247^\circ\text{C}$  i del  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}^0$  a  $257^\circ\text{C}$ , mentre que en el catalitzador de cobalt aquestes etapes de reducció tenen lloc a  $275^\circ\text{C}$  i  $311^\circ\text{C}$  respectivament. Per tant mitjançant el TPR dels catalitzadors basats en nanopartícules  $\text{Co}@Cu$  s'ha confirmat un efecte sinèrgic entre el  $\text{CuO}$  i el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , així com el contacte íntim del coure i el cobalt a l'interior de la partícula.

Per últim, comentar que el perfil de reducció de la mostra  $\text{Co}_{0,62}@\text{Cu}_{0,38}\text{-SiO}_2^*$  es mostra a la figura 4.21. En aquest catalitzador s'ha substituït el precursor de clorur de coure (I) per l'acetat de coure (I) en la preparativa de les partícules  $\text{Co}@\text{Cu}$ . En aquest cas es detecta una disminució del màxim de reducció d'uns  $25\text{ }^\circ\text{C}$  respecte el mateix catalitzador preparat amb precursor de clorur de coure (I). Aquesta disminució també s'ha trobat amb altres mostres  $\text{Co}@\text{Cu-SiO}_2$  sintetitzades a partir de l'acetat de coure (I), respecte els anàlegs sintetitzats amb clorur de coure (I), resultat que posa de nou de manifest que el perfil obtingut depèn del mètode de preparació.

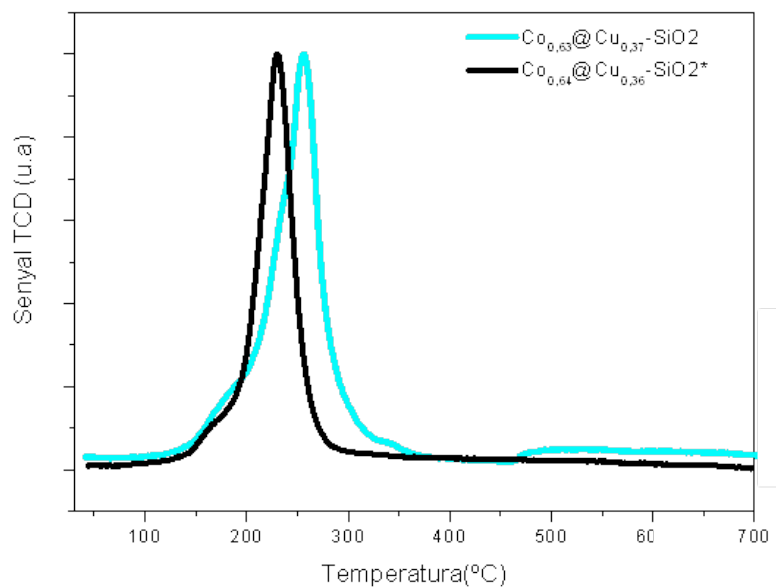


Figura 4.21. Comparativa dels perfils de reducció en funció del precursor usat en la síntesi.

Per tal d'estimar la quantitat de metall que s'ha obtingut de l'anàlisi de reducció tèrmica programada, s'ha calculat la relació entre els mols d' $\text{H}_2$  consumits i mols de metall presents en el catalitzador. Els resultats es mostren en la taula 4.4.

Taula 4.4. Quantitat d'hidrogen consumit pels catalitzadors suportats sobre SiO<sub>2</sub> per mol de metall present.

Mostra	mol H <sub>2</sub> /mol metall	mol H <sub>2</sub> /mol metall esperat
Co-SiO <sub>2</sub>	0,9	1,33
Cu-SiO <sub>2</sub>	1,2	1
CoCu-SiO <sub>2</sub>	1,2	1,2
Co-SiO <sub>2</sub> +Cu-SiO <sub>2</sub>	1,5	1,2
Co <sub>0,29</sub> @Cu <sub>0,71</sub> -SiO <sub>2</sub>	1,7	1,1
Co <sub>0,62</sub> @Cu <sub>0,37</sub> -SiO <sub>2</sub>	1,5	1,2
Co <sub>0,97</sub> @Cu <sub>0,03</sub> -SiO <sub>2</sub>	1,2	1
Co <sub>0,63</sub> @Cu <sub>0,36</sub> -SiO <sub>2</sub> *	1,7	1,2

Quan es comparen els resultats obtinguts amb els valors esperats s'observa que:

- El catalitzador de cobalt podria no estar completament reduït. Pel que fa al catalitzador monometàl·lic de Cu-SiO<sub>2</sub> s'ha consumit un lleuger excés d'hidrogen, degut segurament a interaccions amb el suport.
- En general, en tots els catalitzadors bimetal·lics la relació mol H<sub>2</sub>/metall és superior a l'esperada. Aquesta diferència podria atribuir-se a majors interaccions metall - suport que en els catalitzadors monometàl·lics i a l'efecte promotor entre el coure i el cobalt que s'ha descrit anteriorment. La possible reducció d'altres fases com una espinel·la mixta, Co<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, no es considera la causa d'aquest increment, ja que la reducció d'aquesta fase tindria un consum esperat de mol H<sub>2</sub>/metall menor que el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### **4.4.4- Estudi morfològic i estructural**

Mitjançant TEM s'ha estudiat l'evolució morfològica i estructural dels catalitzadors i de les nanopartícules Co@Cu després de les etapes de calcinació i reducció a que es sotmeten els catalitzadors abans de reacció. Concretament aquestes tractaments consten de:

- Etapa de calcinació a la mufla en aire a 5 °C/min fins a 350 °C. Un cop arribat a aquesta temperatura, la mostra es deixa 4 h a temperatura constant i seguidament es refreda a temperatura ambient.
- Etapa d'activació. Reducció per etapes sota atmosfera del 12% d'hidrogen en argó. En aquestes etapes s'augmenta la temperatura i la pressió paulatinament, per evitar taps i sobrepressions, fins arribar a 350 °C/min (aquesta temperatura s'ha determinat a partir dels perfils de reducció tèrmica programada) i 30 bars. Un cop assolida la temperatura i la pressió es deixa 30 min en aquestes condicions.

### Catalitzadors de Co@Cu-SiO<sub>2</sub>

#### 1) Tractament de calcinació: 350 °C en aire

La figura 4.22 mostra dues micrografies a diferents augments obtingudes amb el mode STEM de les mostres de Co@Cu-SiO<sub>2</sub> després de la calcinació. S'aprecien zones amb contrast clar d'un 20-25 nm que s'associen a les partícules de Co@Cu. En la micrografia en mode TEM que es mostra a la figura 4.22 B s'observen aquest mateix contrast amb intensitat invertida que també s'associen a les partícules de Co@Cu oxidades. Aquestes partícules semblen inserides dins d'una matriu amorfa que es correspon al SiO<sub>2</sub>.

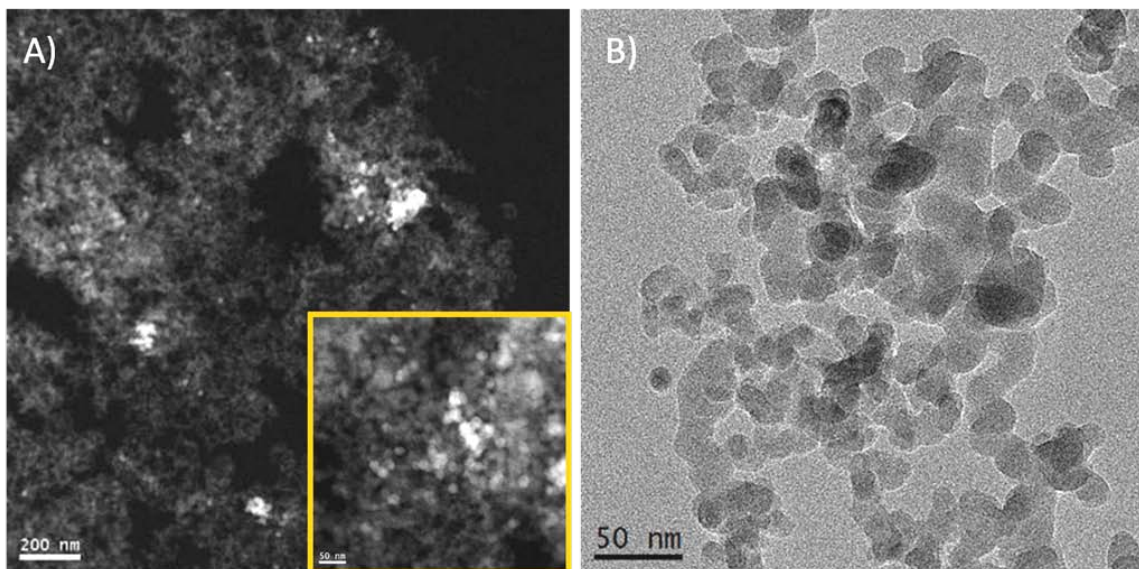


Figura 4.22. Micrografies en mode STEM (A) i en mode TEM(B) de la mostra Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>-SiO<sub>2</sub>.

La figura 4.23 correspon a una micrografia d'alta resolució (HRTEM) d'una partícula esfèrica i policristalina d'uns 21 nm i el perfil de captura de difracció d'electrons de la regió marcada amb un requadre vermell, que mostra que es tracta d'una l'estructura  $\text{Co}_2\text{CuO}_4$ , estructura cúbica centrada a les cares (grup espacial  $Fd\bar{3}m$ ) amb paràmetre de xarxa  $a=0,814$  nm.

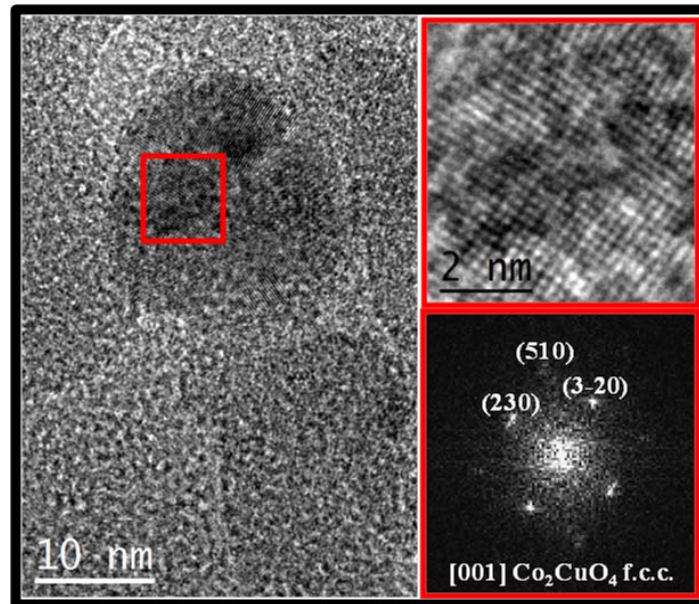


Figura 4.23. Micrografia HRTEM i captura de difracció d'electrons d'una partícula.

Aquest resultat, conjuntament amb la difracció de raigs-X dels catalitzadors calcinats, confirmen que té lloc la formació d'una espinel·la mixta durant l'etapa de calcinació.

2) Tractament d'activació: Reducció en  $\text{H}_2$  a  $350^\circ\text{C}$  i 30 bars

La figura 4.24 mostra una micrografia TEM del catalitzador  $\text{Co}_{0,29}\text{Cu}_{0,71}\text{-SiO}_2$  calcinat i posteriorment reduït a 30 bars, en aquesta imatge es senyalen algunes de les nanopartícules observades.

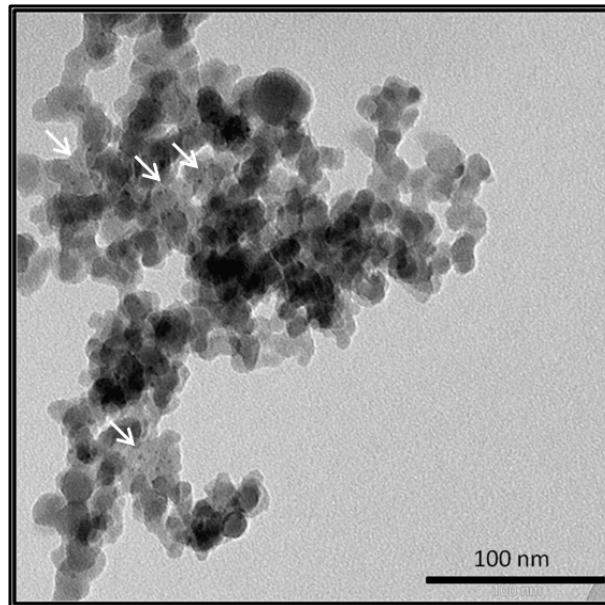


Figura 4.24. Micrografia TEM del catalitzador posterior a l'etapa d'activació.

La morfologia de la mostra després de l'etapa de reducció és molt similar a la de l'etapa de calcinació: s'observen regions amb contrast més fosc que s'associen a les partícules de Co@Cu, inserides en una matriu amorfa de SiO<sub>2</sub>.

A la figura 4.25 es mostra el difractograma de les partícules inicials, i el difractograma del catalitzador calcinat i reduït a pressió, en la regió de 35- 55 °, que és on apareixen els senyals més intensos per les possibles fases de cobalt i coure. Aquest difractograma demostra que després del tractament de reducció es recupera el perfil inicial de les partícules, però amb un pic més estret que indica un augment en la mida (concretament de 16,5 nm estimada per Scherrer).

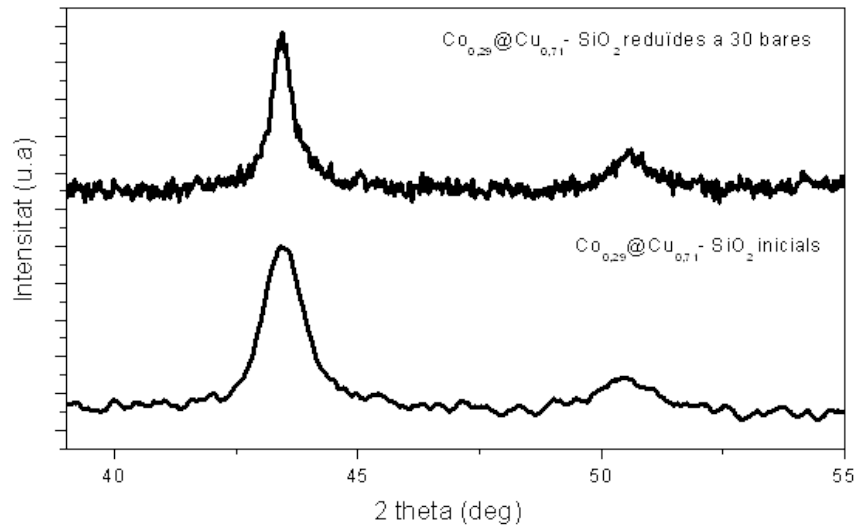


Figura 4.25. Difractograma de les partícules Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub> inicials i de les mateixes partícules en la matriu de SiO<sub>2</sub> després de calcinar i reduir.

### Nanopartícules de Co@Cu

Per tal d'estudiar l'evolució de les nanopartícules després de cada tractament es va preparar en una reixeta de nitrur de silici amb una mostra de partícules Co@Cu. Aquesta reixeta es va sotmetre als mateixos tractaments que s'han descrit prèviament pel catalitzador. La figura 4.26 mostra l'evolució de les mateixes nanopartícules des del moment de la seva preparació (micrografia 1), després de l'etapa de calcinació (micrografia 2) i després de l'etapa de reducció (micrografia 3).

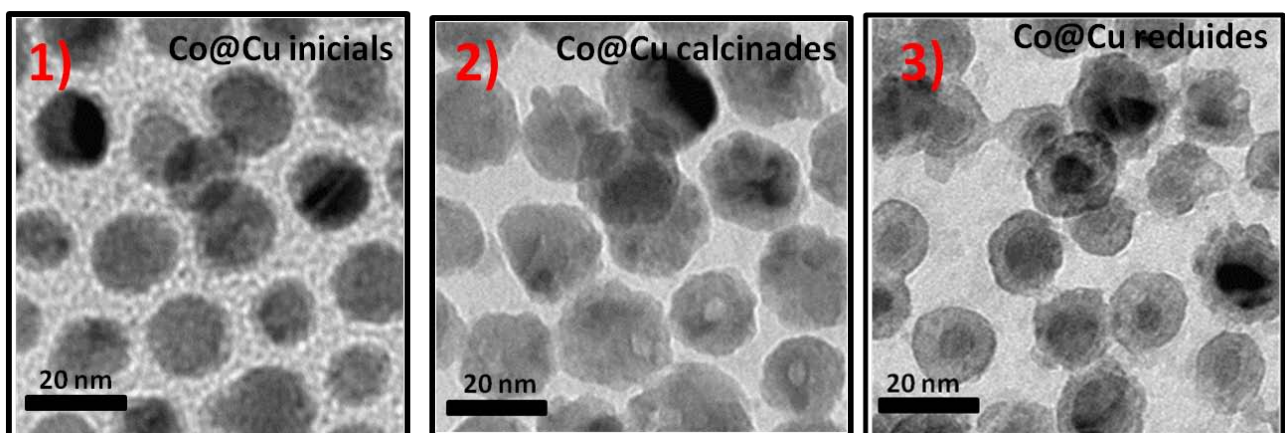


Figura 4.26. Evolució de les partícules Co@Cu en la mateixa regió en funció del tractament.

A la micrografia 1, corresponent a la imatge de les nanopartícules Co@Cu després de sintetitzar, s'observen les nanopartícules esfèriques d'uns 15 nm. A la micrografia 2 després de l'etapa de calcinació s'observa com les nanopartícules de Co@Cu augmenten de grandària: passen de 15 nm a uns 20 nm, aquest augment de volum s'associa a la formació dels òxids. En algunes partícules s'observa la formació d'un forat en el centre. La formació de forats després de l'etapa d'oxidació és un fenomen comú relacionat amb l'efecte Kirkendall,<sup>[37,38]</sup> en el qual es formen forats o dislocacions com a conseqüència de les diferents difusibilitats dels components presents. En els materials en *bulk* aquest fenomen normalment acaba donant lloc a la formació de dislocacions, en canvi en el cas de les nanopartícules, que tenen una elevada relació superfície-volum i una estructura en que les vacants estan confinades en volums més petits, acaba donant lloc a la formació d'un únic forat.<sup>[37,38]</sup> Per tant, durant l'etapa de calcinació, les partícules augmenten lleugerament de mida, com a conseqüència de l'oxidació i de la formació del forat. Paral·lelament té lloc una difusió de les espècies que inicialment estaven confinades en el nucli o en l'escorça Co@Cu donant lloc a una partícula amb estructura  $\text{Co}_2\text{CuO}_4$  o  $\text{Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  i una escorça de CuO. Cal recordar que en la difracció de les partícules *core-shell* inicial ja s'havia deduït un cert grau de difusió entre el coure i el cobalt a l'interfase, amb un nucli ric en cobalt i una escorça rica en coure.

A la micrografia 3, després de l'etapa de reducció a pressió i temperatura, s'observa una disminució de la mida de la nanopartícula respecte les nanopartícules de la micrografia 2. A la imatge es pot veure com la nanopartícula es reestructura donant novament una estructura nucli-escorça. Mitjançant HRTEM s'ha determinat la composició de la nova estructura *core-shell*, en que el nucli és ric en coure, mentre que l'escorça és rica en cobalt. A la figura 4.27 es mostra una micrografia HRTEM de la mostra després de reducció, el requadre vermell de l'esquerra mostra els plans de difracció de l'escorça que corresponen al pla (111) de la fase cúbica del CoO, molt probablement l'escorça està oxidada perquè aquesta mesura es va fer uns dies després de la reducció. El requadre verd del centre revela un nucli que correspon a la fase fcc del coure metàl·lic, amb un paràmetre de xarxa de  $a=0,3615$ . A la dreta de la figura es presenta un mapa estructural de colors, on el verd es correspon a la fase cúbica del coure i el vermell a la fase cúbica del CoO.



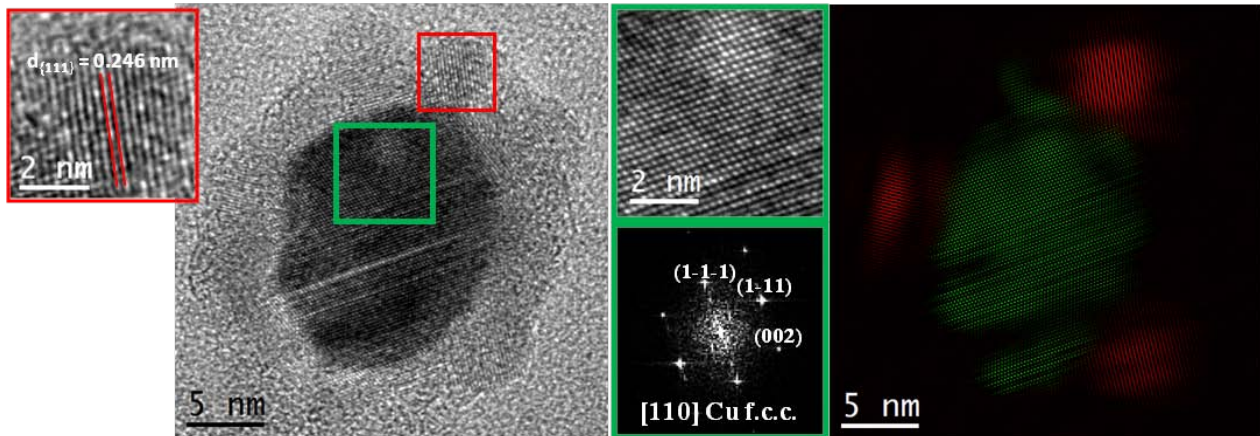


Figura 4.27. Micrografia HRTEM de la nanopartícula Co@Cu després de reducció a 350 °C i 30 bars de pressió.

L'anàlisi per espectroscòpia de pèrdua d'energia dels electrons (EELS) de les nanopartícula que es presenta a la figura 4.28 confirma aquesta reestructuració en la nanopartícula. Somorjai i col·laboradors també han detectat aquesta reestructuració en superfície sota diferents atmosferes i temperatures en nanopartícules de CoCu. En aquest estudi es mostra com sota una atmosfera oxidant el coure segrega a la superfície i en una atmosfera reductora s'inverteix aquesta segregació.<sup>[39]</sup> A la figura 4.29 es mostra una representació esquemàtica de l'evolució estructural que pateixen les nanopartícules de Co@Cu durant els diferents tractaments.

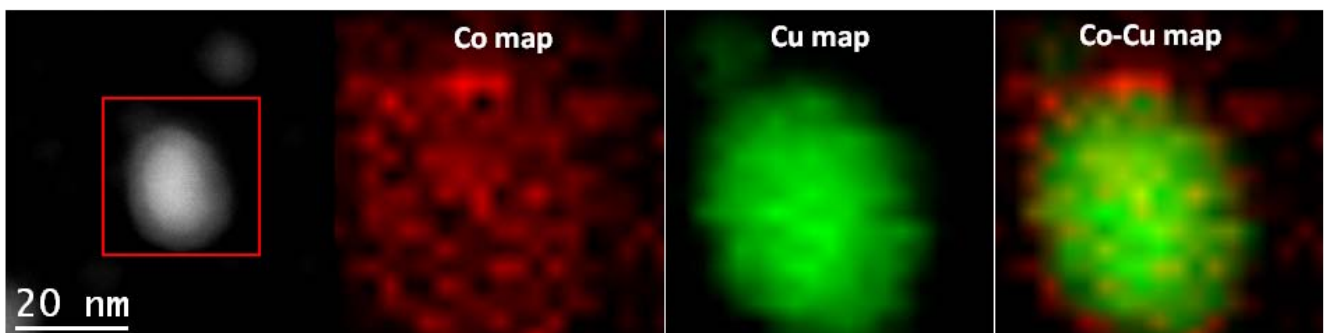


Figura 4.28. Mapa de composició química corresponent a la regió indicada amb un requadre vermell.

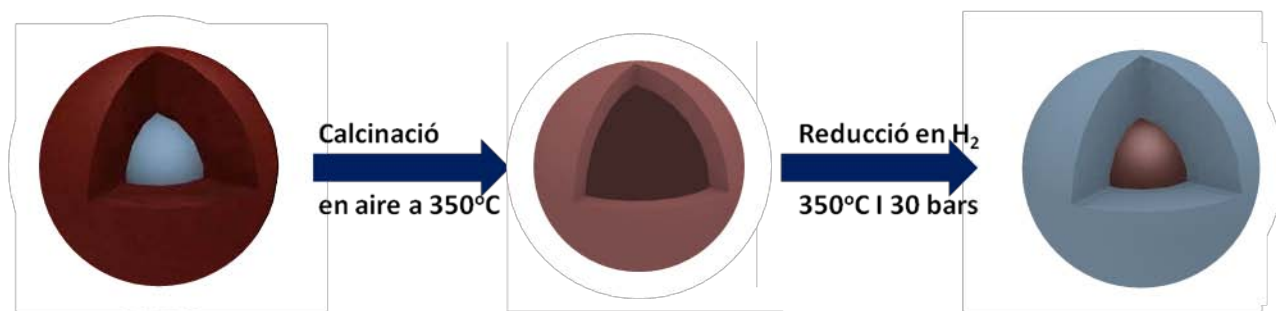
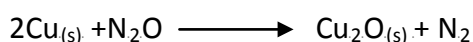


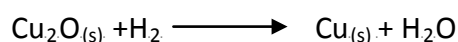
Figura 4.29. Representació esquemàtica de l'evolució de les nanopartícules Co@Cu.

#### 4.4.5- Adsorció de N<sub>2</sub>O

La determinació de la superfície metàl·lica específica accessible és una mesura de la dispersió de la fase activa en el catalitzador. Usualment es mesura mitjançant la interacció química produïda per l'adsorció d'un gas reactiu a la superfície de la fase activa d'un catalitzador. Quan es mesura la quantitat de gas adsorbit i es relaciona amb la quantitat de fase activa present, es pot calcular la superfície de la fase activa real exposada i relacionar-la amb les seves propietats. Normalment, per a fases metàl·liques suportades, s'acostuma a usar com a gas reactiu CO o H<sub>2</sub>. En el cas de catalitzadors de coure s'ha demostrat que les mesures de la superfície específica amb CO i H<sub>2</sub> donen resultats imprecisos.<sup>[40]</sup> Per aquest motiu, Evans<sup>[40]</sup> i Robinson<sup>[41]</sup> van desenvolupar un mètode per determinar la quantitat de coure superficial i la seva dispersió a partir de la descomposició d'òxid nítrós; suposant la dissociació de l'òxid nítrós té lloc a la superfície de coure d'acord amb la reacció:



La monocapa de Cu<sub>2</sub>O formada en la superfície del catalitzador es quantifica mitjançant una reducció tèrmica programada:



Suposant que els cristalls de coure són esfèrics, l'àrea de superfície de coure i la dispersió es calcula a partir de la quantitat d'H<sub>2</sub> consumit durant l'etapa de TPR amb les següents equacions:

$$m^2 \text{ Cu/gcatal} = \frac{[(\text{molH}_2/\text{g})(N_A)]}{[(SD_{\text{Cu}})(SF)]} \quad \%D_{\text{Cu}} = \frac{\text{\AA}toms \text{ Cu superficials/g catal}}{\text{\AA}toms \text{ Cu totals/ gcatal}}$$

on:

$$\text{\`atoms Cu superficials} = \left[ \left( \text{mols} \frac{\text{H}_2}{\text{g}} \right) (N_A) (SF) \right] \quad \text{\`atoms Cu totals} = \left[ \frac{W_{\text{Cu}}}{100(Pm \text{ Cu})} (N_A) \right]$$

SF=factor estequiomètric =2,

$N_A$ =número d'Avogadro= $6,022 \cdot 10^{23}$  àtoms/mol

$SD_{\text{Cu}}$ = densitat superficial del coure=  $1,47 \cdot 10^{19}$  àtoms /m<sup>2</sup>

$WD_{\text{Cu}}$ = contingut de coure determinat per ICP (% en pes)

$Pm_{\text{Cu}}$ = pes molecular del coure= 63,54 g/mol.

La temperatura de quimisorció pot afectar en la descomposició del N<sub>2</sub>O i en la mesura de l'àrea superficial, degut a que en augmentar la temperatura l'àrea superficial augmenta. Diferents estudis han determinat entre 60-90 °C, com el rang de temperatures òptim per l'adsorció de N<sub>2</sub>O, ja que entre aquestes temperatures no es sobreestima la superfície metàl·lica de coure.<sup>[41,42]</sup>

Per tant, per a la mesura d'adsorció de N<sub>2</sub>O primer es redueix el catalitzador a 350 °C i 30 bars, seguidament s'adsorbeix N<sub>2</sub>O a baixa temperatura i finalment es porta a terme una mesura de reducció tèrmica programada convencional (de 25-800 °C, amb una rampa de 10 °C/min en una mescla de gas del 12%H<sub>2</sub>-Ar), durant la qual es quantifica el consum d'hidrogen provinent de la reducció del Cu<sub>2</sub>O a Cu<sup>0</sup>. En aquest treball la mesura d'adsorció del N<sub>2</sub>O es va portar a terme a 80 °C, d'acord la bibliografia per a nanoparticules de coure.<sup>[43]</sup> A la taula 4.5 es troben els resultats de la mesura de l'adsorció a 80 °C pels diferents catalitzadors estudiats.

Taula 4.5. Dispersió de coure en (%) i  $m^2Cu/gcat$  accessibles determinats de l'adsorció de  $N_2O$  a  $80^\circ C$ .

Mostra	$m^2/g\ catal$	% $D_{Cu}$
<b>Cu-SiO<sub>2</sub></b>	31,6	77,6
<b>CoCu-SiO<sub>2</sub></b>	13,8	75,0
<b>Co-SiO<sub>2</sub> +Cu-SiO<sub>2</sub></b>	21,1	107,2
<b>Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	18,8	59,8
<b>Co<sub>0,62</sub>@Cu<sub>0,37</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	18,2	113,3

Els resultats obtinguts mostren dispersions per sobre del 100% en alguns catalitzadors. Aquestes dades, semblen indicar que molt probablement s'està sobreestimant la superfície metàl·lica del coure mitjançant l'oxidació del cobalt de la nanopartícula en l'atmosfera de  $N_2O$  a  $80^\circ C$ .

Per confirmar aquesta hipòtesi s'ha portat a terme l'adsorció de  $N_2O$  a diferents temperatures, 35-50 i  $80^\circ C$ , en el catalitzador Co+Cu-SiO<sub>2</sub>. En la figura P11a es mostra el perfil i l'ajust del perfil de reducció tèrmica programada per a la mostra Co+Cu-SiO<sub>2</sub> i, en la figura 4.30 es mostren els perfils de reducció tèrmica programada de la mostra Co+Cu-SiO<sub>2</sub> després de l'etapa d'oxidació de  $N_2O$  a les diferents temperatures, així com el perfil de TPR després de l'etapa de calcinació en aire.

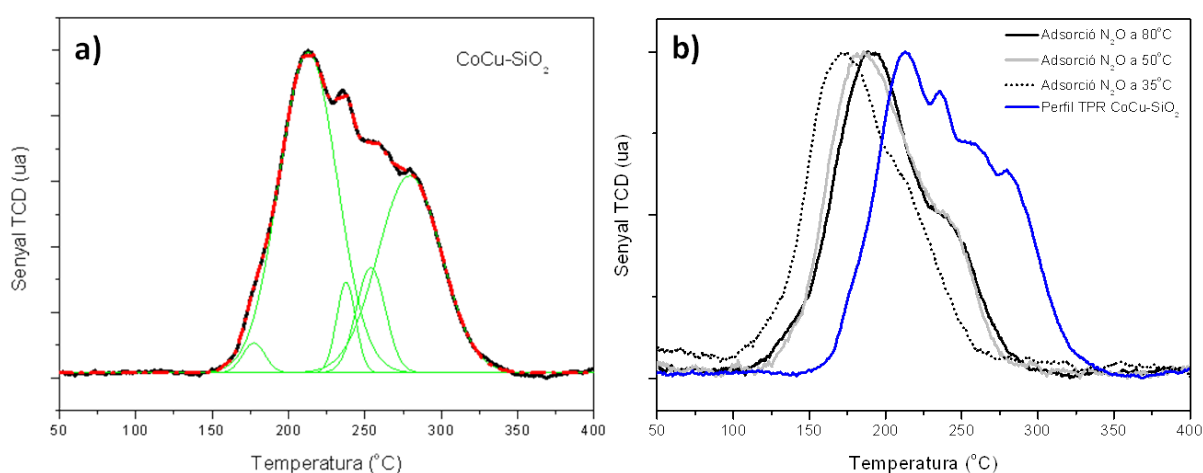


Figura 4.30. a) Ajust de perfil de TPR de la mostra Co+Cu-SiO<sub>2</sub> b) Perfils d'adsorció de  $N_2O$  i TPR de la mostra Co+Cu-SiO<sub>2</sub>.

La deconvolució del perfil de reducció tèrmica programada de la mostra Co+Cu-SiO<sub>2</sub> revela que aquesta banda està constituïda per un mínim de 5 bandes: les dues a més baixa temperatura, s'associen a la reducció d'espècies de CuO i les tres restants a la reducció d'espècies de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A la taula 4.6 es troben les temperatures associades a cada banda de la deconvolució.

Els perfils de reducció posteriors a l'etapa d'adsorció de N<sub>2</sub>O a diferents temperatures són molt similars entre ells (figura 4.30 B), però mostren un lleuger desplaçament cap a majors temperatures en augmentar la temperatura d'adsorció. Mitjançant la comparació amb el perfil de reducció tèrmica programada inicial i els perfils de reducció obtinguts després del tractament d'oxidació suau amb N<sub>2</sub>O, s'ha establert quin és el percentatge metàl·lic sobrevalorat en les adsorcions de N<sub>2</sub>O a diferents temperatures. L'increment de la temperatura de reducció, que es mostra la taula X, indica que s'està produint l'oxidació d'espècies de cobalt a l'augmentar la temperatura d'adsorció del N<sub>2</sub>O.

Taula 4.6. Temperatures associades als ajusts de perfil de TPR posteriors a l'oxidació amb N<sub>2</sub>O.

Perfil CoCu-SiO <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)
TPR	177,3	212,8	237,7	258,8	279,3
Adsorció N <sub>2</sub> O a 35°C	170,4	217,2	-	-	-
Adsorció N <sub>2</sub> O a 50°C	184,4	235,6	-	-	-
Adsorció N <sub>2</sub> O a 80°C	190,9	246,8	-	-	-

D'aquests resultats es pot concloure que la temperatura adequada per realitzar l'adsorció de N<sub>2</sub>O de partícules bimetàl·liques de cobalt-coure és a 35 °C, ja que aquesta temperatura no s'obté cap banda associada a la reducció d'espècies de cobalt. La figura 4.31 mostra la correlació entre el TPR de la mostra CoCu-SiO<sub>2</sub> i el perfil amb els ajusts corresponents obtinguts després de l'oxidació de N<sub>2</sub>O a 35°C.

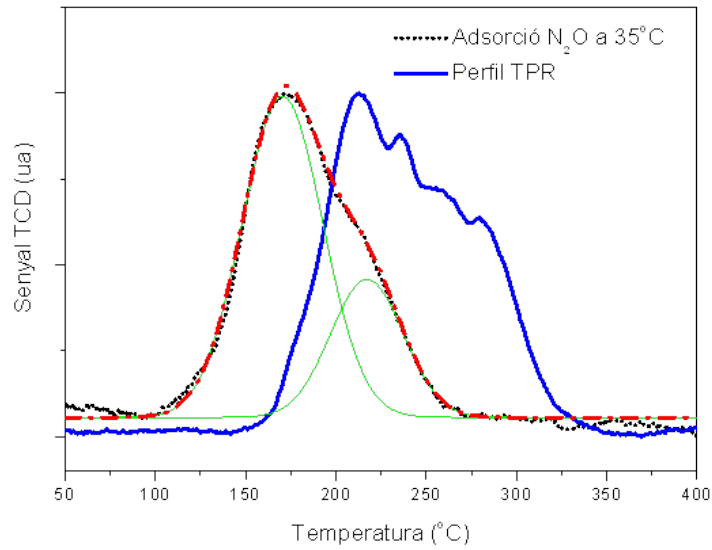


Figura 4.31. Ajust de perfil del TPR després de l'oxidació suau a 35°C pel catalitzador Co+Cu-SiO<sub>2</sub> respecte el perfil de TPR després de calcinació.

Finalment, s'ha estimat que el 20% de l'àrea sota la corba del perfil de TPR posterior a l'adsorció de N<sub>2</sub>O a 80 °C, no correspon a la reducció d'espècies de coure. La taula 4.7 mostra els resultats després de repetir les mesures d'adsorció a 35°C.

Taula 4.7. Dispersió de coure en (%) i m<sup>2</sup>Cu/gcat accessibles.

Mostra	m <sup>2</sup> /g catal	% D <sub>Cu</sub>
Cu-SiO <sub>2</sub>	25,3	62,1
CoCu-SiO <sub>2</sub>	11,1	60,0
Co-SiO <sub>2</sub> +Cu-SiO <sub>2</sub>	16,9	85,8
Co <sub>0,03</sub> @Cu <sub>0,97</sub> -SiO <sub>2</sub>	16,9	41,3
Co <sub>0,29</sub> @Cu <sub>0,71</sub> -SiO <sub>2</sub>	18,8	47,8
Co <sub>0,63</sub> @Cu <sub>0,37</sub> -SiO <sub>2</sub>	18,2	90,6

En tots els casos s'han obtingut valors de dispersió elevats i àrees metàl·liques en concordança a la mida de nanopartícula inicial. Són interessants pels resultats de dispersió obtinguts per els catalitzadors bimetàl·lics formats per nanopartícules Co@Cu, en ambdós casos s'obtenen superfícies metàl·liques similars, però la dispersió en la mostra de Co<sub>0,63</sub>@Cu<sub>0,37</sub>-SiO<sub>2</sub> és el doble que en la mostra Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>-SiO<sub>2</sub>. Aquests valors demostren que a la partícula Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub> no tot el core és superficial, sinó que una part està confinat a l'interior de la nanopartícula, però en tots dos casos hi ha la mateixa superfície específica de core accessible, per tant es tracta de nanopartícules de la mateixa mida. L'elevada dispersió obtinguda confirma la presència de nanopartícules monodisperses, així com la validesa del mètode d'inclusió capil·lar com a mètode per a la inserció i dispersió de partícules en matriu poroses.

### Quimisorció de CO

Amb l'objectiu de determinar la superfície metàl·lica i dispersió dels catalitzador de cobalt s'ha portat a terme un quimisorció de CO. Amb aquests resultats es pretenia determinar la superfície metàl·lica del catalitzador Co-SiO<sub>2</sub> i corroborar els resultats de N<sub>2</sub>O en els catalitzadors bimetàl·lics. A priori s'esperava obtenir un resultat complementari a l'obtingut mitjançant l'oxidació de N<sub>2</sub>O per al core, ja que l'adsorció de CO no és selectiva pel core o el cobalt, i per tant el resultat final obtingut correspondria a la suma d'ambdós metalls. Malauradament no s'ha pogut determinar aquests valors degut a que no s'han adsorció, tot i que s'han provat diferents protocols per a la seva determinació.

### **4.4.6-Determinació calor d'adsorció**

Determinar la fortlesa dels centres actius en un catalitzador en una atmosfera reactiva resulta fonamental per comprendre les seves propietats i correlacionar-les amb la seva activitat. Mitjançant la calorimetria d'adsorció s'ha determinat l'entalpia associada a l'adsorció de CO en el catalitzador prèviament reduït. El protocol seguit consta en primer lloc d'una etapa de reducció fins a 350 °C (es deixa 30 min a aquesta temperatura) amb una mescla 12%H<sub>2</sub>-Ar, seguidament es refreda a 35 °C sota un flux d'Ar i, per últim s'introdueix una mescla al 10% CO-He amb un flux de 20 mL/min en el catalitzador a 35°C durant 1h. El pic exotèrmic corresponent a l'adsorció de CO

s'integra per proporcionar l'entalpia total d'adsorció i la calor d'adsorció. La taula 4.8 mostra els calors d'adsorció de CO a 35 °C.

Taula 4.8. Calors d'adsorció de CO determinats pels catalitzadors.

Catalitzador	Calor d'adsorció CO (KJ/mol)
Cu-SiO <sub>2</sub>	-
Co-SiO <sub>2</sub>	1,3
Co-SiO <sub>2</sub> +Cu-SiO <sub>2</sub>	8,4
Co+Cu-SiO <sub>2</sub>	8,4
Co <sub>0,29</sub> @Cu <sub>0,71</sub> -SiO <sub>2</sub>	14,7
Co <sub>0,58</sub> @Cu <sub>0,42</sub> -SiO <sub>2</sub>	2,1
Co <sub>0,63</sub> @Cu <sub>0,37</sub> -SiO <sub>2</sub>	2,9

Normalment per catalitzadors de coure el calor d'adsorció de CO sol ser relativament dèbil, entre 46-58,6 KJ/mol,<sup>[44,45]</sup> mentre que en les superfícies de cobalt acostuma a enllaçar-se més fortament, per exemple en una superfície de Co (110) el calor d'adsorció és de 138 KJ/mol.<sup>[46]</sup> Els resultats obtinguts per als catalitzadors monometàl·lics mostren calors d'adsorció molt més febles que en materials en *bulk*, tot i que el cobalt presenta un major calor d'adsorció confirmant aquesta major fortalesa d'enllaç metall-CO.

En el cas dels catalitzadors bimetàl·lics, Smith i col·laboradors han determinat per a un catalitzador mixt CoCu un major calor d'adsorció que pel cobalt sol.<sup>[47]</sup> Aquests resultats són congruents amb els calors d'adsorció obtinguts, ja que per a tots els catalitzadors bimetàl·lics s'ha determinat un major calor d'adsorció que per al catalitzador de cobalt. Per tant el CO s'uneix més fortament en els centres associats a les nanoparticules bimetàl·liques que no pas en els centres de nanoparticules monometàl·liques. Dins dels catalitzadors bimetàl·lics, el catalitzador Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>-SiO<sub>2</sub> és el que presenta el major calor d'adsorció, seguit pels catalitzadors CoCu-SiO<sub>2</sub> i Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>, i en últim lloc, amb un valor molt similar al cobalt, el catalitzador Co<sub>0,63</sub>@Cu<sub>0,37</sub>-SiO<sub>2</sub>. A partir dels resultats obtinguts sembla que la fortalesa metall-CO augmenta per a una major relació Cu/Co com es mostra a la figura 4.32.



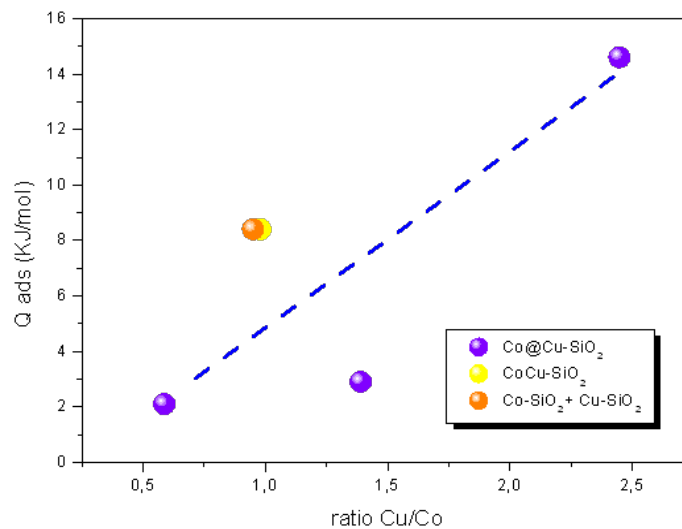


Figura 4.32. Calors adsorció de CO ( KJ/mol) dels catalitzadors bimetal·lics Co-Cu.

## **4.5-Condicions i catalitzadors per a la hidrogenació catalítica de CO<sub>2</sub>**

### **4.5.1-Introducció**

L'increment d'emissions de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera està provocant un augment de la temperatura global i un canvi climàtic, sent ambdós fenòmens les principals conseqüències de l'anomenat efecte hivernacle. En els darrers anys la comunitat científica ha pres diferents mesures per tal de reduir les emissions de CO<sub>2</sub> i desenvolupar diferents vies de captura i utilització d'aquest gas, entre les que destaquen:

- Reducció del CO<sub>2</sub> generat en els processos. Aquesta estratègia requereix millores d'eficiència energètica i canvi de combustibles fòssils per altres fonts d'energia com ara l'hidrogen.
- Emmagatzematge de CO<sub>2</sub>. Implica el desenvolupament de noves tecnologies per la captura del CO<sub>2</sub>.
- Conversió de CO<sub>2</sub> a combustibles i/o altres productes químics d'interès. El CO<sub>2</sub> resulta ser una font interessant de C degut al seu baix cost i a la gran quantitat de C que es troba emmagatzemat en aquesta forma.<sup>[48]</sup>

Un possible ruta per a la conversió de CO<sub>2</sub> a combustibles i productes químics és l'hidrogenació catalítica de CO<sub>2</sub>, a més de ser una via alternativa als processos de reformat del cru del petroli. Tot i això, en l'actualitat el CO<sub>2</sub> no s'acostuma a utilitzar com a matèria prima de processos industrials,

principalment a causa de l'elevada estabilitat termodinàmica, ja que requereix substàncies molt energètiques, com l'hidrogen, perquè reaccioni i perquè ni les conversions ni les eficiències catalítiques són comparables a les obtingudes amb el monòxid de carboni, el seu principal competidor a escala industrial.<sup>[48]</sup>

#### 4.5.2-Hidrogenació catalítica de CO<sub>2</sub>

##### Formació d'etanol

La reacció d'hidrogenació de CO<sub>2</sub> per a la formació d'etanol és una reacció exotèrmica i termodinàmicament favorable:<sup>[48]</sup>



Es tracta d'una reacció exotèrmica i termodinàmicament favorable. L'estequiometria de la reacció mostra que la relació òptima H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> és igual a 3. L'anàlisi termodinàmic de la reacció, assumint una estequiometria H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>= 3 a 30 bars (figura 4.33), mostra que a l'equilibri la relació molar d'etanol i aigua disminueix amb la temperatura. Aquestes dades suggereixen que les condicions de temperatura adequades per a la seva producció i obtenció a conversions raonables és a temperatures menors de 350° C.<sup>[49]</sup>

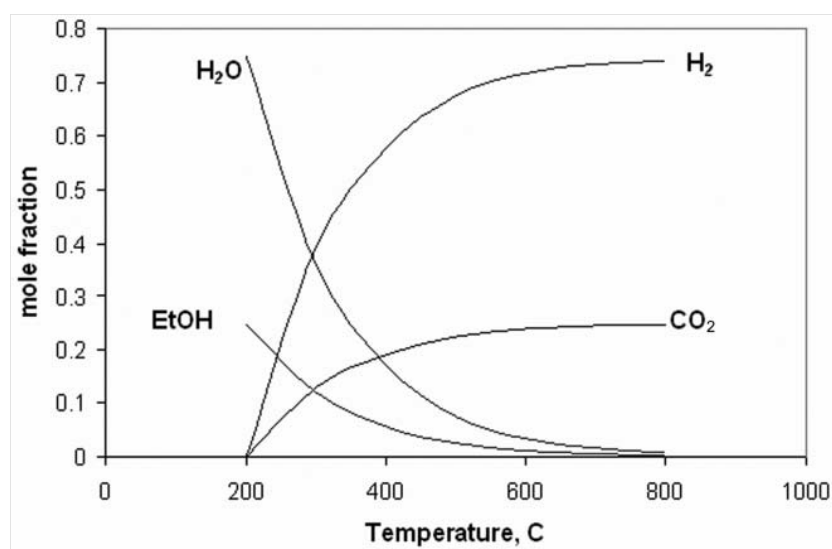


Figura 4.33. Composició a l'equilibri per la hidrogenació de CO<sub>2</sub> a C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3 a 30 bars).<sup>[2]</sup>

Un altre dels paràmetres de reacció a considerar és la pressió. En general l'augment de la pressió provoca un augment de la concentració d'equilibri d'etanol a partir de l'hidrogenació catalítica de CO i de CO<sub>2</sub>. Així doncs, la formació d'etanol es veu afavorida a pressions més elevades.<sup>[49,50]</sup> Tanmateix, l'efecte de la pressió en la cinètica de la reacció depèn de cada catalitzador.

Per altra banda, temps de contacte elevats semblen afavorir la formació d'alcohols de cadena llarga, fet que indica que aquests alcohols es formen a velocitats més lentes que el metanol o amb diferents passos intermedis.<sup>[50]</sup>

La síntesi directa d'alcohols de cadena llarga es podria considerar com una combinació de la reacció *Reverse Water Gas Shift (RWGS)* seguida de la formació d'alcohols a partir del gas de síntesi.<sup>[48]</sup> En general s'accepta que la formació de compostos oxigenats C<sub>2</sub> implica l'adsorció dissociativa del CO, la hidrogenació de les espècies de carboni i la inserció molecular del CO en les espècies CH<sub>x</sub> adsorbides a la superfície del catalitzador i la posterior hidrogenació.<sup>[4]</sup> Per tant, els catalitzadors per la formació d'etanol han de tenir capacitat d'activar i dissociar el CO<sub>2</sub> i formar enllaços C-C, així com la d'inserir de grups OH.<sup>[49,50]</sup>

### Interès i usos de l'etanol

L'etanol és un dels principals productes d'interès de la conversió catalítica de CO<sub>2</sub>. Estudis econòmics i de processos actuals han demostrat que és un producte final atractiu perquè hi ha un ampli mercat per al seu ús, per exemple, com un additiu de combustible, com demostra el fet que l'any 1920 Standard Oil va comercialitzar una mescla que contenia el 25% etanol en gasolina o que les polítiques americanes actuals aporten incentius per a la seva utilització com additiu, fet que ha provocat un augment en la producció anual al voltant del 12%.<sup>[49]</sup> Per altra banda, les polítiques ambientals actuals potencien l'ús de l'etanol com a combustible o additiu perquè redueixen les emissions per Km recorregut.<sup>[49]</sup>

Un altre dels usos de l'etanol és com a font d'hidrogen per a les piles de combustible. Per a aquesta aplicació, es transporta l'etanol líquid fins al punt d'ús i aleshores, o s'usa directament en la cel·la de combustible, o es produeix hidrogen mitjançant el seu reformat (equació a) o la seva oxidació parcial (equació b):<sup>[49]</sup>

## Estudi de nanocatalitzadors bimetàl·lics



Mitjançant la combinació d'aquests dues reaccions té lloc un procés exotèrmic i favorable (equació c), però en el que es produeix  $\text{CO}_2$  com a producte.<sup>[49]</sup>



La producció d'altres alcohols de cadena llarga també resulta molt atractiva i s'ha proposat la seva utilització com alternativa a l'etanol. En general aquests alcohols són preferibles en la hidrogenació catalítica de  $\text{CO}_2$  ja que són més segurs de transportar i tenen una millor compatibilitat amb la gasolina. Així per exemple l'1-butanol presenta diversos avantatges respecte l'etanol, com són una menor solubilitat en aigua, major contingut energètic per mol, menor corrosió d'infraestructura i major compatibilitat amb la benzina. Malgrat això, l'ús de l'etanol com a additiu es troba en augment degut a la seva àmplia disponibilitat, almenys a curt termini, i pels incentius regulatoris.<sup>[48]</sup>

### Síntesi de metanol

En general hi ha molts pocs estudis sistemàtics basats en la hidrogenació de  $\text{CO}_2$  per a la producció de metanol. La formació de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  té lloc a partir de la següent reacció:<sup>[48]</sup>

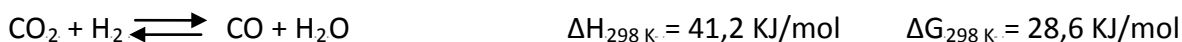


Des d'un punt de vista termodinàmic temperatures baixes i pressions elevades faciliten l'activació del  $\text{CO}_2$  afavorint la síntesi de metanol. Durant la reacció es formen altres subproductes, per tant un catalitzador selectiu per a la formació de metanol ha de ser capaç de reduir o minimitzar la formació d'aquests subproductes

Entre els estudis per a la hidrogenació catalítica de  $\text{CO}_2$  per a la síntesi de metanol destaca el 5,6% de conversió de  $\text{CO}_2$  amb un 99,5% de selectivitat cap a metanol obtingut per Homs i col·laboradors amb un catalitzador de 4,7% Cu/Zn/Ga en  $\text{SiO}_2$  hidrofòbic a  $270^\circ\text{C}$ .<sup>[51]</sup> En aquest treball es posa de manifest una forta influència del suport, precursors i mètode de preparació en la selectivitat i capacitat de formació de metanol. Treballs més recents han obtingut conversions del 21% de  $\text{CO}_2$  amb selectivitats a metanol del 68% amb el catalitzador 62,5%Cu/(3ZnO-ZrO<sub>2</sub>).<sup>[52]</sup>

Formació de CO via la reacció inversa de desplaçament del vapor d'aigua (Reverse Water Gas Shift, RWGS)

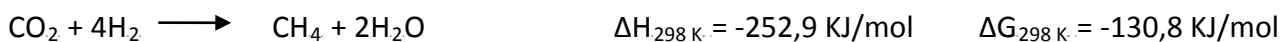
La RWGS és una reacció endotèrmica que consisteix, bàsicament, en una reducció parcial del CO<sub>2</sub> a CO i que es descriu com un pas entremig en la formació d'etanol i alcohols superiors.<sup>[48]</sup>



Normalment els catalitzadors que són actius per la reacció de desplaçament de l'aigua (WGS) són actius per la RWGS, com és el cas dels catalitzadors basats en coure. El mecanisme d'aquesta reacció ha sigut estudiat bàsicament en catalitzadors de coure, tot i que encara és motiu d'estudi i controvèrsia. Principalment es proposen dos mecanismes plausibles: el primer tindria lloc mitjançant una reacció redox en què els centres de Cu<sup>0</sup> provoquen la dissociació de CO<sub>2</sub> produint CO, el CO s'adsorbeix en els centres de Cu<sup>0</sup> i reacciona amb els àtoms d'oxigen provinents del suport, reacció que conclou amb la reducció del Cu<sub>2</sub>O a Cu<sup>0</sup> amb l'hidrogen present sota condicions de reacció. El segon mecanisme proposaria la formació de CO a través de la descomposició del formiat, producte intermedi de la hidrogenació del CO<sub>2</sub>.<sup>[48]</sup>

Metanació de CO<sub>2</sub> o reacció de Sabatier

Paral·lelament a la RWGS pot tenir lloc la hidrogenació del CO i de CO<sub>2</sub> produint CH<sub>4</sub> mitjançant les següents reaccions:<sup>[48]</sup>



La reacció de metanació de CO<sub>2</sub> és un procés termodinàmicament favorable però cinèticament desfavorit, que implica la reducció total de carboni del CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>. Aquesta reacció presenta un ampli ventall d'aplicacions, com ara la producció de gas de síntesi o de gas natural.

Tot i ser el producte termodinàmicament més afavorit, el CH<sub>4</sub> és un producte indesitjat en la reacció d'hidrogenació per a la formació d'etanol. Si durant la reacció es forma CH<sub>4</sub> es preveu que la fracció molar d'etanol serà pràcticament zero en tot el rang de temperatures, per tant cal

intentar minimitzar cinèticament la seva formació.<sup>[49]</sup> La figura 4.34 mostra les concentracions a l'equilibri a) sense formació de CH<sub>4</sub>, b) amb formació de CH<sub>4</sub>.

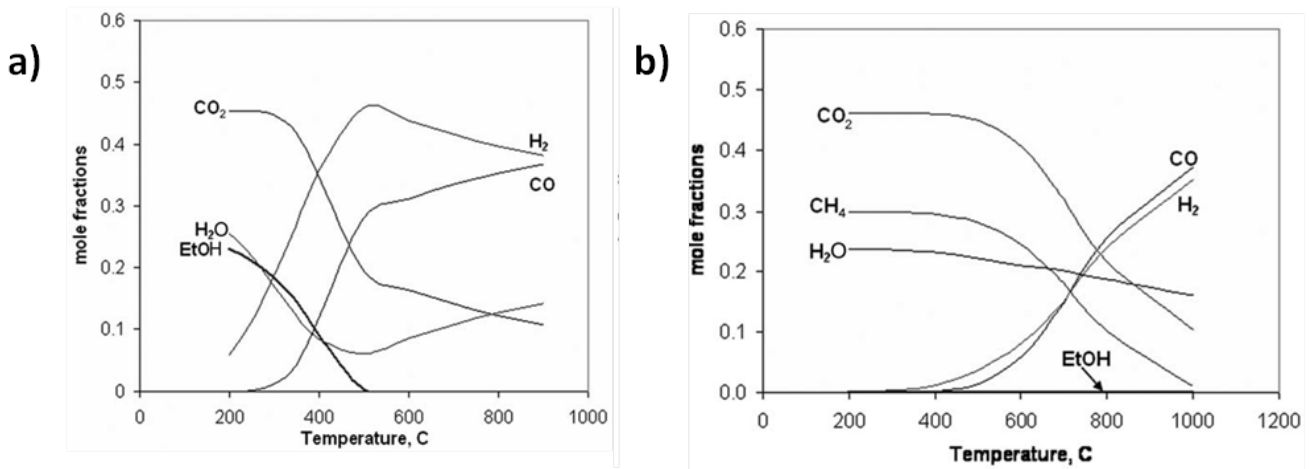


Figura 4.34. Perfils de concentració de la hidrogenació de CO i CO<sub>2</sub> a C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH a) sense formació de CH<sub>4</sub>, b) amb formació de CH<sub>4</sub>.<sup>[49]</sup>

### Síntesi d'hidrocarburs

La formació d'hidrocarburs a partir de la hidrogenació de CO<sub>2</sub> és bàsicament una reacció de Fischer-Tropsch (FT), on s'utilitza CO<sub>2</sub> com a reactiu de partida en comptes d'utilitzar CO.



Existeixen alguns estudis sobre el mecanisme de formació d'aquests hidrocarburs a partir de CO<sub>2</sub> els quals es basen principalment en 2 vies possibles:<sup>[48]</sup>

- Mitjançant la formació de metanol com a intermedi que evoluciona donant hidrocarburs. Bàsicament en catalitzadors de coure modificats.
- A través de 2 etapes: 1) RWGS; 2) F-T.

La hidrogenació catalítica de CO<sub>2</sub> dona lloc a una relació C/H més baixa degut a una taxa d'adsorció més lenta a la superfície. Això provoca que s'afavoreixi l'hidrogenació de les espècies adsorbides a la superfície donant lloc a una major formació de CH<sub>4</sub> i disminuint el creixement de cadena. Així, Visconti *et al.*<sup>[53]</sup> van estudiar l'efecte d'utilitzar CO o CO<sub>2</sub> com a reactiu de partida en un catalitzador de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Els catalitzadors de cobalt són àmpliament utilitzats per a la reacció de

F-T, degut al seu elevat rendiment amb relació al seu cost. Si es comparen els diagrames d'Anderson-Schulz-Flory (ASF) obtinguts s'observa clarament una menor tendència al creixement de la cadena C-C pel cas del  $\text{CO}_2$ , donant  $\text{CH}_4$  com a producte principal amb selectivitats properes al 90% i el 10% restant hidrocarburs lleugers, figura 4.35.

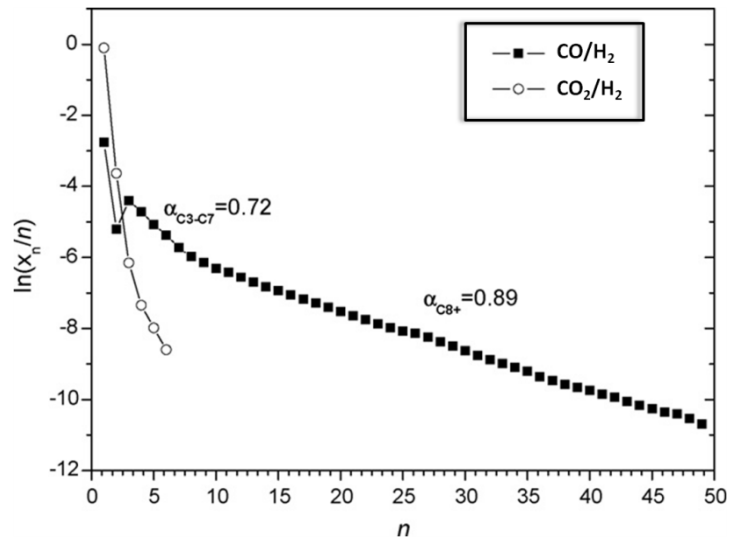


Figura 4.35. Diagrames d'Anderson-Schulz-Flory per la hidrogenació de CO i de  $\text{CO}_2$  en  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ .

Per tal d'augmentar els rendiments i optimitzar la distribució de productes desitjats sovint s'addicionen promotors. Per exemple l'addició de potassi en els catalitzadors basats en ferro, augmenta la producció d'olefines, aquest actua com a promotor d'electrons pel ferro i suprimeix la hidrogenació dels productes. L'addició de manganès elimina la formació de metà i augmenta la relació d'olefines obtingudes, així el manganès actua com a promotor electrònic i estructural en els catalitzadors de ferro. El coure facilita la reducció del catalitzador i proporciona centres per la dissociació d'hidrogen. Tots aquests promotors són capaços d'incrementar la conversió de  $\text{CO}_2$ .

El principal inconvenient d'aquesta reacció és la formació de l'aigua, la qual pot arribar a desactivar el catalitzador fent que la velocitat de la reacció d'hidrogenació sigui pràcticament zero, una possible solució és l'eliminació *in-situ* de l'aigua produïda.<sup>[48]</sup>

#### 4.5.3- Distribució de productes: Diagrames Anderson-Schulz-Flory

Per tal de comprendre el creixement de cadena i la variabilitat de productes que es poden obtenir per la reacció de F-T i per la formació d'alcohols es van desenvolupar els factors de creixement ( $\alpha$ ) basats en els diagrames d'Anderson-Schulz-Flory que s'expliquen breument en aquest apartat, Tot i que en aquesta tesi no ha estat possible aplicar-los ja que només s'han obtingut cadenes de tres carbonis.

En primer lloc cal tenir en compte que el creixement de la cadena depèn de les condicions de la reacció i del catalitzador, però en general s'estableix una relació clara amb els productes individuals que s'obtenen. L'explicació cal buscar-la en la reacció de F-T, que té lloc mitjançant un mecanisme de creixement de cadena per etapes a través de monòmers.

L'equació matemàtica que descriu aquest creixement va ser desenvolupada per Herrington, Friedel i Anderson, i Flory (equació ASF):<sup>[54]</sup>

$$\log C_n = \log (W_n/n) = n \log \alpha + constant$$

On  $C_n$  és la fracció molar i  $W_n$  és la fracció en massa d'espècies amb  $n$  número de carbonis. De la representació del  $\log (W_n/n)$  enfront de  $n$  es pot obtenir el valor d' $\alpha$  (factor de creixement de cadena o de probabilitat de creixement) a partir de la pendent. Per calcular tots els possibles productes que es poden formar cal suposar que la probabilitat de creixement de la cadena ( $\alpha$ ) és independent de la seva llargada. En general s'estableix un bon nivell de concordança entre els càlculs i la distribució de productes experimentals, amb algunes excepcions i desviacions. Així per exemple, el  $CH_4$  produït és usualment superior al que prediu la fórmula, o en el cas dels hidrocarburs  $C_2$ , el càlcul prediu un màxim de selectivitat del 30% mentre que en la realitat aquest valor mai és superior del 20%. Aquest desajusts en el càlcul s'atribueixen a reaccions secundàries amb olefines, que donen lloc a la polimerització i a iniciació de noves cadenes. En compostos formats per 3 i 12 àtoms de carboni el valor habitualment és constant i, per tant, l'expressió anterior manté la linealitat. Tot i això en ocasions s'ha donat casos de desviacions positives o negatives a la linealitat, que són degudes a factors cinètics i a reaccions secundàries. Quan la cadena augmenta per sobre de 12 àtoms de carboni s'observa que es produeix un desplaçament cap a una altra recta i que descriu un factor  $\alpha_2$ .



Per altra banda, cal tenir en compte que factors cinètics tenen un efecte directe en el factor de creixement de cadena.<sup>[55]</sup> Alguns d'aquests factors són, per exemple, el tipus de reactor, el volum del llit catalític, el volum de gasos inerts, o la pressió parcial, la relació molar dels reactius, etc.<sup>[54,56]</sup>

### **4.5.4-Catalitzadors per a la hidrogenació de CO i de CO<sub>2</sub>**

Es defineixen 4 famílies de catalitzadors per a la producció d'alcohols de cadena llarga a partir de la hidrogenació de CO i de CO<sub>2</sub>.<sup>[49,50,57]</sup>

- 1) **Catalitzadors de coure modificats.** Es basen en catalitzadors actius per la síntesi de metanol (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que s'han modificat afegint additius de metalls alcalins. El metall alcalí incrementa la selectivitat cap a alcohols i disminueix la selectivitat cap a productes indesitjats en funció del seu radi atòmic Li<Na<K<Rb<Cs. Dins d'aquest grup també es pot incloure el catalitzador de Cu/Mn/ZrO<sub>2</sub> sense additius alcalins. En general els catalitzadors basats en coure treballen entre 280-310 °C i a pressions entre 40-100 bars, sent les condicions òptimes entre 55-70 bars i amb relacions H<sub>2</sub>/CO ≤ 2 i H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ≤ 3. Existeixen pocs estudis d'hidrogenació de CO<sub>2</sub> per a la formació d'alcohols a partir de catalitzadors modificats de coure, però sí que existeixen estudis on es coalimenta CO i CO<sub>2</sub>, en els quals s'ha observat que el CO<sub>2</sub> alimentat té efecte en la reactivitat i en la selectivitat. En aquest estudis es conclou que el CO<sub>2</sub> té un efecte promotor en la síntesi de metanol però que inhibeix la formació d'alcohols de cadena superior amb aquest tipus de catalitzador.
- 2) **Catalitzadors modificats per a la reacció de Fischer-Tropsch** basats en cobalt, ferro i ruteni. La formació d'aquests alcohols, principalment etanol, es descriu com un efecte sinèrgic entre metalls capaços de dissociar CO/CO<sub>2</sub> (Co i Ru) i d'altres que no el dissocien (Ir,Cu,Ni). L'elecció i combinació adequada d'aquests dos metalls donarà la proporció adequada d'inserció i dissociació perquè la formació d'alcohols tingui lloc. Pel cas de la reacció amb CO<sub>2</sub>, els catalitzadors en general es basen en Rh, Fe i Cu, que redueixen el CO<sub>2</sub> a CO, promouen l'elongació de la cadena C-C i són capaços d'inserir grups OH.
- 3) **Catalitzadors de rodi.** Els catalitzadors de rodi són molt selectius per a productes C<sub>2+</sub> oxigenats (etanol, acetaldehid, àcid acètic). La seva situació estratègica a la taula periòdica li confereix unes propietats molt interessants: es troba entremig dels metalls capaços de dissociar CO i, dels que no el dissocien, fet fa que sigui el metall més estudiat per aquest

tipus de reaccions. Malauradament l'elevat cost i la baixa disponibilitat restringeixen seva aplicació com a catalitzador industrial.

- 4) **Catalitzadors de molibdè modificats.** L'addició de metalls alcalins modifica la seva selectivitat cap a la formació d'alcohols. Aquests catalitzadors produeixen alcohols de cadena  $C_1$ - $C_6$ , però l'addició de  $H_2S$  en la corrent de gas sembla necessària per mantenir-ne la seva activitat. L'addició de metalls de transició com Co i Ni mostra una millora de la selectivitat cap a  $C_{2+}$  oxigenats.

En aquest treball s'han sintetitzat catalitzadors de cobalt-coure suportats en  $SiO_2$  per a la producció d'alcohols a partir de la hidrogenació catalítica de  $CO_2$ , per aquest motiu a continuació s'explica amb més deteniment el cas particular d'aquest catalitzador modificat per la reacció de Fischer-Tropsch.

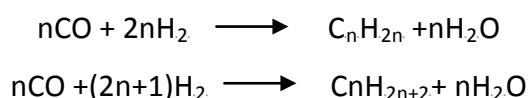
### Catalitzadors de cobalt-coure

Des de la seva aparició a principis dels anys 80, el cocatalitzador cobalt-coure<sup>[58]</sup> ha resultat ser un interessant candidat per la reacció de Fischer-Tropsch, síntesi de metanol i alcohols de cadena llarga. De la combinació cobalt-coure s'espera un augment en la selectivitat a hidrocarburs  $C_{2+}$  i a alcohols de en la distribució de productes. Aquest augment en la selectivitat a hidrocarburs  $C_{2+}$  i productes oxigenats es podria entendre com una sinergia entre el coure i el cobalt. Courty i col·laboradors l'any 1988 i Dalmon i col·laboradors l'any 1992 van descriure els catalitzadors basats en coure i cobalt com a un catalitzador modificat per a la reacció de Fischer-Tropsch capaç de quimiadsorbir dissociar CO sent aquesta la primera etapa per la formació d'alcohols i hidrocarburs de cadena llarga.

Per tal d'entendre el comportament del catalitzador bimetàl·lic Co-Cu, primer cal entendre el comportament dels anàlegs monometàl·lics i els seus usos. Per aquest motiu a continuació es detalla una breu explicació sobre els catalitzadors de cobalt i la seva aplicació en la síntesi de F-T i dels catalitzadors de coure per la síntesi de metanol.

Catalitzadors de cobalt

En general, els metalls del grup 8 (Ru, Fe, Ni i Co) tenen una activitat destacable per a la reacció d'hidrogenació de CO a hidrocarburs, o reacció de F-T. Dins del grup l'activitat dels metalls decreix segons la sèrie Ru > Fe > Ni > Co.<sup>[59]</sup>



Els metalls del grup 8 són els que presenten millors característiques per ser considerats per a aplicacions industrials, tot i així, alguns presenten alguns inconvenients. El níquel produeix principalment metà sota condicions de reacció, el ruteni és un metall car i les seves reserves mundials són insuficients per a pensar en processos a escala industrial. Per tant clàssicament cobalt i ferro són els metalls més utilitzats per a la reacció de F-T.

El cobalt tot, i ser més car que el ferro, presenta una major activitat per a la reacció de F-T, menor desactivació i menor tendència a donar la reacció de desplaçament de l'aigua (water gas shift (WGS)) tingui lloc.<sup>[59]</sup> A la taula 4.9 apareix una comparació entre els catalitzadors de cobalt i ferro per a la reacció de F-T.

**Taula 4.9.** Comparació catalitzador Co i Fe per a la reacció F-T.<sup>[59]</sup>

Paràmetres	Catalitzador Co	Catalitzador Fe
Cost	Més car	Més econòmic
Temps de vida	Menor tendència a la desactivació	Major tendència a la desactivació
Activitat a conversions elevades	Elevada	Baixa
Factor màxim de probabilitat de creixement de cadena	0,94	0,95
Reacció WGS: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	No molt significativa	Important efecte negatiu de l'aigua sobre la velocitat de conversió de CO
Relació òptima H <sub>2</sub> /CO	~2	0,5-2,5
Resistència de desgast	Bona	Poc resistent

Tots aquests factors fan que els catalitzadors de cobalt siguin bons candidats per a la síntesi d'hidrocarburs en la reacció de F-T.

A nivell de mecanisme, sota condicions de reacció, el cobalt adsorbeix el monòxid de carboni dissociativament de manera que, en presència d'hidrogen es produeix la pèrdua d'oxigen com a aigua i la producció d'hidrocarburs no oxigenats. La distribució de productes que s'obtenen són principalment hidrocarburs de cadena mitjana i llarga, amb presència d'algunes traces de productes oxigenats.

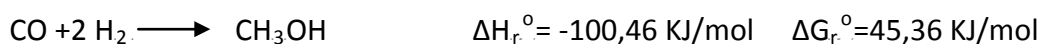
En general es considera, que la fase activa del cobalt per a la reacció de F-T és el cobalt metàl·lic, ja que les espècies oxidades de cobalt ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) no la catalitzen. A més aquestes espècies poden donar lloc a reaccions secundàries com WGS, isomerització d'olefines, reinserció i hidrogenòlisi.<sup>[59]</sup>

Durant anys es pensava que la formació d'hidrocarburs no variava en funció del centre del cobalt i de la seva dispersió en diferents suports. Aquestes conclusions feien pensar que la reacció de F-T era per tant una reacció insensible a l'estructura.<sup>[59]</sup> Un dels possibles motius pel què no s'havia observat relació entre l'activitat i la dispersió en catalitzadors de cobalt era la dificultat de preparar partícules petites de cobalt metàl·lic sense oxidar-se. De manera que només s'observava activitat en la reacció de F-T amb catalitzadors de cobalt formats per partícules grosses. Estudis més recents demostren que partícules inferiors a 8 nm són catalíticament menys actives i menys selectives a productes amb major pes molecular.<sup>[22,60]</sup> Aquesta relació entre l'activitat i la grandària de les partícules de cobalt ha sigut relacionada amb la capacitat de dissociació del CO: s'ha observat que les partícules petites tendeixen a adsorbir el monòxid de carboni, mentre que les més grosses dissocien el CO mitjançant el mecanisme indirecte amb col·laboració de l'hidrogen.<sup>[24]</sup>

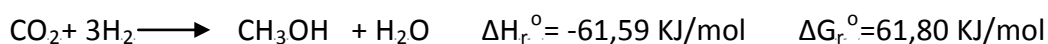
La capacitat de sintetitzar partícules ben definides i de diferents mides ha permès confirmar que existeix un relació entre la grandària i l'activitat de les partícules de cobalt en la reacció de F-T. Tot i així, encara calen més estudis per comprendre si aquest fenomen està relacionat amb l'estat d'oxidació del cobalt o si és degut a un enllaç irreversible del CO en partícules menors a 10 nm.

### Catalitzadors de coure

El catalitzador de coure monometàl·lic és actiu en la síntesi de metanol, producte d'interès industrial a partir del gas de síntesi ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) amb selectivitats superiors o iguals al 85% i conversions del 99%.

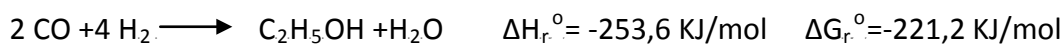


El metanol també es pot obtenir a partir de la reacció d'hidrogenació de CO<sub>2</sub> segons l'equació:<sup>[61]</sup>



Normalment el procés industrial per a l'obtenció de metanol es porta a terme mitjançant la hidrogenació del gas de síntesi i una petita quantitat de CO<sub>2</sub> (per sota del 6%) en la mescla de reactius, amb un catalitzador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pressions entre 40 i 100 bars i temperatura 230-240 °C.<sup>[62]</sup> Els catalitzadors que treballen sota aquestes condicions contenen coure i mescles d'òxids, (Cu/ZnO suportat en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Cal destacar que és necessària la interacció del coure amb el suport per obtenir conversions i selectivitats elevades.<sup>[61]</sup>

Les conversions d'etanol i alcohols de cadena llarga a partir de la hidrogenació de CO solen ser inferiors que pel cas de metanol tot i que termodinàmicament es tracta d'una reacció exotèrmica i més favorable.<sup>[50]</sup>



La síntesi de metanol també es pot considerar com al pas previ per a la síntesi de l'etanol segons la següent reacció:

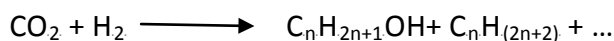


Totes aquestes reaccions van usualment acompanyades d'altres reaccions que produeixen diferents productes, com metanol, alcohol isopropílic, alcohol n-propílic, alcohol n-butílic, acetona, acetaldehid, isobutè, n-butè, hexà, metà, età, propandè, propilè, propà i CO<sub>2</sub>. Tal i com s'ha explicat prèviament el metà és el producte més indesitjat, tot i ser el més afavorit termodinàmicament ( $\Delta H_r^\circ = -205,9 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta G_r^\circ = -141,9 \text{ KJ/mol}$ ).<sup>[50]</sup>

A nivell de mecanisme el coure tendeix a adsorbir molecularment el CO, mentre que la dissociació d'aquest gas és l'etapa lenta, de manera que es capaç d'inserir oxigen i afavorir la posterior formació d'alcohols.<sup>[47,63-66]</sup>

### **4.6- Reactivitat i comportament catalític**

La família de catalitzadors mono i bimetàl·lics de cobalt coure s'han assajat en la reacció d'hidrogenació catalítica de CO<sub>2</sub>. Tal i com s'ha explicat prèviament, de la combinació entre coure i cobalt s'espera un augment en la selectivitat a hidrocarburs C<sub>2+</sub> i alcohols de cadena llarga en la distribució de productes.

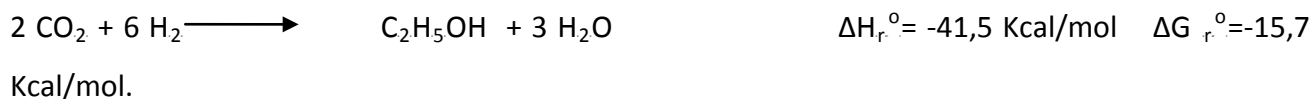


La majoria de treballs que es troben a la bibliografia utilitzen com a reactiu de partida CO enlloc de CO<sub>2</sub>, en primer lloc degut a l'elevada estabilitat termodinàmica del CO<sub>2</sub> i, en segon lloc perquè ni les conversions ni les eficiències catalítiques no són comparables a les obtingudes amb el monòxid de carboni. En aquest treball s'ha escollit l'ús de CO<sub>2</sub> com a reactiu de partida, per l'interès tecnològic que representa i, perquè el CO<sub>2</sub> té més capacitat oxidant que el CO i, per tant, permet estudiar l'evolució i transformació de la superfície del catalitzador en aquesta atmosfera.

### Condicions experimentals:

En la majoria de reaccions s'ha treballat amb 100 mg de catalitzador calcinat diluït amb carbur de silici de 0,5 mm de diàmetre fins a obtenir un volum de llit catalític d'1 mL. Les reaccions s'han realitzat durant 24h a temperatures compreses entre 280-350 °C a 30 bars de pressió.<sup>[49,50]</sup> Seguint el següent cicle de temperatures 280°C (4h) - 300°C (4h) - 320 °C (4h) - 340 °C (4h) - 350°C (4h) - 320°C (2h). Abans d'analitzar els productes s'ha deixat estabilitzar 1 h a cada temperatura.

Pel què fa a la mescla de reacció, es tracta d'una barreja de gas que conté un 25% de CO<sub>2</sub> i un 75% d'H<sub>2</sub>, de manera que es treballa en una relació molar H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3, que afavoreix la formació d'etanol i alcohols de cadena llarga segons l'estequiometria de la reacció:



Aquesta mescla es dilueix amb argó per tal de treballar amb una velocitat espacial *GHSV* de 3000 h<sup>-1</sup> amb un flux total de 50 mL/min.

Per altra banda, amb el catalitzador que ha donat els resultats més prometedors en les condicions anteriors, s'ha fet un estudi a:

- diferents temps de contacte (1800 h<sup>-1</sup> i 6000h<sup>-1</sup>)
- i variant la mescla de reacció H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2

### Pretractament abans de la reacció

Abans de començar l'estudi del comportament catalític, els catalitzadors es redueixen a l'interior del reactor del sistema *Microactivity Reference* amb 50 mL/min d'una mescla del 12% d'H<sub>2</sub>-Ar. El tractament de reducció *in-situ* consta de varies etapes en que s'augmenta la pressió i temperatura

paulatinament fins a arribar a 350 °C i 30 bars de pressió. Un cop s'estabilitzen aquestes condicions, es deixa 1 h a temperatura i pressió constant. Posteriorment es refreda sota un flux d'argó de 50 ml/min fins a 280 °C a 30 bars de pressió. En aquest moment entra la mescla de reacció (25 % CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) i s'inicia la reacció.

D'aquesta manera a l'inici de la reacció els catalitzadors es troben totalment reduïts, i estables en les condicions de treball.

### Mètode de càlcul

Els resultats d'aquesta part del treball s'expressen com a conversió i selectivitat en percentatge.

La conversió està expressada com a percentatge de mols de carboni formats respecte els mols de carboni alimentats, segons l'expressió:

$$\text{- Conversió:} \quad X(\%) = \left[ \frac{\sum \text{mols C productes}}{\sum \text{mols de C alimentats}} \right] \cdot 100 \quad (\text{eq. 20})$$

Paral·lelament la distribució de productes (o selectivitat) està expressada com a percentatge de la relació molar dels productes formats en la corrent de gasos:

$$\text{- Selectivitat:} \quad S(\%) = \left[ \frac{\text{mols espècie } i}{\sum \text{mols productes}} \right] \cdot 100 \quad (\text{eq. 21})$$

L'activitat del catalitzador s'ha calculat com a :

TOF que indica la capacitat de formació d'un producte per centre actiu en el catalitzador:

$$\text{- TOF (turn over frequency):} \quad \text{TOF} = \left[ \frac{\text{mol de producte}}{\text{mol M superficial} \cdot \text{h}} \right] \quad (\text{eq.22})$$

o com la taxa de formació de producte per gram de catalitzador:

$$\text{- Taxa de formació} \quad \eta = \left[ \frac{\text{mol de producte}}{\text{gcat} \cdot \text{h}} \right] \quad (\text{eq. 23})$$

### **4.6.1-Anàlisi dels resultats**

En els darrers anys han aparegut estudis que demostren una relació entre la mida de la partícula de cobalt i l'activitat per a la reacció d'hidrogenació de CO o de CO<sub>2</sub>.<sup>[22-24]</sup> Considerant aquests precedents s'han preparat partícules de 10 nm per al catalitzador monometàl·lic de cobalt. Aquesta mateixa mida s'ha mantingut en el catalitzador de coure monometàl·lic, i pel cobalt plantilla de les partícules *core-shell*.

Per a l'anàlisi dels resultats en la reacció d'hidrogenació de CO<sub>2</sub>, en primer lloc s'avaluarà el comportament catalític dels catalitzadors monometàl·lics Cu-SiO<sub>2</sub> i Co-SiO<sub>2</sub> i posteriorment

s'analitzaran comparativament amb els catalitzadors bimetàl·lics. Per altra banda, cal aclarir que els resultats que es mostren són una mitjà de les selectivitats i conversions obtingudes durant les 4h en què treballa a cada temperatura. Aquestes dades estan compilades en les taules annexes al final d'aquest capítol. Les gràfiques que es presenten en aquest apartat no contenen els valors obtinguts en el punt final a 320 °C, ja que en aquest punt no s'ha observat una variació significativa dels resultats obtinguts a 320 °C de pujada.

### **4.6.2-Catalitzadors monometàl·lics suportats sobre SiO<sub>2</sub>: Co-SiO<sub>2</sub> i Cu-SiO<sub>2</sub>**

El comportament catalític del catalitzador de Co-SiO<sub>2</sub> es mostra a la figura 4.36. A la distribució de productes es pot veure com el CH<sub>4</sub> n'és el producte majoritari amb selectivitats properes al 70%, mentre que el CO oscil·la entre un 25-35%. En general, pels metalls del grup VIII suportats en SiO<sub>2</sub> i el Co-SiO<sub>2</sub>, quan es treballa a velocitats espacials baixes i pressions elevades s'afavoreix la formació de CH<sub>4</sub>.<sup>[67]</sup> A partir de 300 °C s'observa un augment progressiu de la selectivitat a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, que va acompanyat d'una lleugera disminució de la selectivitat cap a CH<sub>4</sub>. També s'observen traces de metanol que disminueixen en augmentar la temperatura, ja que s'afavoreix la RWGS.

Per tant, els resultats obtinguts mostren la capacitat del catalitzador Co-SiO<sub>2</sub> per dissociar el CO<sub>2</sub> a CO, així com la capacitat de produir hidrocarburs i allargar la cadena carbonada (CH<sub>4</sub> i C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). La selectivitat a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> augmenta a mesura que s'incrementa la temperatura de la reacció, augment que s'atribueix a una major capacitat d'adsorció dissociativa del CO a temperatures elevades.<sup>[68]</sup>

La conversió de CO<sub>2</sub> augmenta progressivament amb la temperatura fins assolir valors propers al 10% a 340 °C. La mateixa distribució de productes i conversió de CO<sub>2</sub> ja va ser observada per aquesta reacció per Weatherbee i Bartholomew, que van obtenir una conversió del 9,6% CO<sub>2</sub> amb un catalitzador del 3% Co-SiO<sub>2</sub> (preparat pel mètode de l'humitat incipient a 225 °C i 0,07 bars de pressió).<sup>[67]</sup>



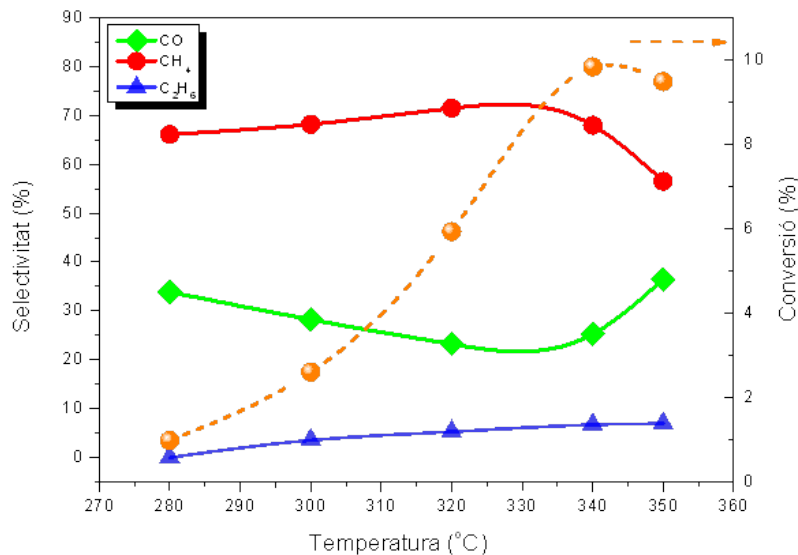


Figura 4.36. Distribució de productes i selectivitats del catalitzador Co-SiO<sub>2</sub> de 280 °C a 350 °C.

A partir dels resultats obtinguts a les diferents temperatures s'ha calculat l'energia d'activació aparent ( $E_a$ ) per a la reacció d'hidrogenació de CO<sub>2</sub> mitjançant l'equació d'Arrhenius. Aquesta  $E_a$  s'ha calculat respecte de les molècules de CO<sub>2</sub> reaccionades per àtom de cobalt superficial i temps (s) en funció de la temperatura. La representació obtinguda es mostra en la figura 4.37 i de la pendent de la recta s'obté una  $E_a$  de 44,6 KJ/mol. Aquesta  $E_a$  és menor a la obtinguda per Weatherbee i Bartholomew per a un catalitzador al 15% Co-SiO<sub>2</sub> a 0,07 i 11 bars de pressió, 93 KJ/mol i 117 KJ/mol respectivament i, menor a la obtinguda per a un catalitzador 3% Co-SiO<sub>2</sub> a 0,07 bars: 79 KJ/mol. Aquesta diferència d' $E_a$  en funció de la càrrega metàl·lica i la pressió del sistema indica una forta dependència de la cinètica de la reacció en funció del contingut metàl·lic, de la dispersió i la pressió del sistema.<sup>[22]</sup> Per altre banda Somorjai i col·laboradors han estudiat l' $E_a$  per a la hidrogenació catalítica de CO<sub>2</sub> a 6 bars de pressió en catalitzadors formats per nanopartícules de cobalt de diferents mides (3, 7 i 10 nm) suportades en SiO<sub>2</sub>, obtenint valors d'energies d'activació de  $75 \pm 7$  KJ/mol per a la diferents grandàries. Aquesta poca diferència en l' $E_a$  aparent en els catalitzadors preparats a partir de nanopartícules de diferents mides segurament està induïda per una pèrdua de la superfície disponible en les partícules més petites com a conseqüència de la seva oxidació.<sup>[22]</sup> En general, el fet que l' $E_a$  sigui menor en els catalitzadors basats en nanopartícules es relaciona amb la major superfície disponible i millor dispersió d'aquests catalitzadors respecte els catalitzadors en *bulk* (158 KJ/mol),<sup>[69,70]</sup> de manera que l' $E_a$  obtinguda és consistent amb un catalitzador basat en nanopartícules i confirma la disminució de l' $E_a$  en augmentar la pressió del sistema observada per Somorjai i col·laboradors.

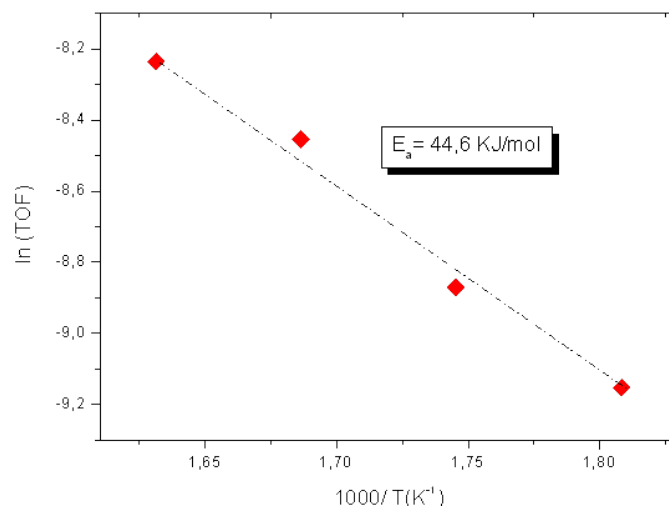


Figura 4.37. Representació d'Arrhenius de l'activitat del catalitzador de nanopartícules de 10nm 6,62%Co-SiO<sub>2</sub>.

La distribució de productes i conversions obtingudes per al catalitzador 6,33% Cu-SiO<sub>2</sub> es mostra a la figura 4.38. Aquest catalitzador presenta, en tot el rang de temperatures, selectivitats molt similars i conversions molt baixes, tot i que s'observa un increment de la conversió en augmentar la temperatura (0,56% a 340 °C). El producte majoritari és el CO amb una selectivitat propera al 85 %, seguit del CH<sub>4</sub> amb un 10% de selectivitat i de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> amb el 5% restant. També s'han detectat traces de metanol.

A nivell de mecanisme, tal com s'ha comentat posteriorment, el coure tendeix a adsorbir el CO o el CO<sub>2</sub> molecularment, mentre que la dissociació n'és l'etapa lenta, aquest mecanisme justifica l'elevada selectivitat cap a CO en el catalitzador de Cu-SiO<sub>2</sub>.<sup>[47,63-66]</sup> L'energia d'activació del procés  $\text{CO}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{O}_s$  s'estima en 92 KJ/mol pel Cu(100) i de 41,8-71,1 KJ/mol pel Cu(110).<sup>[71]</sup> Si es calcula l'E<sub>a</sub> en funció de les molècules de CO<sub>2</sub> que han reaccionat s'obté una E<sub>a</sub> de 17,94 KJ/mol per aquest catalitzador. Aquest valor indica que el catalitzador de coure és més sensible a la temperatura que el catalitzador de cobalt i confirma la dependència de la cinètica de la reacció amb la pressió, així com una disminució de l'E<sub>a</sub> en catalitzadors formats per nanopartícules.

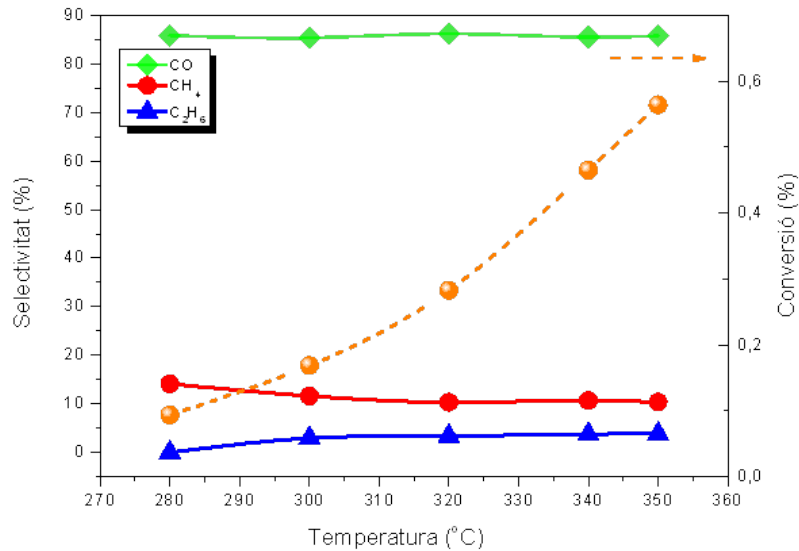


Figura 4.38. Comportament catalític del catalitzador Cu-SiO<sub>2</sub> en el rang de temperatures estudiat.

La majoria d'estudis per a la hidrogenació catalítica de CO<sub>2</sub> en catalitzadors de coure estan enfocats cap a la producció de metanol. En general, s'accepta que el coure és la fase activa en la producció de metanol, ja que la seva activitat és proporcional a la superfície de coure.<sup>[62,72-74]</sup> Per altra banda, calen interaccions metall-suport (ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i metalls promotors (Ga, Y...)<sup>[51,75,76]</sup> per obtenir activitats i selectivitats elevades a metanol. El SiO<sub>2</sub> és un suport inert que ajuda a l'estabilització i dispersió de les partícules de coure, però les interaccions metall-suport no són massa significatives, pel qual les condicions de reacció estudiades només s'han detectat traces de metanol.

La formació de metanol a nivell de traces també s'ha detectat en el catalitzador de Co-SiO<sub>2</sub>, encara que, el catalitzador de coure presenta una major selectivitat a metanol que el catalitzador de Co-SiO<sub>2</sub>. En els dos casos s'observa una disminució de la selectivitat metanol a l'augmentar la temperatura, ja que s'afavoreix la reacció endotèrmica de RWGS, més afavorida en centres de coure metàl·lic que en centres de coure parcialment oxidats.<sup>[76,42]</sup> A la figura 4.39 es compara la diferent selectivitat a metanol d'aquests catalitzadors.

Adicionalment s'ha calculat l'E<sub>a</sub> d'activació aparent per la reacció de formació de metanol per aquests dos catalitzadors. Nakamura i col·laboradors han estimat que l'energia d'activació aparent per a la formació de metanol en la hidrogenació catalítica de CO<sub>2</sub> de 69,3±3,6 KJ/mol per un catalitzador en pols de Cu/ZnO.<sup>[77]</sup> En el cas del catalitzador de Co-SiO<sub>2</sub> s'ha determinat una E<sub>a</sub> de 84,9 KJ/mol, mentre que pel catalitzador Cu-SiO<sub>2</sub> aquesta E<sub>a</sub> pren un valor de 46,2 KJ/mol, valors que confirmen la major capacitat de formació del catalitzador de coure.

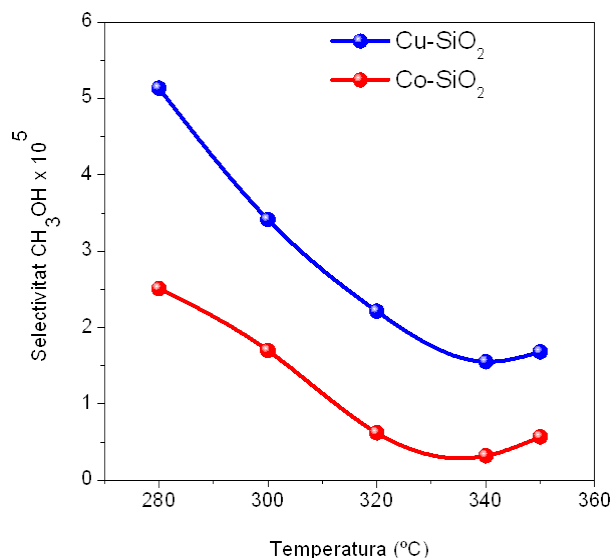


Figura 4.39. Selectivitats a metanol entre 280-350 °C del catalitzadors Co-SiO<sub>2</sub> i Cu-SiO<sub>2</sub>.

#### 4.6.3- Catalitzadors bimetàl·lics Co-Cu suportats sobre SiO<sub>2</sub>

A la bibliografia es descriuen diferents mètodes per a la preparació de catalitzadors bimetàl·lics de cobalt i coure, la majoria basats en mètodes de coprecipitació i impregnació,<sup>[47,58,78,79]</sup> i alguns altres de més novedosos, com perovskites de Co/Cu,<sup>[80]</sup> Co/Cu suportat sobre nanotubs de carboni<sup>[81-82]</sup> o nanopartícules Co/Cu.<sup>[83-85]</sup> En la majoria d'aquests treballs s'usa gas de síntesi com a reactiu de partida, pel qual les dades obtingudes en la hidrogenació de CO<sub>2</sub> es compraren amb els resultats obtinguts en la hidrogenació de CO. Entre aquests treballs destaquen l'1,2% de conversió de CO a 300 °C i 10 bars de pressió amb una selectivitat a etanol del 3,3% amb un catalitzador preparat per impregnació de nitrats de cobalt i coure,<sup>[47]</sup> o l'11% de conversió de CO obtingut recentment amb un catalitzador estructurat de Co<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub> amb un 30% de selectivitat a etanol a 370 °C i 40 bars.<sup>[86]</sup>

Per l'anàlisi dels resultats, en aquest apartat s'avaluaran les dades obtingudes en dos blocs diferenciats en funció del mètode de la preparació del catalitzador. El primer bloc inclou els catalitzadors Co+Cu-SiO<sub>2</sub> (suma de solucions col·loïdals) i Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub> (barreja física dels catalitzadors monometàl·lics), mentre que el segon bloc s'inclouen les nanopartícules Co@Cu amb diferents proporcions cobalt-coure.

Catalitzadors bimetàl·lics: Co+Cu-SiO<sub>2</sub> i Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>

La figura 4.40 mostra la distribució de productes majoritaris i la conversió obtinguda pel catalitzador Co+Cu-SiO<sub>2</sub>. Aquest catalitzador té un comportament molt similar al catalitzador de Cu-SiO<sub>2</sub>, tant pel què fa a la conversió com a la selectivitat dels productes majoritaris i de metanol, sent la principal diferència del la formació d'età i etilè en tots el rang de temperatures, (que s'expressarà la suma de selectivitats d'età i etilè, com , C<sub>2</sub>) i propilè a elevada temperatura (350 °C).

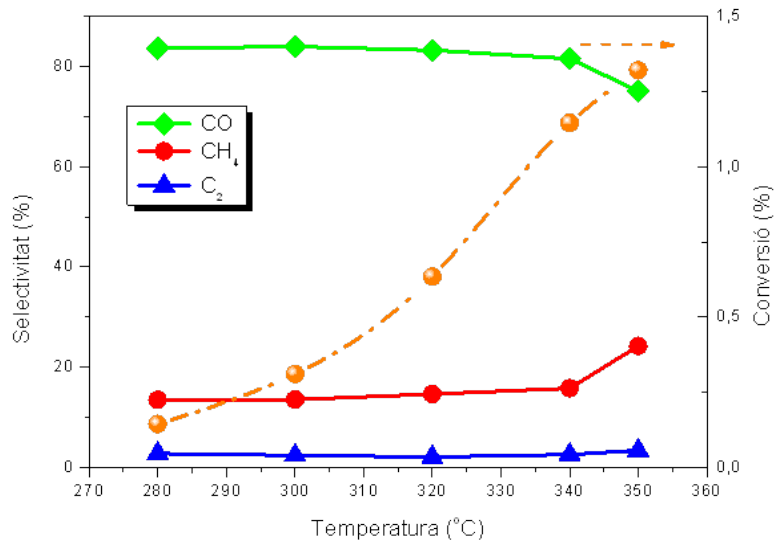


Figura 4.40. Selectivitats i conversió determinades pel catalitzador Co+Cu-SiO<sub>2</sub>.

La figura 4.41 mostra la distribució de productes majoritaris i conversió en funció de la temperatura per al catalitzador Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>. A 280 °C aquest catalitzador té un comportament molt similar al catalitzador de Co-SiO<sub>2</sub>, amb una selectivitat del 70 % a CH<sub>4</sub> i una selectivitat del 20% a CO. En augmentar la temperatura les selectivitats de CH<sub>4</sub> i CO evolucionen fins a valors propers al 50% a 340 °C, temperatura per sobre de la qual la selectivitat de CO és superior a la selectivitat de CH<sub>4</sub> i, per tant passa a ser el producte majoritari. Pel què fa a la distribució dels productes minoritaris determinats pel catalitzador Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>, a diferència de la resta, s'ha detecta etanol, a part de metanol, età, etilè i propilè. Presentant una selectivitat a hidrocarburs C<sub>2</sub> i C<sub>3</sub> del 7,25% a 340 °C.

Els valors de conversió de CO<sub>2</sub> obtinguts per aquestss catalitzadors mostren clarament un comportament diferent en l'atmosfera de reacció (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>). En tots dos catalitzadors la conversió augmenta amb la temperatura: en el cas de Co+Cu-SiO<sub>2</sub> només s'assoleix un 1,3% a 350 °C, mentre que pel Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub> la conversió de CO<sub>2</sub> és propera al 10% a la mateixa temperatura.

## Estudi de nanocatalitzadors bimetàl·lics

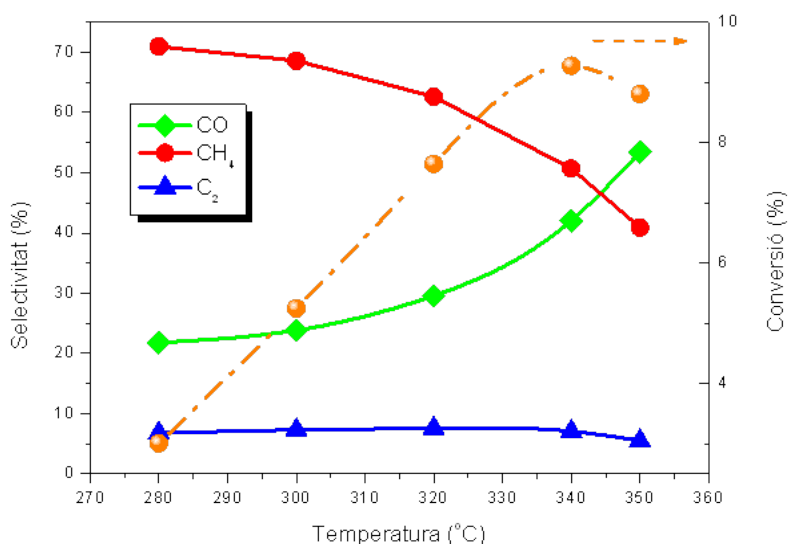


Figura 4.41. Selectivitats i conversió obtingudes pel catalitzador Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>.

Per tal d'avaluar la capacitat de formació d'alcohols s'ha calculat l' $E_a$  aparent per d'aquests dos catalitzadors. A la taula 4.10 es mostren els valors d' $E_a$  aparents per a la reacció de formació de metanol d'aquests dos catalitzadors i dels catalitzadors monometàl·lics. Les dades obtingudes mostren una menor capacitat de formació de metanol del catalitzador Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub> respecte del catalitzador de Co+Cu-SiO<sub>2</sub>. Aquestes dades, juntament amb la selectivitat i conversions obtingudes mostren una elevada similitud en el comportament catalític del catalitzador de Co+Cu-SiO<sub>2</sub> amb el de Cu-SiO<sub>2</sub>, i del catalitzador Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub> amb el Co-SiO<sub>2</sub>.

Taula 4.10.  $E_a$  aparent calculada per a la formació de CH<sub>3</sub>OH.

Catalitzador	$E_a$ (CH <sub>3</sub> OH) (KJ/mol)	$E_a$ (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) (KJ/mol)
Co-SiO <sub>2</sub>	84,9	-
Cu-SiO <sub>2</sub>	46,3	-
Co+Cu-SiO <sub>2</sub>	37,7	-
Co-SiO <sub>2</sub> +Cu-SiO <sub>2</sub>	86,0	80,7

Tot i que el catalitzador de Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub> presenta una  $E_a$  superior la taxa de formació de CH<sub>3</sub>OH d'aquest catalitzador a 280 °C és de  $91,2 \cdot 10^{-5}$  μmols CH<sub>3</sub>OH/ gcat·h, superior a l'observada pel catalitzador de Co+Cu-SiO<sub>2</sub>,  $9 \cdot 10^{-5}$  μmols CH<sub>3</sub>OH/ gcat·h a la mateixa temperatura. Per tant aquesta

major formació de metanol obtinguda pel catalitzador Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub> s'atribueix a la diferència de conversió de CO<sub>2</sub> entre aquests dos catalitzadors.

Finalment, si es compara la capacitat de formació de metanol entre dos catalitzadors que treballen a condicions d'isoconversió, Co-SiO<sub>2</sub> i Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>, s'observa una major activitat en el catalitzador bimetal·lic. Aquests resultats indiquen que la major capacitat de formació de metanol i etanol del catalitzador Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub> no és només conseqüència d'una major conversió, sinó que s'atribueix a un efecte sinèrgic entre les espècies de coure i cobalt presents. A la taula 4.11 es mostren els TOF d'etanol i metanol en les diferents temperatures estudiades.

Taula 4.11. Capacitat de formació de metanol i etanol per als catalitzadors Co-SiO<sub>2</sub> i Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>.

T(°C)	nmols CH <sub>3</sub> OH/(gcat·h)·10 <sup>-2</sup>		nmols C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/(gcat·h)·10 <sup>-5</sup>	
	Co-SiO <sub>2</sub>	Co-SiO <sub>2</sub> +Cu-SiO <sub>2</sub>	Co-SiO <sub>2</sub>	Co-SiO <sub>2</sub> +Cu-SiO <sub>2</sub>
280	9,00	91,2	-	9,17
300	2,32	19,6	-	7,86
320	1,14	10,1	-	8,51
340	0,68	6,47	-	6,08
350	0,56	4,42	-	3,93

#### Catalitzadors bimetal·lics Co@Cu suportats sobre SiO<sub>2</sub>

En aquest bloc s'han estudiat quatre catalitzadors diferents, tres catalitzadors amb diferents relacions Co-Cu sintetitzats a partir d'un precursor de CuCl i un darrer catalitzador preparat a partir d'un precursor d'acetat de coure (I).

La distribució de productes i conversions obtingudes pels catalitzadors formats per nanopartícules Co@Cu és molt similar a la del catalitzador de coure monometal·lic i, en general, mostra molt poques variacions en tot el rang de temperatures estudiades. Aquest comportament anàleg al catalitzador de Cu-SiO<sub>2</sub> s'atribueix de fet que el coure es troba a la superfície de les nanopartícules Co@Cu.

Les diferències més destacables en el comportament catalític es detecten a partir de 320 °C. A aquesta temperatura s'incrementa la selectivitat a C<sub>2</sub> i es detecta propilè en tots els casos.

A 340 °C, aquestes diferències en el comportament catalític es fan més paleses, motiu pel qual la figura 4.42 mostra, comparativament, la representació de les selectivitats obtingudes. El gràfic mostra com els catalitzadors bimetàl·lics Co@Cu presenten selectivitats elevades a la formació de CO i una baixa selectivitat a la formació de CH<sub>4</sub>. Tal i com s'ha comentat prèviament el CH<sub>4</sub> és un producte indesitjat per a la formació d'alcohols de cadena llarga,<sup>[2]</sup> de forma que aquesta distribució en les selectivitats es preveu que afavoreixi la formació d'alcohols. En disminuir la relació Cu-Co en la nanopartícula s'arriba a una relació òptima, Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>, en la que es detecta un augment de la selectivitat de C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> i C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, fins a l'11,5%. Aquest increment en la selectivitat indica la presència d'un centre catalític capaç de formar enllaços C-C, com és el catalitzador Co-SiO<sub>2</sub>, però presenta una baixa selectivitat cap a CH<sub>4</sub> com el catalitzador Cu-SiO<sub>2</sub>.

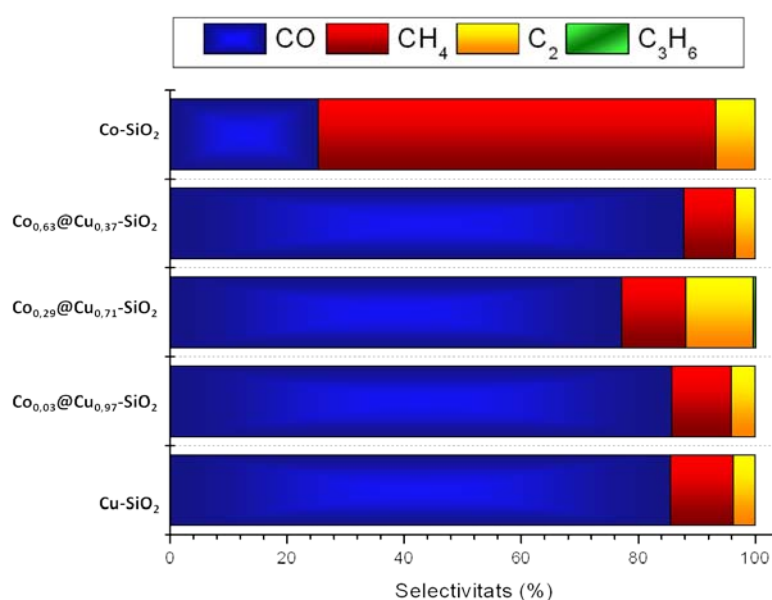


Figura 4.42. Distribució de productes a 340 °C dels catalitzadors de Cu-SiO<sub>2</sub>, Co-SiO<sub>2</sub> i Co@Cu-SiO<sub>2</sub> ordenats de menor a major contingut de cobalt.

Per tal de corroborar aquesta major selectivitat a etilè i età, s'ha calculat la capacitat de formació de C<sub>2</sub> en funció dels mols de coure superficials. La figura 4.43 compara l'activitat en catalitzadors de coure que treballen en condicions d'isconversió i mostra una major capacitat per a la formació d'enllaços C-C en el catalitzador Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>-SiO<sub>2</sub> respecte el catalitzadors: Cu-SiO<sub>2</sub>, Cu+Co-SiO<sub>2</sub> i Cu<sub>0,63</sub>@Cu<sub>0,37</sub>-SiO<sub>2</sub>.



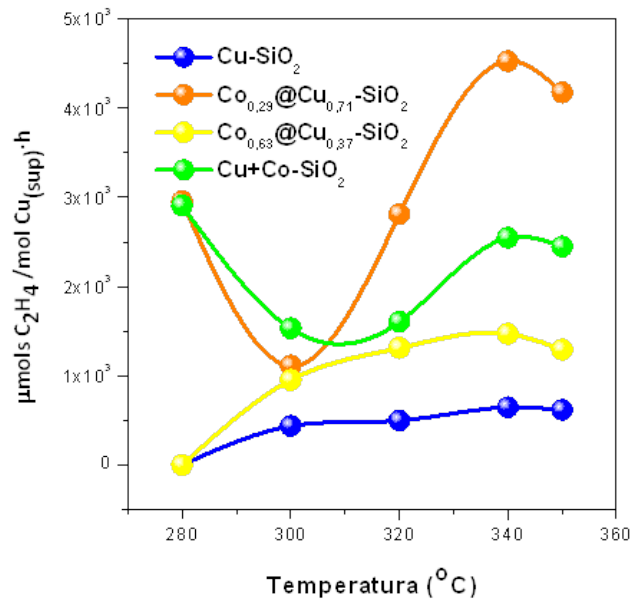


Figura 4.43. Representació de  $\mu\text{mols}$  de  $\text{C}_2$  formats respecte els mols de coure superficials per hora.

En els catalitzadors formats per nanopartícules  $\text{Co@Cu}$  també s'ha detectat metanol a nivell de traces amb la mateixa selectivitat que pel catalitzador de  $\text{Cu-SiO}_2$ , que disminueix en augmentar la temperatura a temperatures més elevades s'afavoreix la RWGS.

Amb l'objectiu d'avaluar la capacitat de formació de metanol d'aquests catalitzadors s'ha calculat l'energia d'activació aparent per la reacció de formació de metanol. A la figura 4.44 s'observa un  $E_a$  menor aparent, per aquesta reacció en els catalitzadors  $\text{Co@Cu-SiO}_2$  respecte de la resta de catalitzadors, així com ure un increment en l'energia d'activació en augmentar el contingut de cobalt a la nanopartícula de  $\text{Co@Cu}$  que s'ajusta a una tendència lineal. Aquest comportament està en concordança amb la menor capacitat de formació de metanol observada en el catalitzador de  $\text{Co-SiO}_2$ .

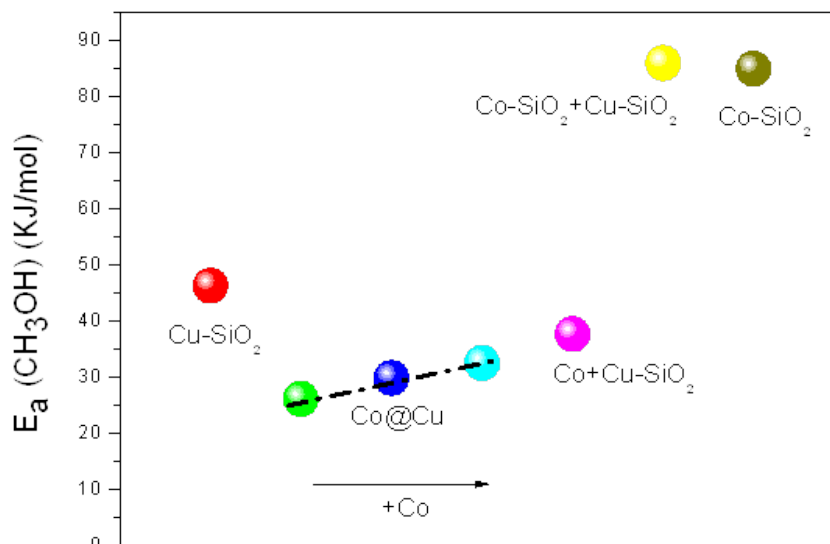


Figura 4.44. Energia d'activació aparent per a la reacció de formació de metanol dels diferents catalitzadors estudiats.

La taula 4.12 mostra la quantitat de metanol format en funció de la superfície de coure en els catalitzadors formats per nanopartícules Co@Cu respecte del catalitzador de Cu-SiO<sub>2</sub>. Aquests resultats mostren una major activitat de formació de metanol en els catalitzadors Co@Cu a 280 °C.

Taula 4.12. μmols CH<sub>3</sub>OH/ mols Cu<sub>(sup)</sub>·h dels catalitzadors Co@Cu-SiO<sub>2</sub> i Cu-SiO<sub>2</sub>.

Temperatura (°C)	[μmols CH <sub>3</sub> OH/ mols Cu <sub>(sup)</sub> ·h] · 10 <sup>-2</sup>			
	Cu-SiO <sub>2</sub>	Co <sub>0,03</sub> @Cu <sub>0,97</sub> -SiO <sub>2</sub>	Co <sub>0,29</sub> @Cu <sub>0,71</sub> -SiO <sub>2</sub>	Co <sub>0,63</sub> @Cu <sub>0,37</sub> -SiO <sub>2</sub>
280	7,4	9,3	10,6	15,6
300	2,5	2,4	4,7	5,9
320	1,6	1,6	3,3	4,4
340	1,3	1,4	2,7	3,4
350	1,1	1,3	2,3	2,9

D'entre els diferents catalitzadors formats per nanopartícules Co@Cu destaquen els resultats obtinguts amb el catalitzador Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>-SiO<sub>2</sub>. Aquest catalitzador presenta una elevada capacitat de formació d'enllaços C-C i una major capacitat de formació de metanol respecte el catalitzador de Cu-SiO<sub>2</sub>. Els resultats obtinguts posen de manifest la presència d'un centre catalític

diferent a la resta de catalitzadors estudiats, que té capacitat per allargar la cadena carbonada i produir alcohols (figura 4.45).

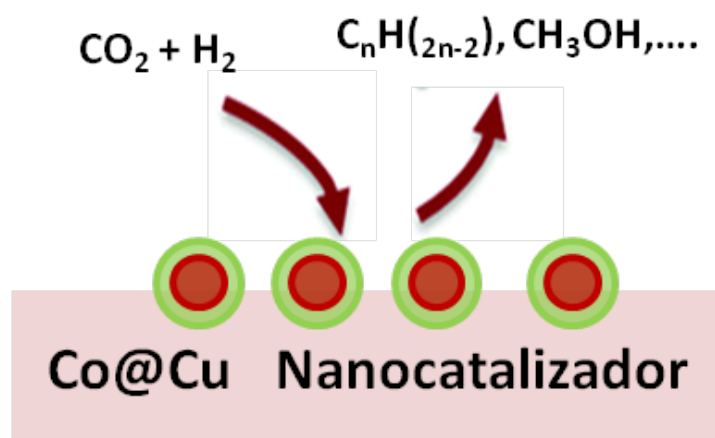


Figura 4.45. Representació esquemàtica de l'activitat associada al centre catalític  $\text{Co}_{0,29}\text{@Cu}_{0,71}$ .

Un dels principals inconvenients dels catalitzadors formats per nanopartícules és la baixa conversió de  $\text{CO}_2$ . Tal i com s'ha comentat existeixen molt pocs treballs de catalitzadors de cobalt-coure per a la hidrogenació de  $\text{CO}_2$ , per aquest motiu pel qual es comparen els resultats obtinguts amb els valors de conversió de CO que s'han citat en l'inici d'aquest apartat, 1,2% i 11%, respectivament,<sup>[20,44]</sup> que permeten concloure que els valors de conversió obtinguts són similars als determinats en catalitzadors de cobalt-coure per a la hidrogenació de CO. Per altra banda, no es pot obviar la diferència en la conversió de  $\text{CO}_2$  entre els catalitzadors formats per nanopartícules de Co@Cu, Co+Cu i Cu, propera a l'1% a 340 °C, respecte el 10% de conversió obtingut amb els catalitzadors de Co-SiO<sub>2</sub> i Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>. Aquest comportament diferenciat s'atribueix a una major reactivitat del cobalt en l'atmosfera de  $\text{CO}_2$  respecte el coure, de manera que s'obtenen majors conversions en els catalitzadors en què cobalt es troba accessible a la superfície: Co-SiO<sub>2</sub> i Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>.

#### Comportament catalític $\text{Co}_{0,64}\text{@Cu}_{0,36}\text{-SiO}_2^*$

Per últim s'ha estudiat el comportament catalític del catalitzador,  $\text{Co}_{0,64}\text{@Cu}_{0,36}\text{-SiO}_2^*$ . Sintetitzat a partir d'un precursor d'acetat de coure (I) amb la finalitat de comprovar si el mètode de preparació té algun efecte en la reactivitat. A la figura 4.46 es mostra el comportament catalític d'aquest

catalitzador a 340 °C respecte del seu homòleg  $\text{Co}_{0,63}@\text{Cu}_{0,37}\text{-SiO}_2$  sintetitzat a partir del precursor de clorur de coure (I). En tot el rang de temperatures aquests dos catalitzadors han mostrat un comportament catalític pràcticament igual, de manera que no s'observen diferències en funció del precursor utilitzat en la síntesi del catalitzador .

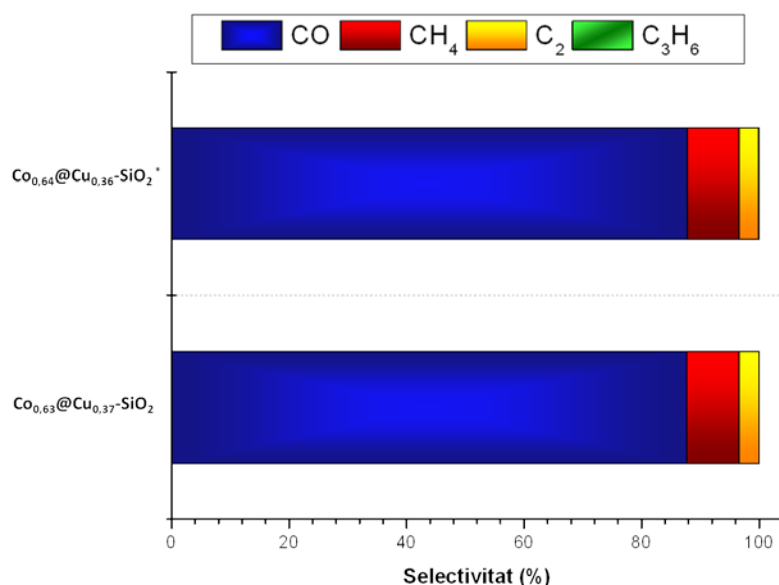


Figura 4.46. Distribució de productes a 340 °C dels catalitzadors de  $\text{Co}_{0,63}@\text{Cu}_{0,37}\text{-SiO}_2^*$  i  $\text{Co}_{0,64}@\text{Cu}_{0,36}\text{-SiO}_2$ .

#### **4.6.4- Estudi del comportament catalític variant les condicions experimentals**

A la vista dels resultats obtinguts pel catalitzador  $\text{Co}_{0,29}@\text{Cu}_{0,71}\text{-SiO}_2$  es va estudiar el comportament catalític d'aquesta mostra en dues condicions de reacció diferents:

- 1) Mescla de reactius  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ , GHSV= 1800  $\text{h}^{-1}$  i 400 mg. Amb aquestes condicions es volia millorar la conversió de la reacció i afavorir la formació d'alcohols. Aquest mateix estudi es va realitzar amb el catalitzador  $\text{Co}_{0,64}@\text{Cu}_{0,36}\text{-SiO}_2^*$  (sintetitzat a partir de l'acetat).
- 2) Mescla de reactius  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 2$ , GHSV= 3000  $\text{h}^{-1}$  i 200 mg. Amb aquestes condicions es vol afavorir la formació d'hidrocarburs.

Anàlisi dels resultats

1) La distribució de productes obtinguda per al catalitzador  $\text{Co}_{0,29}\text{@Cu}_{0,71}\text{-SiO}_2$  a diferents temps de contacte a  $340\text{ }^\circ\text{C}$  es presenta a la figura 4.47. En disminuir la velocitat espacial a  $1800\text{ h}^{-1}$  s'observa una disminució de la selectivitat a  $\text{CH}_4$  i  $\text{C}_2$ , que va acompanyat d'un augment de la selectivitat a  $\text{CO}$  i  $\text{CH}_3\text{OH}$ . A baixes temperatures, entre  $280$  i  $320\text{ }^\circ\text{C}$ , s'observen traces d'etanol i 1,3-propandiol.

No s'ha observat millora en la conversió de  $\text{CO}_2$ .

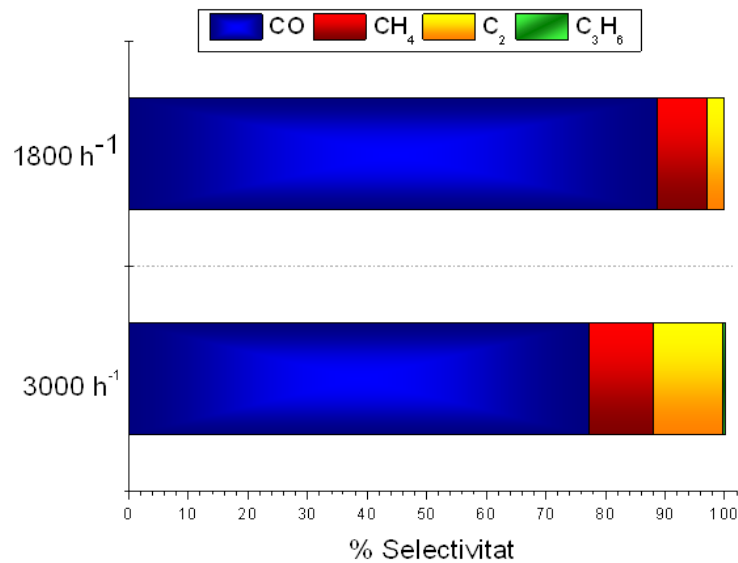


Figura 4.47. Distribució de productes a  $340\text{ }^\circ\text{C}$  del catalitzador  $\text{Co}_{0,29}\text{@Cu}_{0,71}\text{-SiO}_2$  a  $\text{GHSV} = 1800\text{ h}^{-1}$  i  $3000\text{ h}^{-1}$ .

L'increment de la selectivitat a metanol que es mostra a la figura 4.48 mostra una major tendència cap a la formació de metanol en augmentar el temps de contacte. Aquest comportament s'ha confirmat amb una disminució de l'energia d'activació per a la reacció de formació de metanol de  $29,8\text{ kJ/mol}$  a  $22,9\text{ kJ/mol}$  en les noves condicions.

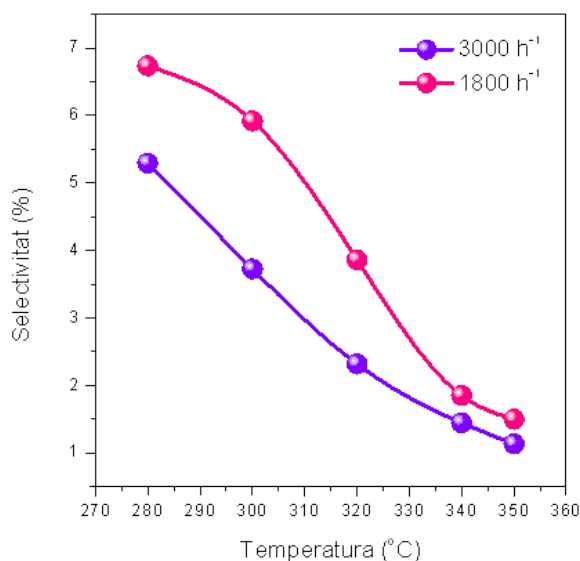


Figura 4.48. Selectivitats a metanol del  $\text{Co}_{0,29}\text{@Cu}_{0,71}\text{-SiO}_2$  a diferents temperatures i temps de contacte.

D'aquest estudi es pot extreure que el centre  $\text{Co}_{0,29}\text{@Cu}_{0,71}$  és capaç de formar alcohols de cadena llarga en les condicions de reacció estudiades, però que requereix d'altres contribucions (suports, promotors...) per millorar la conversió de  $\text{CO}_2$ .

Els resultats obtinguts en aquestes condicions pel catalitzador  $\text{Co}_{0,64}\text{@Cu}_{0,36}\text{-SiO}_2^*$  no han mostrat variacions significatives en la distribució de productes, al modificar el temps de contacte s'ha detectat un lleuger increment de la selectivitat a metanol i traces de butilè a elevada temperatura. Addicionalment s'ha detectat un increment en la conversió fins a 1,84% a 340 °C respecte l'1% obtingut a 3000 h<sup>-1</sup>.

2) Els resultats obtinguts no han seguit la tendència esperada: el fet de disminuir la relació molar  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  en la mescla de reacció ha provocat un augment en la selectivitat a CO i una lleugera disminució en la selectivitat a  $\text{CH}_4$  i  $\text{C}_2$ . En el punt final a 320 °C s'ha modificat el temps de contacte a 6000 h<sup>-1</sup> i s'ha observat un increment en la selectivitat a CO que indica que en aquestes condicions s'està afavorint la RWGS.

## **4.7-Caracterització post-reacció**

Per tal de tenir una millor comprensió dels catalitzadors estudiats i analitzar els possibles canvis estructurals i superficials soferts durant la reacció, s'ha procedit a caracteritzar diversos catalitzadors després de reacció per DRX i XPS.

### **4.7.1-Difracció de raigs-X**

Els difractogrames dels catalitzadors post-reacció mostren pics poc definits i no massa intensos, ja que normalment es disposa de poca quantitat de mostra i en alguns casos es troba emmascarada amb restes de SiC.

Els resultats obtinguts per a tres dels catalitzadors estudiats es mostren en la figura 4.49. Els màxims de difracció dels catalitzadors de Cu-SiO<sub>2</sub> i Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>-SiO<sub>2</sub> post-reacció concorden amb els difractogrames de la solució de nanopartícules inicials, és a dir, presenten un màxim centrat a 43,3° corresponent a la fase cúbica del coure metàl·lic, més ample en el cas del catalitzador Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>-SiO<sub>2</sub>. En cap d'aquests dos difractogrames no es detecten pics corresponents a fases oxidades de coure o cobalt.

En canvi el perfil de difracció post-reacció del catalitzador Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub> presenta pics associats a tres fases diferenciades. El màxim a 43,5° s'associa a una fase Co-Cu. Aquest pic es troba en una posició intermèdia entre el màxim de la fase cúbica del coure, segons el patró 89-2838, i l'aliatge Co<sub>0,52</sub>-Cu<sub>0,48</sub>, corresponent al patró 50-1452, i en una posició molt propera al màxim observat en les nanopartícules Co@Cu. El màxim a 36,6° correspon a la reflexió (111) de la fase cúbica CuO i el màxim a 36,9° correspon a la reflexió (311) de la fase cúbica Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, segons els patrons 01-78-0428 i 42-1467 respectivament. La formació d'espècies oxidades de cobalt sota condicions de reacció, es podria relacionar amb l'adsorció dissociativa de CO, que produeix carboni i oxigen a la superfície de la partícula,<sup>[16]</sup> que genera canvis estructurals del catalitzador post-reacció respecte del catalitzador inicial. Aquesta evolució pot estar relacionada amb la menor energia superficial del coure (1592 mJ/m<sup>2</sup>) respecte el cobalt (2197 mJ/m<sup>2</sup>), que tal com s'ha explicat prèviament, afavoreix la migració del coure a la superfície i la formació d'una estructura core-shell anàloga a la de les partícules Co@Cu.

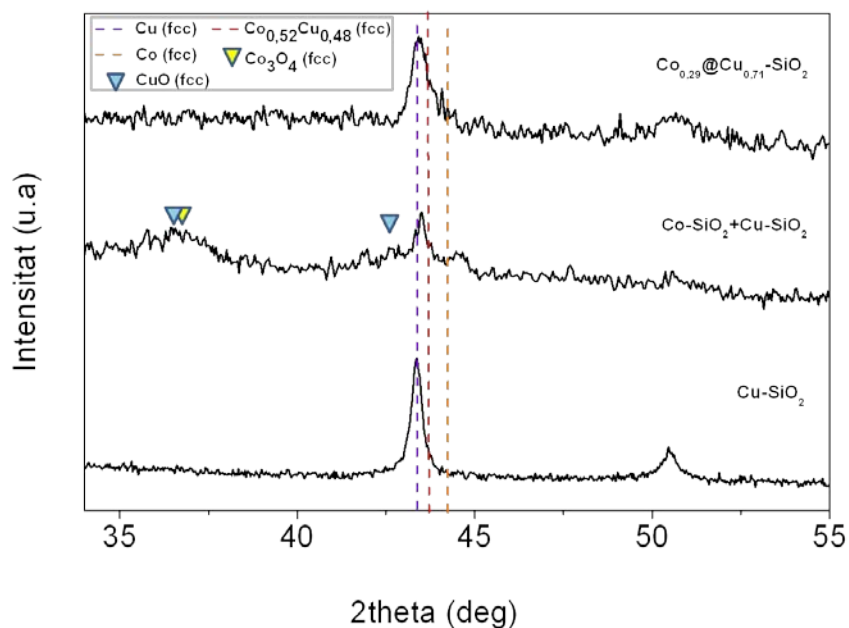


Figura 4.49. Difractogrames postreacció dels catalitzadors Cu-SiO<sub>2</sub>, Co-SiO<sub>2</sub>+Cu-SiO<sub>2</sub>, Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>-SiO<sub>2</sub>.

#### 4.7.2- Espectroscòpia de fotoelectrons excitats per raig-X (XPS)

L'estudi mitjançant espectroscòpia electrònica de raigs-X s'ha efectuat per alguns catalitzadors post-reacció per tal de determinar les espècies de coure i cobalt presents en superfície. Aquests espectres han estat analitzats *ex-situ* però immediatament després de finalitzar l'estudi catalític, les mostres han estat transvasades a un matràs Schlenk sota atmosfera d'argó. Aquests resultats es comparen amb els espectres XPS de les mostres Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>-SiO<sub>2</sub> i Co<sub>0,63</sub>@Cu<sub>0,37</sub>-SiO<sub>2</sub> després d'un tractament de reducció a pressió (30 bars) i temperatura (350 °C). Les energies de lligam corresponents al nivell 2p pel Cu i el Co és troben tabulades a la taula 4.13.<sup>[87]</sup>

Taula 4.13. Energies de lligam corresponents a Cu i Co metàl·lics i òxids i hidròxids d'ambdós elements.

Cu (2p <sup>3/2</sup> )	B.E (eV)	Co (2p <sup>3/2</sup> )	B.E (eV)
Cu <sup>0</sup>	932,5±0,15	Co <sup>0</sup>	778,0±0,1
Cu <sub>2</sub> O	932,5±0,2	CoO	780,0±0,15
CuO	933,8±0,2	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	779,9±0,2
Cu(OH) <sub>2</sub>	933,7±0,3	Co(OH) <sub>2</sub>	781,0±0,2



En tots els espectres post-reacció i després de reducció s'ha detectat coure en superfície i només s'han detectat espècies de cobalt pel catalitzador de Co-SiO<sub>2</sub>. Tot i que l'assignació de bandes ha estat difícil a causa de la baixa intensitat dels espectres.

En el cas del catalitzador de Co-SiO<sub>2</sub> post-reacció s'ha detectat un senyal ample i centrat a 781 eV del nivell Co 2p<sub>3/2</sub> que, en realitzar la seva deconvolució, s'ha revelat constituït per tres components situats a 778, 781 i a 786 eV, taula X2. El senyal corresponent a 786 eV es deu a un satèl·lit de la banda centrada a 781 eV corresponent a les espècies de Co(II). La presència de línies satèl·lit són funció del grau de covalència del compost, així com del seu comportament paramagnètic o diamagnètic. El senyal detectat a 778 eV s'associa a la presència de cobalt metàl·lic.

En el catalitzador de Cu-SiO<sub>2</sub> post-reacció es detecta un senyal centrat a 933,2 eV del nivell Cu 2p<sub>3/2</sub> corresponent a espècies de Cu(II). L'espectre post-reacció del catalitzador Co<sub>0,29</sub>@Cu<sub>0,71</sub>-SiO<sub>2</sub> presenta un pic més ample que el catalitzador de Cu-SiO<sub>2</sub>, que estaria constituït per 2 pics: un a 932,1 eV i l'altre a 933,5 eV que correspondrien a espècies de Cu(I) i Cu(II), respectivament. Aquest mateix catalitzador reduït presenta una banda centrada a 932,7 eV del nivell Cu 2p<sub>3/2</sub> corresponent a coure metàl·lic. Per últim el catalitzador Co<sub>0,63</sub>@Cu<sub>0,37</sub>-SiO<sub>2</sub> post-reacció presenta una banda central situada a 932,5 eV que molt probablement es correspon a espècies de Cu(I) o Cu<sup>0</sup>, taula 4.14.

Taula 4.14. B.E (eV) dels catalitzadors post-reacció i post-reducció.

Catalitzador		B.E (eV)	Associada a:
Post-reacció	Co-SiO <sub>2</sub>	781	Co(II)
		778	Co(°)
		786	Co(II)
	Cu-SiO <sub>2</sub>	933,2	Cu(II)
	Co <sub>0,29</sub> @Cu <sub>0,71</sub> -SiO <sub>2</sub>	932,1	Cu(I) o Cu(°)
		933,5	Cu(II)
	Co <sub>0,63</sub> @Cu <sub>0,37</sub> -SiO <sub>2</sub>	932,5	Cu(I) o Cu(°)

Reducció (350 °C i 30 bars)	Co <sub>0,29</sub> @Cu <sub>0,71</sub> -SiO <sub>2</sub>	932,7	Cu(°)
	Co <sub>0,63</sub> @Cu <sub>0,37</sub> -SiO <sub>2</sub>	932,5	Cu(°)

Es espectres d'XPS han confirmat un enriquiment del coure en superfície i la formació d'espècies oxidades de Cu(I) i Cu(II) en els catalitzadors Co@Cu-SiO<sub>2</sub> i de Cu(II) en el catalitzador Cu-SiO<sub>2</sub> post-reacció. En el catalitzador de Co-SiO<sub>2</sub> s'ha detectat la presència de fases oxidades de Co(II).

#### 4.8-Conclusions

S'han sintetitzat nanopartícules de coure, cobalt i s'ha desenvolupat una síntesi per a la preparació de nanopartícules bimetàl·liques de cobalt-coure amb estructura *core-shell*, Co@Cu. Aquesta síntesi es basa en la substitució d'àtoms de cobalt per àtoms de coure mitjançant una reacció de desplaçament galvànic, que ha permès modular la composició en la nanopartícula.

Per a la preparativa del nanocatalitzador, les nanopartícules han estat incorporades en una matriu mesoporosa de SiO<sub>2</sub> a través del mètode de la inclusió capil·lar. Els elevats valors de dispersió obtinguts, confirmen la mida nanomètrica de les nanopartícules i l'eficiència del mètode per a la seva incorporació. Mitjançant l'anàlisi de reducció tèrmica programada, s'ha observat un únic pic de reducció en les mostres Co@Cu-SiO<sub>2</sub> en un rang de temperatures intermedis als catalitzadors monometàl·lics. Aquests perfils mostren una elevada homogeneïtat de la mostra i un contacte íntim entre el cobalt i el coure en les nanopartícules Co@Cu, així com un efecte sinèrgic en la reducció del cobalt i del coure. L'estudi de l'evolució de les nanopartícules durant els diferents tractaments ha mostrat una segregació de les fases en la nanopartícula, Co@Cu, en funció del tractament aplicat: la reducció a pressió i temperatura ha mostrat la segregació del cobalt en superfície donant una estructura *core-shell* inversa a la de les nanopartícules inicials.

Els resultats obtinguts en la reacció d'hidrogenació de CO<sub>2</sub> amb els catalitzadors Co@Cu-SiO<sub>2</sub> mostren la capacitat per a la formació d'enllaços C-C i la formació d'alcohols d'aquests nanocatalitzadors, fet que posa de manifest un comportament sinèrgic i bifuncional en els centres bimetàl·lics. Tot i que, els resultats obtinguts en les conversions de CO<sub>2</sub> indiquen que la presència de cobalt en superfície és necessari per poder millorar el rendiment catalític d'aquest materials.

## Estudi de nanocatalitzadors per encapsulament

Finalment, la menor energia d'activació de la reacció per la formació de metanol,  $E_{a(\text{CH}_3\text{OH})}$ , obtinguda en els nanocatalitzadors bimetal·lics estructurats,  $\text{Co@Cu-SiO}_2$ , respecte la resta nanocatalitzadors confirma una major capacitat cap a la formació d'aquesta espècie. Paral·lelament s'ha observat un increment en l'energia d'activació en augmentar el contingut de cobalt a la nanopartícula de  $\text{Co@Cu}$  que s'ajusta a una tendència lineal, aquest comportament mostra com la modulació en la composició de la nanopartícula té un efecte directe en l'activitat del nanocatalitzador.

## Bibliografia

---

1. Lignier, P.; Bellabarba, R.; Tooze, R. P. "Scalable strategies for the synthesis of well-defined copper metal and oxide nanocrystals". *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41(5), 1708-1720.
2. Talapin, D. V.; Lee, J. S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. "Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications". *Chemical reviews*, **2009**, 110(1), 389-458.
3. Pastoriza-Santos, I.; Sánchez-Iglesias, A.; Rodríguez-González, B.; Liz-Marzán, L. M. "Aerobic synthesis of Cu nanoplates with intense plasmon resonances". *Small*, **2009**, 5(4), 440-443.
4. Schimpf, S.; Rittermeier, A.; Zhang, X.; Li, Z. A.; Spasova, M.; van den Berg, M. W.; Muhler, M. "Stearate-Based Cu Colloids in Methanol Synthesis: Structural Changes Driven by Strong Metal-Support Interactions". *ChemCatChem*, **2010**, 2(2), 214-222.
5. Park, J. B.; Graciani, J.; Evans, J.; Stacchiola, D.; Senanayake, S. D.; Barrio, L.; Rodriguez, J. A. "Gold, Copper, and Platinum Nanoparticles Dispersed on CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (110) Surfaces: High Water-Gas Shift Activity and the Nature of the Mixed-Metal Oxide at the Nanometer Level". *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 132(1), 356-363.
6. Rathmell, A. R.; Bergin, S. M.; Hua, Y. L.; Li, Z. Y.; Wiley, B. J. "The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films". *Advanced Materials*, **2010**, 22(32), 3558-3563.
7. Fievet, F.; Fievet-Vincent, F.; Lagier, J. P.; Dumont, B.; Figlarz, M. (1993). "Controlled nucleation and growth of micrometre-size copper particles prepared by the polyol process". *Journal of Materials Chemistry*, **1993**, 3(6), 627-632
8. Yin, M.; Wu, C. K.; Lou, Y.; Burda, C.; Koberstein, J. T.; Zhu, Y.; O'Brien, S. "Copper oxide nanocrystals". *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127(26), 9506-9511.
9. Son, S. U.; Park, I. K.; Park, J.; Hyeon, T. "Synthesis of Cu<sub>2</sub>O coated Cu nanoparticles and their successful applications to Ullmann-type amination coupling reactions of aryl chlorides". *Chemical communications*, **2004**, 7, 778-779.
10. Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. "Formation of PVP-protected metal nanoparticles in DMF". *Langmuir*, **2002**, 18(7), 2888-2894".
11. Dhas, N. A.; Raj, C. P.; Gedanken, A. "Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles". *Chemistry of materials*, **1998**, 10(5), 1446-1452.

12. Hung, L. I.; Tsung, C. K.; Huang, W.; Yang, P. "Room-Temperature Formation of Hollow Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles". *Advanced Materials*, **2010**, 22(17), 1910-1914.
13. Black, C. T.; Murray, C. B.; Sandstrom, R. L.; Sun, S. "Spin-dependent tunneling in self-assembled cobalt-nanocrystal superlattices". *Science*, **2000**, 290(5494), 1131-1134.
14. Beaumont, S. K. "Recent developments in the application of nanomaterials to understanding molecular level processes in cobalt catalysed Fischer–Tropsch synthesis". *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, 16(11), 5034-5043.
15. Puntès, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. "Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt". *Science*, **2001**, 291(5511), 2115-2117.
16. Murray, C. B.; Sun, S.; Doyle, H.; Betley, T. "Monodisperse 3d Transition-Metal (Co, Ni, Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices". *MRS Bulletin*, **2001**, 26(12), 985-991.
17. Chen, J. P.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J.; Hadjipanayis, G. C. "Magnetic properties of nanophase cobalt particles synthesized in inversed micelles". *Journal of Applied Physics*, **1994**, 76(10), 6316-6318.
18. Pileni, M. P. "Nanosized particles made in colloidal assemblies". *Langmuir*, **1997**, 13(13), 3266-3276.
19. Hyeon, T. "Chemical synthesis of magnetic nanoparticles". *Chemical Communications*, **2003**, (8), 927-934.
20. Puntès, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P. "Synthesis of hcp-Co nanodisks". *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124(43), 12874-12880.
21. Green, M. "Organometallic based strategies for metal nanocrystal synthesis". *Chemical communications*, **2005**, 24, 3002-3011.
22. Iablokov, V.; Beaumont, S. K.; Alayoglu, S.; Pushkarev, V. V.; Specht, C.; Gao, J.; Somorjai, G. A. "Size-controlled model Co nanoparticle catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: synthesis, characterization, and catalytic reactions". *Nano letters*, **2012**, 12(6), 3091-3096.
23. Timonen, J. V.; Seppälä, E. T.; Ikkala, O.; Ras, R. H. "From Hot-Injection Synthesis to Heating-Up Synthesis of Cobalt Nanoparticles: Observation of Kinetically Controllable Nucleation". *Angewandte Chemie*, **2011**, 123(9), 2128-2132.
24. Tuxen, A.; Carencó, S.; Chintapalli, M.; Chuang, C. H.; Escudero, C.; Pach, E.; Salmeron, M. "Size-dependent dissociation of carbon monoxide on cobalt nanoparticles". *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135(6), 2273-2278.

25. ASM Handbook; Alloy Phase Diagrams. ASM International: OH **1992**; Vol. 3.
26. Ahmed, J.; Ganguly, A.; Saha, S.; Gupta, G.; Trinh, P.; Mugweru, A. M.; Ganguli, A. K. "Enhanced Electrocatalytic Activity of Copper–Cobalt Nanostructures". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*(30), 14526-14533.
27. Li, G.; Wang, Q.; Li, D.; Lü, X.; He, J. "Structure evolution during the cooling and coalesced cooling processes of Cu–Co bimetallic clusters". *Physics Letters A*, **2008**, *372*(45), 6764-6769.
28. Dinega, D. P., Bawendi, M. G. "A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt". *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, *38*(12), 1788-1791.
29. Xia, X.; Wang, Y.; Ruditskiy, A.; Xia, Y. "25th Anniversary Article: Galvanic Replacement: A Simple and Versatile Route to Hollow Nanostructures with Tunable and Well-Controlled Properties". *Advanced Materials*, **2013**, *25*(44), 6313-6333.
30. Zhang, H.; Jin, M.; Liu, H.; Wang, J.; Kim, M. J.; Yang, D.; Xie, Z.; Liu, J.; Xia, Y. "Facile synthesis of Pd–Pt alloy nanocages and their enhanced performance for preferential oxidation of CO in excess hydrogen". *ACS nano*, **2011**, *5*, 10, 8212-8222.
31. de la Peña O'Shea, V. A.; Homs, N.; Pereira, E. B.; Nafria, R.; Ramírez de la Piscina, P. "X-ray diffraction study of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> activation under ethanol steam-reforming". *Catalysis Today*, **2007**, *126*(1), 148-152.
32. Potoczna-Petru, D.; Kepinski, L. "Reduction study of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> model catalyst by electron microscopy". *Catalysis Letters*, **2001**, *73*, 1, 41-46.
33. Smith, M. L.; Campos, A.; Spivey, J. J. "Reduction Processes in Cu/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub>, and CuCo/SiO<sub>2</sub> Catalysts" *Catalysis Today*, **2012**, *182*, 60– 66.
34. Fierro, G.; Jacono, M. L.; Inversi, M.; Dragone, R.; Porta, P. "TPR and XPS study of cobalt–copper mixed oxide catalysts: evidence of a strong Co–Cu interaction". *Topics in Catalysis*, **2000**, *10*(1-2), 39-48.
35. Deng, S.; Chu, W.; Xu, H.; Shi, L.; Huang, L. "Effects of impregnation sequence on the microstructure and performances of Cu-Co based catalysts for the synthesis of higher alcohols". *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2008**, *17*(4), 369-373.
36. Chaumette, P.; Courty, P.; Kiennemann, A.; Kieffer, R.; Boujana, S.; Martin, G. A.; Mirodatos, C." Evolution of alcohol synthesis catalysts under syngas". *Industrial & engineering chemistry research*, **1994**, *33*(6), 1460-1467.
37. Yin, Y.; Rioux, R. M.; Erdonmez, C. K.; Hughes, S.; Somorjai, G. A.; Alivisatos, A. P. "Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect". *Science*, **2004**, *304*(5671), 711-714.

38. Yin, Y.; Erdonmez, C. K.; Cabot, A.; Hughes, S.; Alivisatos, A. P. "Colloidal synthesis of hollow cobalt sulfide nanocrystals". *Advanced Functional Materials*, **2006**, *16*(11), 1389-1399.
39. Alayoglu, S.; Beaumont, S. K.; Melaet, G.; Lindeman, A. E.; Musselwhite, N.; Brooks, C. J.; Somorjai, G. A. "Surface Composition Changes of Redox Stabilized Bimetallic CoCu Nanoparticles Supported on Silica under H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Atmospheres and During Reaction between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>: In Situ X-ray Spectroscopic Characterization". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, *117*(42), 21803-21809.
40. Evans, J. W.; Wainwright, M. S.; Bridgewater, A. J.; Young, D. J. "On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide". *Applied Catalysis*, **1983**, *7*(1), 75-83.
41. Robinson, W. R. A. M.; Mol, J. C. "Characterization and catalytic activity of copper/alumina methanol synthesis catalysts". *Applied catalysis*, **1988**, *44*, 165-177.
42. Mahdavi, V.; Peyrovi, M. H. "Synthesis of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohols over copper/cobalt catalysts: Investigation of the influence of preparative procedures on the activity and selectivity of Cu-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst". *Catalysis Communications*, **2006**, *7*(8), 542-549.
43. Chen, C. S.; Wu, J. H.; Lai, T. W. "Carbon dioxide hydrogenation on Cu nanoparticles". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, *114*(35), 15021-15028.
44. Waugh, K. C. "Methanol synthesis". *Catalysis Today*, **1992**, *15*(1), 51-75.
45. Vollmer, S.; Witte, G.; Wöll, C. "Determination of Site Specific Adsorption Energies of CO on Copper". *Catalysis Letters*, **2001**, *77*, 97-101.
46. Liao, K.; Fiorin, V.; Gunn, D. S. D.; Jenkins, S. J.; King, D. A. "Single-Crystal Adsorption Calorimetry and Density Functional Theory of CO Chemisorption on fcc Co{110}". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4059-4065.
47. Smith, M. L.; Kumar, N.; Spivey, J. J. "CO adsorption behavior of Cu/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub>, and CuCo/SiO<sub>2</sub> catalysts studied by in situ DRIFTS". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*(14), 7931-7939.
48. Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide". *Chemical Society Reviews*, **2011**, *40*(7), 3703-3727.
49. Spivey, J. J.; Egbeki, A. "Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas". *Chemical Society Reviews*, **2007**, *36*(9), 1514-1528.
50. Gupta, M.; Smith, M. L.; Spivey, J. J. "Heterogeneous catalytic conversion of dry syngas to ethanol and higher alcohols on Cu-based catalysts". *ACS Catalysis*, **2011**, *1*(6), 641-656.

51. Toyir, J.; de la Piscina, P. R.; Fierro, J. L. G.; Homs, N. "Highly effective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter". *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 29(3), 207-215.
52. Słoczyński, J.; Grabowski, R.; Kozłowska, A.; Olszewski, P.; Stoch, J.; Skrzypek, J.; Lachowska, M. "Catalytic activity of the M/(3ZnO·ZrO<sub>2</sub>) system (M= Cu, Ag, Au) in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol". *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 278(1), 11-23.
53. Visconti, C. G.; Lietti, L.; Tronconi, E.; Forzatti, P.; Zennaro, R.; Finocchio, E. "Fischer–Tropsch synthesis on a CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with CO<sub>2</sub> containing syngas." *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 355(1), 61-68.
54. Everson, R. C.; Mulder, H. "Fischer-Tropsch Reaction Studies with Supported Ruthenium Catalysts. III. The Production of Alkenes and High Molecular Weight Hydrocarbons in a Fixed Bed Reactor". *Journal of Catalysis*, **1993**, 143(1), 166-174.
55. Puskas, I.; Hurlbut, R. S. "Comments about the causes of deviations from the Anderson–Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products". *Catalysis today*, **2003**, 84(1), 99-10.
56. Iglesia, E.; Reyes, S. C.; Madon, R. J. "Transport-enhanced  $\alpha$ -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis". *Journal of catalysis*, **1991**, 129(1), 238-256.
57. Kiennemann, A.; Idriss, H.; Kieffer, R.; Chaumette, P.; Durand, D. "Study of the mechanism of higher alcohol synthesis on copper-zinc oxide-aluminum oxide catalysts by catalytic tests, probe molecules, and temperature programmed desorption studies". *Industrial & engineering chemistry research*, **1991**, 30(6), 1130-1138.
58. Courty, P.; Durand, D.; Freund, E.; Sugier, A. "C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohols from synthesis gas on copper-cobalt catalysts". *Journal of molecular catalysis*, **1982**, 17(2), 241-254.
59. Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. "Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels". *Chemical Reviews*, **2007**, 107(5), 1692-1744.
60. Beaumont, S. K. "Recent developments in the application of nanomaterials to understanding molecular level processes in cobalt catalysed Fischer–Tropsch synthesis". *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, 16, 5034-5043.
61. Klier, K. "Methanol synthesis". *Advances in Catalysis*, **1982**, 31, 243-313.
62. Natesakhawat, S.; Lekse, J. W.; Baltrus, J. P.; Ohodnicki Jr, P. R.; Howard, B. H.; Deng, X.; Matranga, C. "Active sites and structure–activity relationships of copper-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol". *ACS Catalysis*, **2012**, 2(8), 1667-1676.



63. Dalmon, J. A.; Chaumette, P.; Mirodatos, C. "Higher alcohols synthesis on cobalt based model catalysts". *Catalysis Today*, **1992**, 15, 101– 127.
64. Chaumette, P.; Courty, P.; Kiennemann, A.; Kieffer, R.; Boujana, S.; Martin, G. A.; Dalmon, J. A.; Meriaudeau, P.; Mirodatos, C.; Holhein, B. "Evolution of Alcohol Synthesis Catalysts under Syngas". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1994**, 33, 1460– 1467.
65. Mouaddib, N.; Perrichon, V.; Martin, G. A. "Characterization of copper-cobalt catalysts for alcohol synthesis from syngas". *Applied Catalysis A: General*. **1994**, 118, 63– 72.
66. Bailliard-Letournel, R. M.; Cobo, A. J. G.; Mirodatos, C.; Primet, M.; Dalmon, J. A. "About the nature of the Co-Cu interaction in Co-based catalysts for higher alcohols synthesis". *Catalysis Letters*, **1989**, 2, 149– 156.
67. Weatherbee, G. D.; Bartholomew, C. H. "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru". *Journal of Catalysis*, **1984**, 87(2), 352-362.
68. Liu, G.; Niu, T.; Pan, D.; Liu, F.; Liu, Y. "Preparation of bimetal Cu–Co nanoparticles supported on meso–macroporous SiO<sub>2</sub> and their application to higher alcohols synthesis from syngas". *Applied Catalysis A General*, **2014**, 483, 10-18.
69. Lahtinen, J.; Anraku, T.; Somorjai, G. A. "C, CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation on cobalt foil model catalysts: evidence for the need of CoO reduction". *Catalysis letters*, **1994**, 25(3-4), 241-255.
70. Viscido, L.; Voß, M.; Borgmann, D.; Heras, J. M. "The behavior of vapor deposited Co layers on MoO<sub>3</sub> surfaces at 90 and 300 K". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 167(1), 199-206.
71. Sandoval, M. J.; Bell, A. T. "Temperature-Programmed Desorption Studies of the Interactions of H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub> with Cu/SiO<sub>2</sub>". *Journal of Catalysis*, **1993**, 144, 227– 237.
72. Chinchén, G. C.; Waugh, K. C.; Whan, D. A. "The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts". *Applied Catalysis*, **1986**, 25(1), 101-107.
73. Robbins, J. L.; Iglesia, E.; Kelkar, C. P.; DeRites, B. "Methanol synthesis over Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts". *Catalysis letters*, **1991**, 10(1-2), 1-10.
74. Baltes, C.; Vukojević, S.; Schüth, F. "Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis". *Journal of Catalysis*, **2008**, 258(2), 334-344.

75. Toyir, J.; Ramírez de la Piscina, P.; Fierro, J. L. G.; Homs, N. "Catalytic performance for CO<sub>2</sub> conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors". *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 34(4), 255-266.
76. Clancy, P.; Breen, J. P.; Ross, J. R. "The preparation and properties of coprecipitated Cu–Zr–Y and Cu–Zr–La catalysts used for the steam reforming of methanol". *Catalysis Today*, **2007**, 127(1), 291-294.
77. Fujitani, T.; Nakamura, I.; Uchijima, T.; Nakamura, J. "The kinetics and mechanism of methanol synthesis by hydrogenation of CO<sub>2</sub> over a Zn-deposited Cu (111) surface". *Surface science*, **1997**, 383(2), 285-298.
78. Waugh, K. C. "Methanol synthesis". *Catalysis Today*, **1992**, 15(1), 51-75.
79. Cao, R.; Pan, W. X.; Griffin, G. L. "Direct synthesis of higher alcohols using bimetallic copper/cobalt catalysts". *Langmuir*, **1988**, 4(5), 1108-1112.
80. Nguyen, T.-T.; Zahedi-Niaki, M. H.; Alamdari, H.; Kaliaguine, S. "Co-Cu Metal Alloys from LaCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Perovskites as Catalysts for Higher Alcohol Synthesis from Syngas". *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **2007**, 5(1), 1542-6580.
81. Dong, X.; Liang, X.-L.; Li, H.-Y. "Carbon nanotube-promoted Co–Cu catalyst for highly efficient synthesis of higher alcohols from syngas". *Chemical communications*, **2005**, 40, 5094-5096.
82. Dong, X.; Liang, X.-L.; Li, H.-Y.; Lin, G.D.; Zhang, P.; Zhang, H.-B. "Preparation and characterization of carbon nanotube-promoted Co–Cu catalyst for higher alcohol synthesis from syngas". *Catalysis Today*, **2009**, 147(2), 158-165.
83. Subramanian, N. D.; Balaji, G.; Kumar, C. S. S. R.; Spivey, J. J. "Development of cobalt–copper nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from syngas". *Catalysis Today*, **2009**, 147(2), 100-106.
84. NILEKAR, A. U.; Alayoglu, S.; Eichhorn, B.; Mavrikakis, M. "Preferential CO oxidation in hydrogen: reactivity of core– shell nanoparticles". *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132(21), 7418-7428.
85. Carencó, S.; Tuxen, A.; Chintapali, M.; Pach, E.; Escudero, C.; Ewers, T. D.; Jiang, P.; Borondics, F.; Thornton, G.; Alivastos, A. P.; Bluhm, H.; Guo, J.; Salmeron, M. "Dealloying of cobalt from CuCo nanoparticles under syngas exposure". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 117(12), 6259-6266.
86. Xiang, Y.; Barbosa, R.; Kruse, N. "Higher Alcohols through CO Hydrogenation over CoCu Catalysts: Influence of Precursor Activation". *ACS Catalysis*, **2014**, 4, 2792–2800.

87. McIntyre, N. S.; Cook, M. G. "X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper". *Analytical Chemistry*, **1975**, *47*(13), 2208-2213.

## 5-Conclusions

---

D'acord amb els objectius establerts a l'inici d'aquest treball, durant aquesta tesi s'ha mostrat la capacitat i versatilitat que presenta la síntesi col·loïdal pel disseny de materials catalítics nanoestructurats, amb geometria, composició i propietats estructurals controlades. S'ha estudiat també la viabilitat de la incorporació d'aquestes nanopartícules col·loïdals en suports mesoporosos: l'encapsulament i la inclusió capil·lar. En particular s'ha desenvolupat un nou mètode d'encapsulament que permet controlar la mida de porus i que deixa accessible la superfície de les nanopartícules catalítiques. Aquests mètodes s'han mostrat adequats per a la incorporació de nanopartícules prèviament sintetitzades, donant lloc a una molt baixa sinterització, elevades dispersions i un increment de les interaccions metall-suport. Per últim l'estudi en reacció de nanocatalitzadors bimetàl·lics model amb una distribució de composicions ben controlada, ha permès demostrar el potencial de la síntesi col·loïdal alhora de correlacionar el comportament catalític amb l'estructura, composició i propietats del nanocatalitzador.



La importància de les coses petites en aquest treball em fa pensar en l'aportació de totes i cadascuna de les persones que m'han ajudat arribar fins aquí. Per això no voldria acabar aquesta tesi sense agrair a tots aquells que m'heu acompanyat i recolzat en aquesta etapa.

En primer lloc a l'Andreu, *el jefe*, per donar-me la oportunitat de fer aquest doctorat i endinsar-me en el món de la nanociència. Per la seva mirada sempre crítica i atenta davant de tots dels meus raonaments esbojarrats. Al Narcís i la Pilar, per guiar-me i instruir-me en el camp de la catàlisi i, pel suport que m'han mostrat en el dia dia en tot aquest treball. A l'Urbano Díaz, per acollir-me durant uns mesos en el seu laboratori, experiència de la que guardo un molt bon record, tant personal com professional.

Als companys del laboratori, sense ells això no hagués estat possible! Entre tots hem aconseguit fer una bona pinya i un bon grup de treball.

Moltes gràcies als meus amics d'Olesa, d'Esparreguera i de la Universitat per totes les bones estones i perquè sempre es pot comptar amb vosaltres.

Als meus pares i germans, Marta, Amadeu, Laura i Albert, per ajudar-me i animar-me sempre, us estimo moltíssim.

Moltes gràcies a tu Jordi pel teu suport incondicional, perquè sempre estàs el meu costat, ajudant-me quan ho necessito i animant-me amb tot i per tot.

# Gràcies

