

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (ITQ)

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA (UPV) - CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**Control de la Selectividad en Reacciones de
Hidrogenación. Catalizadores Bimetálicos Basados en
Nanopartículas de Pt-Ru Soportadas en Grafeno
N-dopado**

Memoria presentada por

Cristina Morales Gómez

*Correspondiente al Trabajo Fin de Máster del
Máster Universitario en Química Sostenible*

Trabajo Dirigido por:

Director

Luis M. Martínez Prieto

Tutor Experimental

Christian Cerezo Navarrete

Valencia, 17 de Septiembre de 2018

ÍNDICE

1. OBJETIVOS	Pág. 1
2. INTRODUCCIÓN	Pág. 3
2.1 Importancia de la catálisis en la química sostenible	Pág. 3
2.2 Nanocatálisis	Pág. 5
2.3 Síntesis de nanopartículas	Pág. 7
2.4 Grafeno como soporte de MNPs	Pág. 9
2.5 Nanopartículas bimetálicas	Pág. 16
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	Pág. 20
3.1 Síntesis y caracterización	Pág. 20
3.2 Estudios Catalíticos	Pág. 34
4. CONCLUSIONES	Pág. 40
5. PARTE EXPERIMENTAL	Pág. 42
5.1 Métodos generales	Pág. 42
5.2 Síntesis de grafenos	Pág. 44
5.3 Síntesis de catalizadores	Pág. 45
5.4 Reacciones de hidrogenación	Pág. 56
6. ANEXOS	Pág. 49
7. BIBLIOGRAFÍA	Pág. 53

1. OBJETIVOS

Este proyecto tiene como finalidad el control de la actividad y la selectividad de sistemas catalíticos bimetálicos de rutenio y platino en reacciones de hidrogenación. Para ello se centrará en tres objetivos principales:

- 1) Síntesis de los sistemas catalíticos: para ello se formarán nanopartículas monometálicas y bimetálicas de rutenio y platino sobre óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (NH₂-rGO) siguiendo una aproximación organometálica. En concreto se sintetizarán dos sistemas monometálicos (Ru y Pt), y tres sistemas bimetálicos con diferentes proporciones (5:1, 1:1, 1:5); con el fin de beneficiarse de la alta actividad que caracteriza a los sistemas de rutenio, y la selectividad propia de los sistemas de platino en reacciones de hidrogenación, y así tener sistemas bimetálicos muy activos y selectivos.
- 2) Caracterización de los sistemas catalíticos: con el objetivo de investigar tanto la morfología, composición y superficie la de las nanopartículas soportadas, como la naturaleza del soporte grafénico.
- 3) Estudio de la actividad y selectividad de los cinco catalizadores sintetizados: para ello se usará la hidrogenación de la acetofenona como reacción modelo, ya que posee dos grupos funcionales potencialmente activos en reacciones de hidrogenación (cetona y anillo aromático). Además, se estudiará el efecto del soporte en el mecanismo de hidrogenación.

2. INTRODUCCIÓN

2.1) Importancia de la catálisis en la química sostenible.

La catálisis es una herramienta fundamental en la química sostenible, un área de la química que tiene como objetivo la reducción o eliminación de sustancias perjudiciales, tanto para el medio ambiente como para el ser humano, generadas durante la producción o aplicación de productos químicos. La ideología de la química sostenible es el desarrollo de nuevas reacciones químicas, así como de condiciones de reacción, donde se haga un uso eficiente de la energía y de las materias primas. Además, la química sostenible presta un especial interés a la selectividad y sencillez de los procesos químicos, con el fin de obtener los productos químicos con el máximo rendimiento, la mayor eficiencia energética y el empleo de recursos renovables.¹ De hecho, la química sostenible se rige mediante “los doce principios de la química sostenible” desarrollados por Paul Anastas y John Warner, que cubren conceptos como la eficiencia atómica, fuentes renovables o la catálisis (**Figura 1**).² Tal y como hemos mencionado, uno de los pilares de la química sostenible son los procesos catalíticos, los cuales permiten prescindir del uso de reactivos en cantidades estequiométricas, haciendo posible su uso en cantidades catalíticas. También favorecen la selectividad del proceso, lo cual permite reducir la cantidad de subproductos o residuos generados y, con ello, el uso de sustancias auxiliares para llevar a cabo un pos tratamiento. Además, permite reducir el tiempo y la energía de los procesos químicos. Por otro lado, hay que destacar la necesidad del diseño e implementación de tecnologías que permitan llevar a cabo los procesos de forma controlada. Este control permite prevenir la generación de residuos y contaminantes durante el proceso, y así evitar su posterior tratamiento. Las ventajas medioambientales, de seguridad y económicas de la química sostenible incentivan cada día más la incorporación y el desarrollo de esta área de la química por parte de la industria.³

¹ P. T. Anastas, J. C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, 1998.

² a) P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson. *Catalysis as a foundational pillar of Green chemistry, Appl. Catal.*, **2001**, 221, 3 b) A. Ivankovic, A. Dronjic, A. M. Bevanda, S. Talic. Review of 12 principles of Green chemistry in practice. *Int. J. Sust. Green Energ.*, **2017**, 6, 39.

³ T. U. Onuegbu, A. S. Ogbuagbu, M. O. Ekeoma. The role of catalysis in Green chemistry of chemicals for sustainable future. *J. Basic Phys. Res.*, **2011**, 2, 86.



Figura 1. Doce principios de la química sostenible.

En concreto, la catálisis es el proceso que aumenta la velocidad de una reacción mediante la disminución de la energía de activación a través del uso de un catalizador. Ésta se puede dividir en dos tipos: homogénea y heterogénea. Una de las propiedades más atractivas de la catálisis homogénea es que todos los sitios activos del catalizador son idénticos y accesibles al sustrato, ya que tanto los reactivos como el catalizador se encuentran en la misma fase. Además, permite llevar a cabo los procesos a temperaturas bajas, con el consecuente ahorro energético. Todo esto hace que los catalizadores que operan en condiciones homogéneas presenten selectividades muy altas y buenos rendimientos hacia los productos deseados. Los catalizadores homogéneos son utilizados en una gran variedad de aplicaciones industriales, pero la complejidad de los procesos de separación del catalizador de los productos finales y su limitada estabilidad suponen una limitación económica y medioambiental para este tipo de catálisis.⁴ Estos problemas de estabilidad y separación se suelen evitar con el uso de catalizadores heterogéneos, ya que son mucho más estables y hacen más fácil su separación y reciclaje. El problema del uso de este tipo de catalizadores es que normalmente se requieren altas temperaturas, lo cual reduce la selectividad del proceso y la vida media del catalizador.⁵

⁴ a) P. W. N. M. van Leeuwen. Homogenous catalysis; Kluwer, 2004. b) B. Cornils, W. A. Herrmann. Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view. *J. Catal.*, **2003**, 216, 23.

⁵ A. Wang, X. Li, R. Prins. Introduction to Heterogenous Catalysis; Advanced Textbooks in Chemistry, 2016.

2.2) Nanocatálisis

Los materiales nanoestructurados surgen como un candidato de gran potencial para procesos catalíticos. De hecho, el uso de nanopartículas metálicas (MNPs de *Metal Nanoparticles*) en catálisis ha experimentado un gran crecimiento durante los últimos años. Este boom se debe a las numerosas ventajas de las MNPs en catálisis, ya que combinan las ventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos.⁶ Al igual que los catalizadores heterogéneos, las MNPs presentan una gran estabilidad en condiciones severas de reacción (altas temperaturas y presiones), y pueden ser recuperadas fácilmente del medio de reacción, es decir, son normalmente reciclables. Además, debido al pequeño tamaño de estas partículas (entre 1 y 100 nm), éstas presentan una gran área superficial (gran relación superficie/volumen), lo que significa un gran número de centros activos, lo que favorece el contacto entre catalizador y sustrato y las mimetiza con los catalizadores homogéneos. Sin embargo, una característica de las MNPs es su insolubilidad en la mayoría de disolventes, por lo que hay que hablar en términos de dispersión y no de solubilidad. Por último, es posible modificar su actividad y selectividad mediante cambios en sus propiedades químicas o físicas, como son su tamaño, composición, morfología o la presencia de ligandos en su superficie. Aunque, se debe tener en cuenta que el control de estas propiedades todavía supone un gran reto científico.⁷

Las MNPs en suspensión presentan una gran inestabilidad térmica debido a su reducido tamaño y alta área superficial, mostrando una mayor tendencia a la aglomeración (sinterización) entre las nanopartículas, provocando la desactivación y pérdida de actividad del catalizador. Una forma de aumentar la estabilidad de las MNPs es mediante el uso de soportes, lo que mitiga la sinterización. La inmovilización de las nanopartículas en soportes disminuye la agregación de las mismas y favorece el crecimiento homogéneo, así como su dispersión. Por ello, las MNPs soportadas presentan una mayor selectividad, conversión y rendimiento que los típicos catalizadores heterogéneos, pero con la ventaja de la fácil recuperación del catalizador después de la catálisis, haciendo posible su reciclaje. De esta manera, se podría decir

⁶ a) L. Liu, A. Corma. Metal catalysts for heterogenous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, 4981. b) M. Boronat, A. Leyva-Pérez, A. Corma. Theoretical and experimental insights into the origin of the catalytic activity of subnanometric gold clusters: attempts to predict reactivity with clusters and nanoparticles of gold. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 834.

⁷ a) A. Roucoux, J. Schulz and H. Patin. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3757; (b) D. Astruc. *Nanoparticles and Catalysis*; Wiley-VCH:Weinheim, 2008. (c) P. Serp, K. Philippot. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Wiley-VCH:Weinheim, 2013.

que el uso de nanopartículas soportadas permite aumentar la sostenibilidad del proceso con respecto al uso de nanopartículas no soportadas.⁸

Las MNPs (soportadas o no-soportadas) son capaces de catalizar diferentes tipos de reacción como, por ejemplo:

- **Reacciones de oxidación selectivas.** En este caso, las MNPs suponen una alternativa sostenible frente a la alta toxicidad que presentan los oxidantes químicos convencionalmente utilizados en este tipo de reacciones, como puede ser el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). Un claro ejemplo de esto son las reacciones de oxidación selectiva catalizadas por MNPs para la obtención de compuestos químicos de alto valor añadido a partir de la biomasa.⁹
- **Reacciones de *cross-coupling* (reacción de Suzuki o Heck).** Son de gran importancia, sobre todo, en la obtención de compuestos de gran interés biológico o farmacéutico. En este caso, las MNPs permiten llevar a cabo la reacción en condiciones suaves, tiempos cortos de reacción y con altos rendimientos hacia el compuesto deseado.¹⁰
- **Activación de enlaces C-H.** La activación y posterior funcionalización de enlaces C-H ha causado un gran interés en la comunidad científica debido a su eficiencia atómica y capacidad de funcionalizar moléculas poco reactivas. Un claro ejemplo de esto sería la deuteración enantioespecífica mediante activación del enlace C-H de moléculas con interés biológico con NPs de rutenio.¹¹
- **Reacciones fotocatalíticas y electroquímicas.** Entre las aplicaciones más llamativas de MNPs en este tipo de reacciones cabe destacar la capacidad de obtención de hidrogeno molecular a partir del agua.¹²

⁸ S. Navalón, A. Dhakshinmoorthy, M. Alvaro, H. Garcia. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordin. Chem. Rev.*, **2016**, *312*, 99.

⁹ S. E. Davis, M. S. Ide, R. J. Davis. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. *Green Chem.*, **2013**, *15*, 17.

¹⁰ a) P. K. Mandal, D. K. Chand. Palladium nanoparticles catalyzed Suzuki cross-coupling reactions in ambient conditions. *Catal. Commun.*, **2013**, *31*, 16.

¹¹ C. Taglang, L. M. Martínez-Prieto, I. Del Rosal, L. Maron, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, S. Perato, A. San Lone, C. Puente *et al.*, Enantiospecific C-H activation using ruthenium nanocatalyst. *Angew. Chem.* **2015**, *54*, 1074.

¹² a) M. Feliz, M. Puche, P. Atienzar, P. Concepción, S. Cordier, Y. Molard. In situ generation of active molybdenum octahedral clusters for photocatalytic hydrogen production from water. *ChemSusChem*, **2016**, *9*, 1963. b) E. J. Popczun, C. G. Read, C. W. Roske, N. S. Lewis, R. E. Schaak. Highly active

- **Reacciones de hidrogenación con H₂.** Nos permite llevar a cabo reacciones de hidrogenación sin hacer uso de los reductores convencionales, como el borohidruro de sodio (NaBH₄) o el hidruro de litio aluminio (LiAlH₄), cuyo manejo es altamente peligroso y genera subproductos no deseados y contaminantes. La posibilidad de modificar grupos funcionales mediante reacciones de hidrogenación (usando H₂ como fuente de hidrógeno), nos permite revalorizar compuestos de desecho de una forma mucho más respetuosa con el medio ambiente.¹³ Un reciente ejemplo de todo esto es la hidrogenación de ácidos grasos mediante el uso nanopartículas de rutenio (Ru NPs), obteniéndose alcoholes de cadena larga que son compuestos de un gran interés comercial (detergentes y cosméticos).¹⁴

2.3) Síntesis de nanopartículas.

Se han desarrollado una gran variedad de métodos para la síntesis de nanopartículas.¹⁵ Básicamente existen dos rutas sintéticas principales, la aproximación “*bottom-up*” (reducción química, micro-emulsión, método coloidal, etc.) donde las MNPs se forman mediante la coalescencia de átomos, y la aproximación “*top-down*” (ablación laser, deposición catódica, método de molienda, etc.) donde un material es reducido hasta un tamaño nanométrico (**Figura 2**).

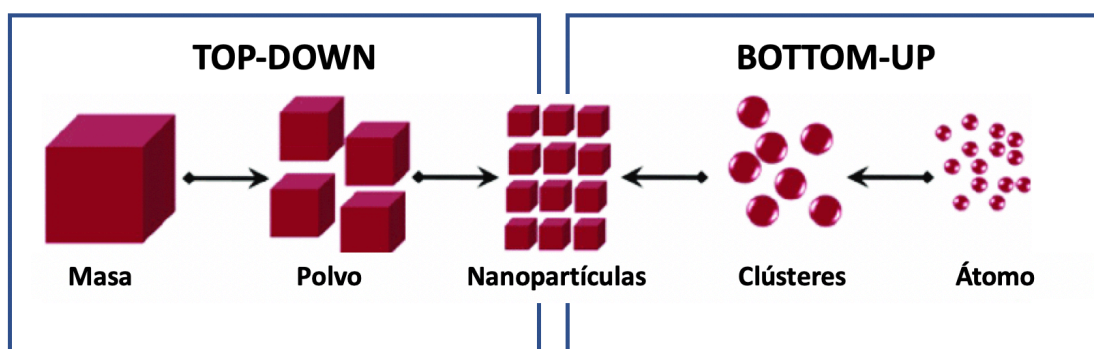


Figura 2. Esquema síntesis de MNPs mediante el método “top-down” y “bottom-up”.

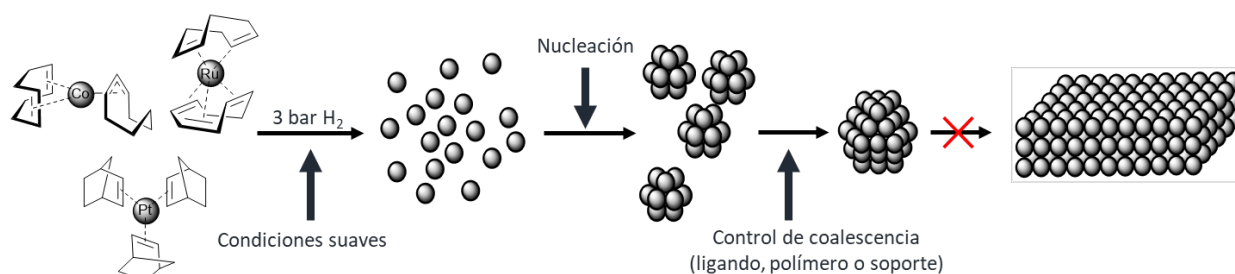
electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles. *Angew. Chem.* **2014**, *53*, 5427.

¹³ a) L. M. Martínez-Prieto, A. Ferry, L. Rakers, C. Richer, P. Lecante, K. Philippot, B. Chaudret, F. Glorius. Long-chain NHC-stabilized RuNPs as versatile catalysis for one-pot oxidation/hydrogenation reactions. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 4768. b) J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira. Transition-Metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recyclable catalysis for biphasic hydrogenation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228. c) V. Pareek

¹⁴ L. M. Martinez-Prieto, M. Pucho, C. Cerezo-Navarrete, B. Chaudret. Uniform Ru nanoparticles on N-doped graphene for selective hydrogenation of fatty acids to alcohols. *J. Catal.*, **2019**, *377*, 429.

¹⁵ a) H. Duan, D. Wang, Y. Li, Green chemistry for nanoparticle synthesis, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 5778. b) N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 7610.

En cualquier caso, la mayoría de MNPs con fines catalíticos son sintetizadas por reducción química de una sal metálica o por la descomposición controlada de un complejo organometálico (aproximación organometálica), en presencia de un estabilizador, el cual es fundamental para controlar el tamaño, estabilidad y morfología de las nanopartículas. La síntesis de MNPs mediante la aproximación organometálica se basa en la descomposición de precursores organometálicos en presencia de un gas reductor (H_2 ; CO) (**Esquema 1**). Además tiene como ventaja que la descomposición del precursor organometálico se da en condiciones muy suaves, lo que permite un mayor control de la formación de las MNPs y produce nano partículas con la superficie limpia, libre de posibles contaminantes provenientes de la sal metálica o el agente reductor.¹⁶ En este tipo de síntesis es fundamental la elección del estabilizador, que puede ser un ligando, un polímero o un soporte, ya que es esencial para controlar el crecimiento y la estabilidad de la nanopartícula, evitando que los átomos se aglomeren. Este último efecto es conocido como “*Ostwald Ripening*” (maduración de Ostwald), que explica que la inestabilidad dependiente del tamaño provoca con el tiempo la transferencia de átomos desde partículas más pequeñas y menos estables a las más grandes.¹⁷ En los últimos años, se ha desarrollado el uso de ligandos coordinantes como estabilizadores (tioles, aminas, fosfinas, NHCs, etc.) debido a su gran capacidad de coordinación a la superficie de las nanopartículas y de generar un impedimento estérico alrededor de la misma.¹⁸



Esquema 1. Formación de MNPs mediante la aproximación organometálica usando ligandos, polímeros o soportes como estabilizadores.

¹⁶ C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Collière, K. Fajerweg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica, K. Philippot. Organometallic approach for the synthesis of nanostructures. *NJC*, **2013**, *37*, 3374.

¹⁷ S. Gentry, S. Kendra, M. Bezpalko. Ostwald Ripening in Metallic Nanoparticles: Stochastic Kinetics. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 12736.

¹⁸ L.M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, Organometallic Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Surface Chemistry, and Insights into Ligand Coordination, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 376-384.

En resumen, la aproximación organometálica presenta una serie de ventajas respecto al resto de métodos de síntesis de nanopartículas metálicas, que podríamos resumir en:

- Los precursores organometálicos en un ambiente reductor (H_2 o CO) se descomponen rápidamente, por lo que se lleva a cabo una síntesis controlada en condiciones suaves.
- Permite la formación de nanopartículas de pequeño tamaño, uniformes y bien dispersas. Esto es debido a que se favorece la etapa de nucleación a la de crecimiento.
- Se obtienen MNPs con la superficie limpia. Los productos secundarios generados mediante la aproximación organometálica son en la mayoría de las ocasiones moléculas gaseosas fácilmente eliminables (p. ej. ciclooctano en la reducción del $[Ru(COD)(COT)]$), al contrario que la reducción química que generan iones que pueden contaminar la superficie de la MNP.

2.4) Grafeno como soporte de MNPs.

La mayoría de catalizadores industriales consisten en metales nobles depositados sobre un soporte de poco valor, pero de gran área superficial, cuya función fundamental es la de mantener la fase catalíticamente activa en un estado de alta dispersión. Una gran dispersión hace que la mayor parte del metal sea accesible a los reactivos, permitiendo así una mayor actividad catalítica. Además, la interacción del soporte con la fase activa puede afectar a la reactividad del metal, o incluso interaccionar de manera directa con los sustratos. Por otro lado, el uso de soportes facilita la disipación del calor de reacción, retarda la sinterización de la fase activa y hace que el catalizador resultante sea menos susceptible al envenenamiento.¹⁹ La selección del soporte se rige, generalmente, por factores como: su estabilidad bajo las condiciones de reacción, sus propiedades mecánicas y físicas, el área superficial, porosidad o su naturaleza química. Dentro de la gran variedad de posibles soportes, hay tres tipos de materiales que combinan estas características de manera óptima: la alúmina (Al_2O_3), la sílica (SiO_2) y el carbón (C).¹⁹

Los soportes carbonosos son, generalmente, los preferidos para la adsorción de metales activos debido a su disponibilidad, alta área superficial y la posibilidad de funcionalización de su superficie (mediante la introducción o la eliminación de grupos funcionales). Entre estos soportes carbonosos, el carbón activo o los polímeros

¹⁹ F. Rodríguez-Reinoso. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, **1998**, 36, 159.

orgánicos son los más comúnmente utilizados. Sin embargo, el perfeccionamiento en los procesos de obtención de óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO) y otros derivados del grafeno (**Figura 3**), han convertido a los materiales grafénicos en unos soportes fácilmente disponibles con características muy interesantes. El GO contiene, aproximadamente, un 40% de oxígeno, mientras que el rGO contiene una cantidad menor, en torno al 10%. Entre los grupos oxigenados sobre el grafeno se encuentran ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e hidroxilos.²⁰

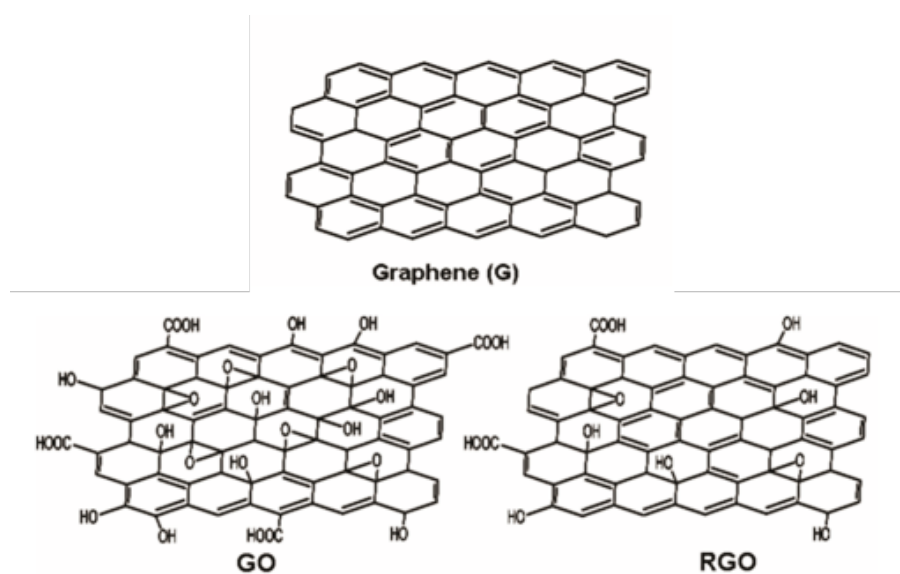


Figura 3. Grafeno (G), óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO).

El grafeno presenta propiedades únicas que no están presentes en los soportes sólidos clásicos. Esto se debe, entre otras cosas, a su peculiar morfología constituida por monocapas de átomos de carbono con hibridación sp^2 que conforman una red con topología hexagonal. De su estructura característica se obtienen propiedades únicas, lo que ha hecho que, desde su aislamiento en el 2004,²⁰ haya suscitado un gran interés generalizado. En concreto, el grafeno presenta una alta conductividad eléctrica y térmica, una gran fortaleza mecánica y una alta transmitancia óptica.²¹ Además, tiene una elevada área superficial (aproximadamente $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), mucho más alta que otros

²⁰ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric field in atomically thin carbon films. *Science*, **2004**, 306, 666.

²¹ a) S. Gosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau. Extremely high thermal conductivity of Graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectric circuits. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 151911. b) X. Zhang, Z. Sui, B. Xu, S. Yue, Y. Luo, W. Zhan, B. Liu. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 6494. c) A. Vakil, N. Engheta. Transformation optics using graphene. *Science*, **2011**, 332, 1291.

soportes basados en carbono u otros materiales inorgánicos. Su morfología bidimensional (2D) es responsable de su alta área superficial en la que casi toda la superficie del material está expuesta a los sustratos, o disponible para la interacción con las MNPs. El solapamiento entre los orbitales π del grafeno con los orbitales d de los átomos metálicos de las nanopartículas favorece la interacción nanopartícula-soporte en este tipo de sistemas (**Figura 4**). De hecho, esta fuerte interacción metal-grafeno es la responsable de la gran estabilidad que caracteriza a las nanopartículas soportadas en materiales grafénicos. Además, la interacción metal-soporte modifica la densidad electrónica de la nanopartícula, pudiendo influir en su actividad catalítica. Y también es capaz de modificar la densidad electrónica de los reactivos adsorbidos y/o los intermedios de reacción, características que hacen del grafeno un soporte único. Esta capacidad está presente en toda su superficie y se basa en la electro-donación o electro-atracción de los electrones del sustrato cuando estos se adsorben sobre el grafeno, lo que puede favorecer pasos elementales de la reacción.

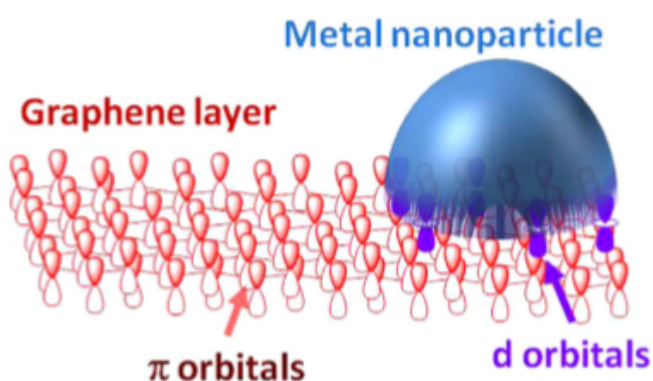


Figura 4. Interacción entre los orbitales π del grafeno con los orbitales d de los átomos metálicos de la nanopartícula. Figura reproducida de la ref. 22c

Por otro lado, el grafeno es un material de bajo coste y que permite funcionalizar su superficie, pudiéndose obtener una gran variedad de nanomateriales mixtos basados en grafeno.²² Estas magníficas propiedades que aporta el grafeno como soporte, ha provocado que, desde el 2004, el número de estudios de materiales de grafeno como soportes de metales nobles u óxidos de metal haya crecido exponencialmente (**Figura 5**). Por último, teniendo en cuenta que este tipo de soportes tiene sitios activos

²² a) D. A. C. Browson, D. K. Kampouris, C. E. Banks. An overview of Graphene in energy production and storage applications. *J. Power Sources*, **2011**, 196, 4873. b) R. K. Singh, R. Kumar, D. P. Singh. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Adv.*, **2016**, 6, 64993. c) S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 312, 99-148.

que pueden participar en el mecanismo de una reacción, el grafeno en ausencia de nanopartículas también presenta actividad catalítica en reacciones de oxidación, reducción y reacciones ácido-base, tal y como demuestra el gran número de estudios publicados.²³ Por ello, la presencia de sitios activos en el soporte grafénico puede influir en la cinética de reacciones catalizadas por las nanopartículas soportadas.

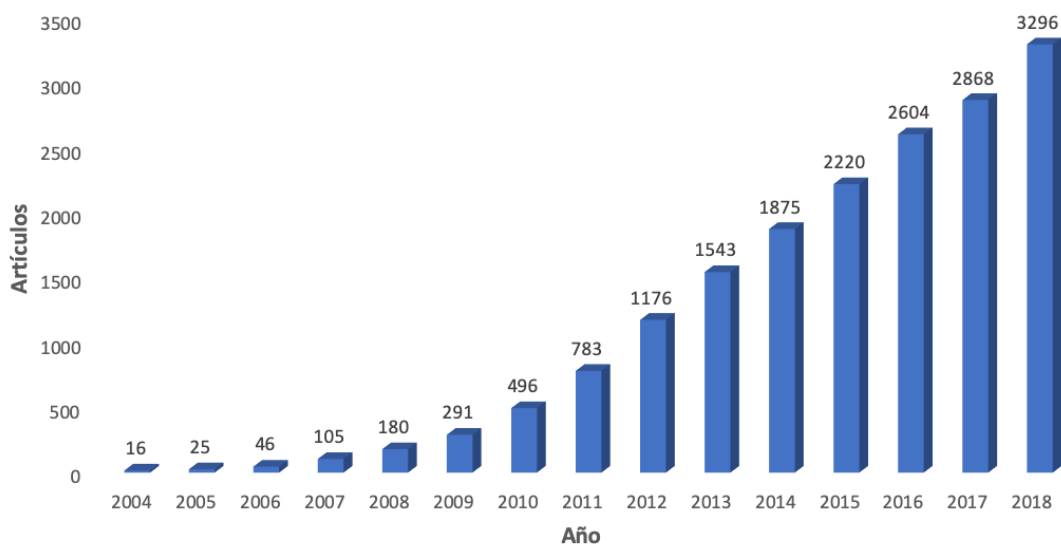


Figura 5. Crecimiento del número de publicaciones con la palabra “Grafeno” por año.

La presencia de defectos, elementos dopantes o grupos funcionales sobre el grafeno (como los grupos oxigenados presentes en el GO o en el rGO), suelen ser de gran ayuda para la interacción nanopartícula-grafeno. Sin embargo, el tipo de interacción depende, sobre todo, de las características del metal. La interacción con el grafeno puede ser de tres tipos: i) fisisorción, ii) quimisorción iónica o iii) quimisorción covalente. Por ejemplo, los metales de transición interactúan con el grafeno mediante fisisorción, cuya interacción es la más débil de las tres. En este sentido, se ha observado que los metales con orbitales d vacíos, como el Cr, Ti o el Fe, presentan una interacción más fuerte con el grafeno que para el caso de los metales con orbitales d llenos, como el Au. Por otra parte, los metales alcalinos son capaces de transferir un electrón al grafeno, dando lugar a una carga positiva sobre el metal y una carga negativa sobre el grafeno, lo que genera una interacción mediante quimisorción iónica. Por último, la quimisorción covalente va acompañada de la formación de un carburo metálico y la

²³a) D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 1233. b) S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 6179.

destrucción de la red grafénica o por la introducción del metal en la estructura reticular del grafeno como un átomo dopante.²⁰

2.4.1) Métodos de preparación del grafeno.

El grafeno puede ser preparado por una gran variedad de métodos. Los más comunes se pueden observar en la **Figura 6**, los cuales han sido evaluados en función de la calidad (G) y pureza (P) del grafeno que se obtiene, el coste (C) y el rendimiento (R) del proceso y la facilidad (F) de llevarlo a gran escala. El método de preparación del grafeno determina, en última estancia, las propiedades del producto final.²⁴

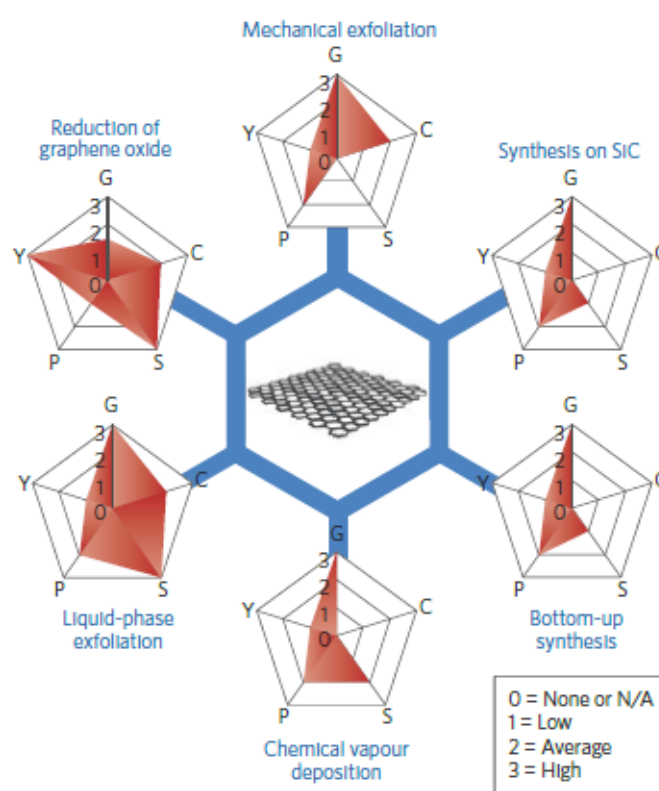


Figura 6. Métodos más comunes de producción del grafeno. Cada método ha sido evaluado en función de la calidad del grafeno (G), de la pureza (P), del coste (C) de la escalabilidad (S) y del rendimiento (Y) del proceso. Imagen extraída de la referencia 23.

Mediante exfoliación mecánica o síntesis sobre carburo de silicio (SiC), se obtiene grafeno de alta calidad. Sin embargo, la baja escalabilidad de este método restringiría al grafeno a un estrecho rango de aplicaciones. Así mismo, la preparación de grafeno

²⁴ R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati. The role of Graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.*, **2015**, 14, 271.

mediante deposición química de vapor (CVD de *Chemical Vapor Deposition*), a pesar de ser un método bien consolidado en la industria, no resulta del todo apropiado debido al alto coste y al bajo rendimiento del método, así como la moderada pureza del grafeno que se obtiene.

Por medio de la reducción del óxido de grafeno, se obtiene un grafeno de una calidad media-baja, debido a los defectos intrínsecos (deformaciones) y extrínsecos (presencia de grupos funcionales con átomos de oxígeno e hidrógeno) que se generan. Sin embargo, como se puede ver en la **Figura 6**, estos métodos presentan una alta escalabilidad, permitiendo la producción en masa del grafeno con un coste bastante reducido. Además, como se ha comentado en el apartado anterior, la presencia de defectos y grupos funcionales tienen un papel muy importante en las propiedades físicas y químicas de los grafenos. El método mediante reducción del óxido de grafeno se basa, en primer lugar, en la oxidación de grafito puro a óxido de grafito. Posteriormente, es necesario un paso de exfoliación, el cual se consigue por agitación o sonicación, obteniendo óxido de grafeno (GO), que por último se reduce para obtener óxido de grafeno reducido (rGO), por ejemplo, mediante un tratamiento térmico en atmósfera de N₂ (pirólisis). Normalmente, la oxidación de grafito a óxido de grafito se lleva a cabo mediante el método de Hummers, que consiste en oxidar el polvo de grafito con NaNO₂ y H₂SO₄ o KMnO₄, eliminándose el exceso de este último con H₂O₂.²⁵

La exfoliación en fase líquida del grafito consiste, en primer lugar, en la dispersión de éste en un disolvente para reducir las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las capas de grafeno. Después, se utiliza una fuerza motriz externa, como ondas de ultrasonido (de aproximadamente 20 kHz) o un campo eléctrico, para inducir la exfoliación del grafito en monocapas de grafeno. El bajo rendimiento de este proceso da lugar a una cantidad considerable de grafito no exfoliado que debe ser eliminado, sin embargo, su bajo coste y la facilidad de llevarlo a cabo a gran escala, lo hace apropiado para la producción en masa de grafeno.

2.4.2) Preparación de MNPs soportadas en grafeno.

El procedimiento habitual para soportar MNPs sobre grafeno se basa en la reducción de un precursor metálico en presencia del material grafénico previamente disperso en el disolvente adecuado, dando lugar de manera espontánea al auto ensamblado metal-soporte. Como agentes reductores se suelen utilizar borohidruro de

²⁵ a) W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339. b) J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon*, **2013**, *64*, 225.

sodio (NaBH_4), hidracina (N_2H_4) o formaldehído. La toxicidad de estos agentes reductores supone un riesgo para la salud, además de requerir cantidades superiores a las estequiométricas. Además, se obtienen cantidades residuales del agente reductor en el producto final, lo que impide el uso de dichos catalizadores en aplicaciones medioambientales o biológicas. Una alternativa sostenible al uso de agentes reductores es el uso de H_2 molecular. A pesar de resultar peligroso, debido a su inflamabilidad en casos en los que se requieren altas presiones, su uso tiene un menor impacto medioambiental y no tiene efectos residuales sobre el catalizador.²⁶

Recientemente se ha reportado el uso de la aproximación organometálica para la síntesis de NPs de rutenio en óxido de grafeno reducido (rGO) y óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno ($\text{NH}_2\text{-rGO}$). La descomposición de un complejo organometálico de alta energía ($\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$) en presencia de H_2 ha demostrado ser un método muy efectivo para obtener Ru NPs soportadas en grafeno.¹⁴ De hecho, se ha observado que la presencia de átomos de N en el rGO facilita la formación de las nanopartículas, obteniéndose RuNPs de un tamaño menor y con una distribución de tamaño más homogénea (**Figura 7**). Esto podría deberse al carácter electrón-dador del nitrógeno presente, que actúa como puntos de anclaje para las nanopartículas, estabilizándolas y dando predominancia a la fase de nucleación frente a la fase de crecimiento. Así mismo, también se ve favorecida una dispersión más uniforme de las nanopartículas sobre la superficie del soporte, presentando una menor tendencia a la agregación que para los casos en los que se utiliza rGO no N-dopado. Además, se ha observado que para la formación de MNPs a través de la aproximación organometálica es necesario que el óxido de grafeno esté reducido, ya que cuando se usa GO no se observa la formación de RuNPs. En definitiva, la presencia de átomos dopantes, como el N, en los materiales gráfenicos facilita la formación de MNPs de pequeño tamaño, monodispersas, y uniformemente distribuidas, tal y como se ha observado para **Ru@ $\text{NH}_2\text{-rGO}$** .¹⁴ De la misma forma, también se ha observado que la presencia de átomos de N en el soporte presenta ventajas catalíticas en números tipos de reacción.²⁷

²⁶ H. Duan, D. Wang, Y. Li. Green Chemistry for nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 5778.

²⁷ a) B. Xiong, Y. Zhou, Y. Zhao, J. Wang, X. Chen, R. O'Hayre, Z. Shao. The use of nitrogen-doped Graphene supporting Pt nanoparticles as a catalyst for methanol electrocatalytic oxidation. *Carbon*, **2013**, *52*, 181. b) J. Bai, Q. Zhu, Z. Lu, H. Dong, J. Yu, L. Dong. Nitrogen-doped Graphene as catalysts and catalyst supports for oxygen reduction in both acidic and alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2013**, *38*, 1413 c) C. Zhang, J. Sha, H. Fei, M. Liu, S. Yazdi, J. Zhang, Q. Zhong, X. Zou, N. Zhao, H. Yu, Z, et al. Single-atomic ruthenium catalytic sites on nitrogen-doped Graphene for oxygen reduction reaction in acidic medium. *ACS Nano*, **2017**, *11*, 6930d) Z-S. Wu, S. Yang, Y. Sun, K. Parvez, X. feng, K. Müllen. 3D nitrogen-doped Graphene aerogel-supported Fe_3O_4 nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Am. Chem.*, **2012**, *134*, 9082. e) R. I. Jafri, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu. Nitrogen doped

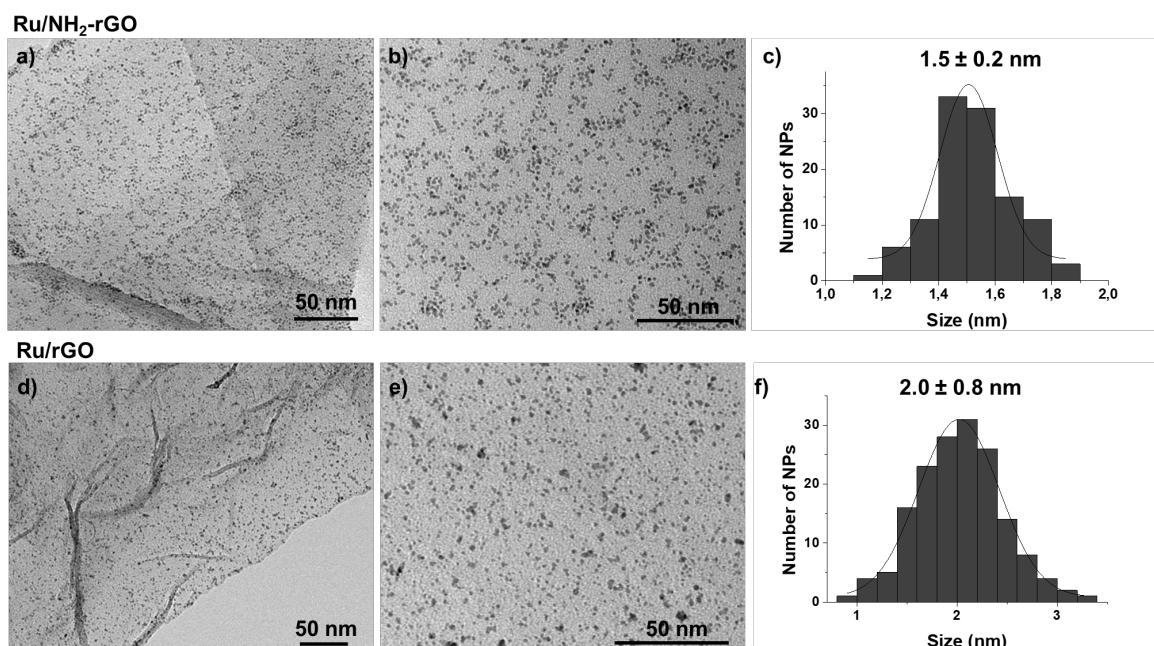


Figura 7. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de Ru@NH₂-rGO (a-c) y Ru@rGO (d-f). Imagen extraída de la referencia 14.

2.5) Nanopartículas bimetálicas.

Las nanopartículas bimetálicas están formadas por la combinación de dos tipos de metales y han adquirido gran interés debido a sus ventajas con respecto a las nanopartículas monometálicas.²⁸ En este tipo de nanopartículas se combinan las propiedades de ambos metales. Esto confiere un cierto grado de libertad a la hora de modificar las propiedades de la nanopartícula para conseguir el efecto deseado, lo que ha hecho que adquieran importancia tanto a nivel industrial como tecnológico.²⁹ Este efecto sinérgico hace posible conseguir propiedades específicas durante la catálisis que no presentan los metales individualmente. De esta manera, aunque uno de los metales sea poco activo, o incluso inactivo, frente a un tipo de reacción, la adición de un segundo metal puede modificar su actividad obteniéndose una nanopartícula óptima para la catálisis de dicha reacción. Esto se debe al cambio que se produce en las propiedades electrónicas y estructurales de la nanopartícula de un metal cuando se introduce un

Graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton Exchange membrane fuel cell. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 7114.

²⁸ a) T. Chen, V.O. Rodionov Controllable catalysis with nanoparticles: bimetallic allow systems and surface adsorbates. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4025. b) M. Sankar, N. Dimitratos, P.J. Miedziak, P.P. Wells, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 8099. c) Ed. Y-W. Zhang, Wiley-VCH. *Bimetallic Nanostructures: Shape-Controlled Synthesis for Catalysis, Plasmonics and sensing applications*. Weinheim, 2018.

²⁹ N. Toshima, T. Yonezawa. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications, *NJC*, **1998**, *22*, 1179.

segundo componente metálico,³⁰ lo que implica una modificación en las interacciones sustrato-nanopartícula, así como en la estabilización de intermedios involucrados en las reacciones catalíticas. Teniendo en cuenta todo esto, la actividad catalítica se podría ver beneficiada, sobre todo en el caso en el que se den lugar reacciones competitivas, donde sea posible modificar la ruta catalítica de dichas reacciones, de manera que impere la reacción deseada y se minimicen las reacciones secundarias.³¹

La estructura de los sistemas bimetálicos se encuentra definida por el modo de distribución que presentan los metales al formar las nanopartículas.³² Teniendo en cuenta que A y B (**Figura 8**) son metales de distinta naturaleza, estas estructuras pueden clasificarse como:

- **Aleaciones:** mezclas homogéneas de los dos metales a nivel atómico.
- **Estructuras tipo núcleo-coraza (core-shell):** dónde el núcleo monometálico A es cubierto por una capa del metal B.
- **Mezcla de fases:** se produce la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas del metal A y del metal B de manera independiente, compartiendo interfase



Figura 8: Estructuras bimetálicas posibles en función de la naturaleza de los átomos metálicos que la conforman, así como del procedimiento de síntesis. Imagen obtenida de la ref.30

Generalmente, las nanopartículas bimetálicas son preparadas mediante la reducción simultánea de dos iones metálicos. Mediante este método, se pueden obtener

³⁰ G. Sharma, A. Kumar, S. Sharma, M. Naushad, R. P. Dwivedi, Z. A. AlOthman, G. T. Mola. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. *Journal of King Saud University*, **2019**, 31, 257.

³¹ A. K. Singh, Q. Xu. Synergistic catalysis over bimetallic alloy nanoparticles. *ChemCatChem*. **2013**, 5, 652.

³² S. Alayoglu, P. Zavalij, B. Eichhorn, Q. Wang, A. I. Frenkel, P. Chupas. Structural and architectural evaluation of bimetallic nanoparticles: A case study of Pt-Ru Core-Shell and Alloy Nanoparticles. *ACS Nano*, **2009**, 3, 3127.

una estructura tipo *core-shell* o aleación dependiendo de las condiciones de reducción. Sin embargo, se han desarrollado nuevos métodos para preparar nanopartículas bimetalicas,³³ siempre prestando atención al tamaño, composición y forma de las mismas, ya que son factores que tienen una gran influencia en sus propiedades químicas y físicas finales. Por otra parte, también se puede hacer uso de la aproximación organometálica, comentada anteriormente, para la síntesis de nanopartículas bimetalicas.³⁴ En este caso, la estructura que se obtiene, *core-shell* o aleación, depende de la velocidad de descomposición de los precursores organometálicos de ambos metales.³⁵ Cuando la velocidad de descomposición de ambos precursores es la misma, se obtiene una aleación de ambos metales, sin embargo, cuando las velocidades de descomposición sean distintas se obtendrá una estructura de tipo *core-shell*, en el que el núcleo estará compuesto por el metal cuyo precursor organometálico tenga una mayor velocidad de descomposición y la envoltura (*shell*) por el metal cuyo precursor se descomponga a menor velocidad.

³³ R. Harpeness, A. Gedanken. Microwave synthesis of core-shell gold-palladium bimetallic nanoparticles. *Langmuir*, **2004**, *20*, 3431.

³⁴ a) C. Pan, F. Dassenoy, M-J. Casanove, K. Philippot, C. Amiens, P. Lecante, A. Mosset, B. Chaudret. A new synthetic method toward bimetallic ruthenium platinum nanoparticles; composition induced structural changes. *J. Phys. Chem B*. **1999**, *103*, 10098. b) F. Dassenoy, M-J. Casanove, P. Lecante. Size and composition effects in polymer-protected ultrafine bimetallic Pt_xRu_{1-x} (0<x<1) particles. *Phys. Rev. B.*, **2001**, *63*, 235407

³⁵ a) P. Lara, M-J. Casanove, P. Lecante, P-F Fazzini, K. Philippot, B. Chaudret. Segregation at a small scale: synthesis of core-shell bimetallic RuPt nanoparticles, characterization and solid-state NMR studies. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 3578. b) P. Lara, T. Ayvali, M-J. Casanove, P. Lecante, A. Mayoral, P-F. Fazzini, K. Philippot, B. Chaudret. On the influence of diphosphine ligands on the chemical order in small RuPt nanoparticles: combined structural and surface reactivity studies. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 372. c) D. Bouzouita, G. Lippens, E.A. Baquero, P.F. Fazzini, G. Pieters, Y. Coppel, P. Lecante, S. Tricard, L.M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, Tuning the Catalytic Activity and Selectivity of Water-Soluble Bimetallic RuPt Nanoparticles by Modifying their Surface Metal Distribution, *Nanoscale*, **2019**, DOI: 10.1039/C9NR04149D.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1) Síntesis y caracterización

Los catalizadores sintetizados en el presente trabajo final de Máster consisten en nanopartículas monometálicas y bimetalicas de rutenio y platino soportadas sobre óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (NH₂-rGO). En concreto, se han sintetizado 5 tipos de catalizadores: dos monometálicos (Ru@NH₂-rGO y Pt@NH₂-rGO) y tres bimetalicos en proporciones Ru:Pt, 5:1, 1:1 y 1:5 (Ru₅Pt₁@NH₂-rGO, Ru₁Pt₁@NH₂-rGO, Ru₁Pt₅@NH₂-rGO). La síntesis se ha llevado a cabo mediante una aproximación organometálica (Figura 9),³⁶ donde precursores organometálicos de rutenio y platino se descomponen en presencia de H₂ y NH₂-rGO, que actúa de soporte. Específicamente, los complejos organometálicos Ru(COD)(COT) [(1,5-ciclooctadieno)(1,3,5-ciclooctatrieno) de rutenio (0)] y/o Pt(NBE)₃ [Platino (0) tris(norboreno)] se reducen bajo 3 bares de H₂ en presencia de NH₂-rGO, previamente dispersado en THF (anhidro y desoxigenado) mediante ultrasonidos.

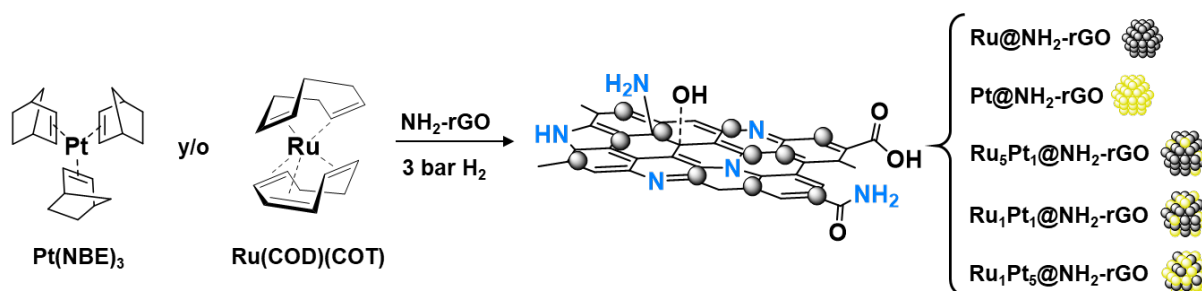


Figura 9. Síntesis de M@NH₂-rGO siguiendo la aproximación organometálica.

Los precursores organometálicos seleccionados presentan una velocidad de descomposición parecida, lo que favorece la obtención de aleaciones en el caso de los sistemas bimetalicos. El principal objetivo de la síntesis de estas nanopartículas bimetalicas de rutenio y platino fue el de beneficiarse de la alta actividad que caracteriza a los sistemas de rutenio,³⁷ y la selectividad propia de los sistemas de platino en las reacciones de hidrogenación.^{38,39} Para todos los casos, monometálicos y bimetalicos, el

³⁶ C. Amiens, B. Chaudret, D.Ciuculescu, V. Collière, K Fajerweg, *et al.*, Organometallic approach for the synthesis of nanostructures. *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 3374.

³⁷ L. M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, Organometallic Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Surface Chemistry, and Insights into Ligand Coordination. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 376.

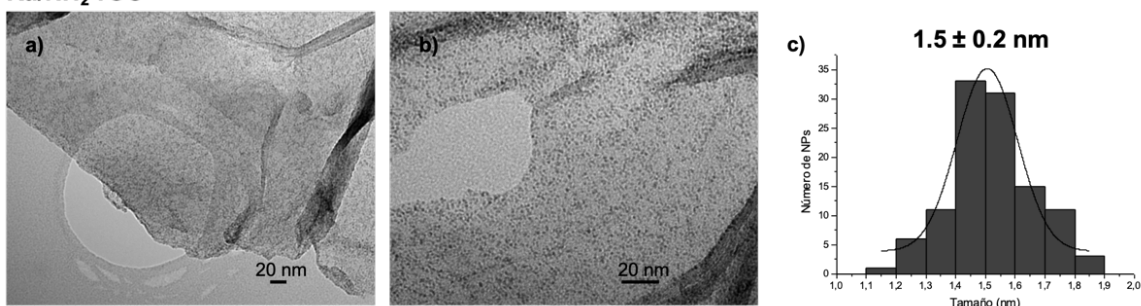
³⁸ P. Lara, K. Philippot, The hydrogenation of nitroarenes mediated by platinum nanoparticles: an overview, *Catal. Sci. Tech.*, **2014**, *4*, 2445.

³⁹ L. M. Martínez-Prieto, I. Cano, A. Márquez, E. A. Baquero, S. Tricard, L. Cusinato, I. del Rosal, R. Poteau, Y. Coppel, K. Philippot *et al.* Zwitterionic amidinates as effective ligands for platinum nanoparticle hydrogenation catalysts. *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 2931.

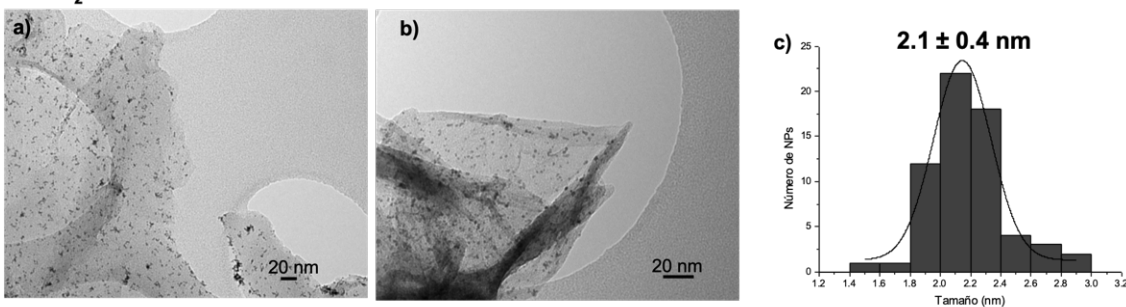
contenido metálico introducido fue del 3% en peso, pudiendo así comparar con mayor precisión sus actividades catalíticas. Tras realizar un proceso de digestión optimizado (ver sección Experimental) y mediante ICP-AES (*Inductivity-Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) se calculó que el contenido de Ru en **Ru@NH₂-rGO**, que fue del 2.5 %. Desafortunadamente, el proceso de digestión no pudo ser optimizado para los catalizadores de Pt y Pt-Ru, por lo que su contenido metálico fue determinado mediante XPS (*vide infra*).⁴⁰

La microscopia electrónica de transmisión (TEM de *Transmission Electron Microscopy*) es un tipo de microscopia en la que la muestra se irradia con un haz de electrones (< 10 nm diámetro) con un voltaje de aceleración entre 50-150 kV a vacío. El análisis por TEM de nuestras muestras reveló unas NPS de pequeño tamaño, monodispersas y bien distribuidas por el soporte. Las nanopartículas de Ru soportadas en NH₂-rGO (**Ru@NH₂-rGO**) son las de menor tamaño (**1.5 ± 0.2 nm**), mientras que las homólogas de Pt (**Pt@NH₂-rGO**) son las que mayor tamaño presentan (**2.1 ± 0.4 nm**). Como era de esperar, las nanopartículas bimetalicas presentan un mayor tamaño conforme aumenta la proporción de Pt en el sistema (**Ru₅Pt₁@NH₂-rGO**, **Ru₁Pt₁@NH₂-rGO**, **Ru₁Pt₅@NH₂-rGO**), siendo las desviaciones menores de 0.4 nm en todos los casos (**Figura 10, Tabla 1**).

Ru/NH₂-rGO

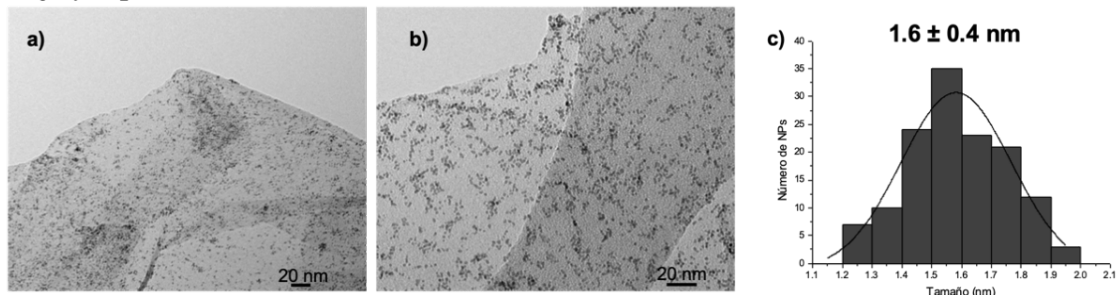


Pt/NH₂-rGO

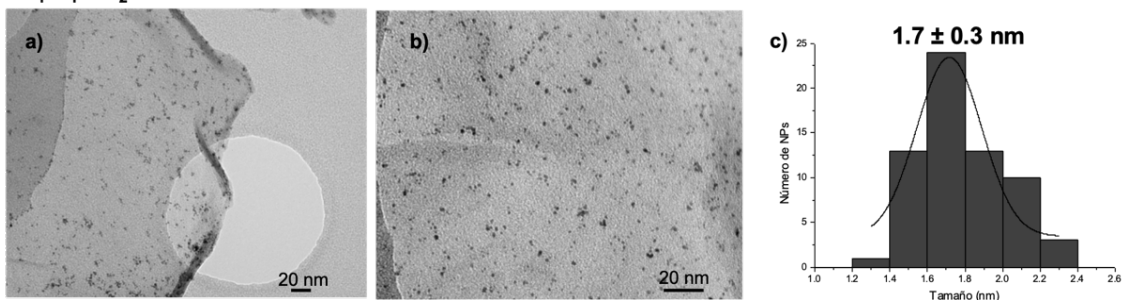


⁴⁰ El % de Pt está siendo actualmente calculado mediante medidas de fluorescencia de Rayos X, obteniéndose resultados cercanos a los teóricos, pero por cuestión de tiempo no han podido ser incluidos en este trabajo fin de máster.

Ru₅Pt₁/NH₂-rGO



Ru₁Pt₁/NH₂-rGO



Ru₁Pt₅/NH₂-rGO

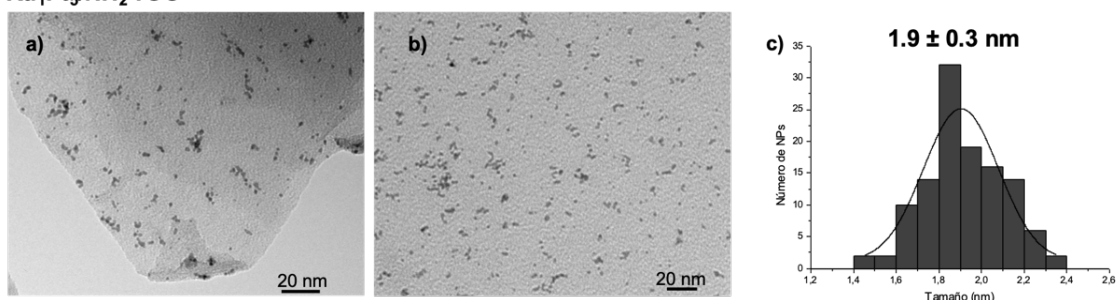


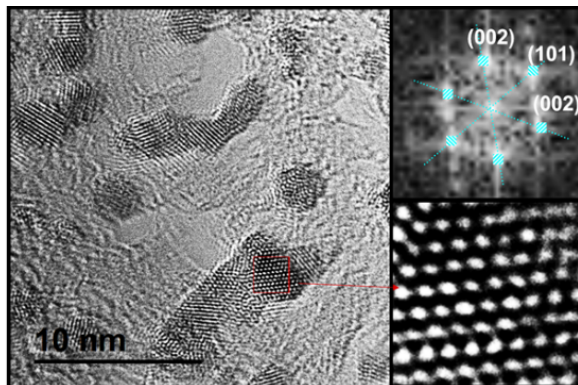
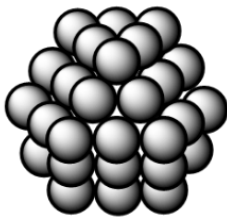
Figura 10. Imágenes TEM (a, b) e histogramas de la distribución de tamaño (c) para los sistemas Ru, Pt, Ru₁Pt₁, Ru₅Pt₁, Ru₁Pt₅ y Pt@NH₂-rGO, respectivamente.

En trabajos anteriores, se ha observado que cuando se descompone Ru(COD)(COT) bajo H₂ en presencia de óxido de grafeno reducido no dopado (rGO) se obtiene un tamaño de nanopartícula mayor (2.0 ± 0.8 nm) y una peor dispersión de tamaño que cuando se usa el grafeno dopado con N como soporte (NH₂-rGO).¹⁴ De esta manera podríamos concluir que la presencia de átomos de nitrógeno sobre la superficie del grafeno facilita la generación de NPs de menor tamaño, distribución más uniforme y menor dispersión. El carácter electrón-dador del nitrógeno podría facilitar que éstos actúen como puntos de anclaje para los átomos de rutenio, inhibiendo así el crecimiento de las nanopartículas y adquiriendo, consecuentemente, más importancia la fase de nucleación que la de crecimiento, dando lugar a un tamaño más pequeño y uniforme de nanopartícula. Por otro lado, el aumento del número de defectos sobre el soporte debido a la presencia de estos grupos funcionales poseedores de nitrógeno y de oxígeno, favorece la separación de las monocapas de grafeno permitiendo que las nanopartículas

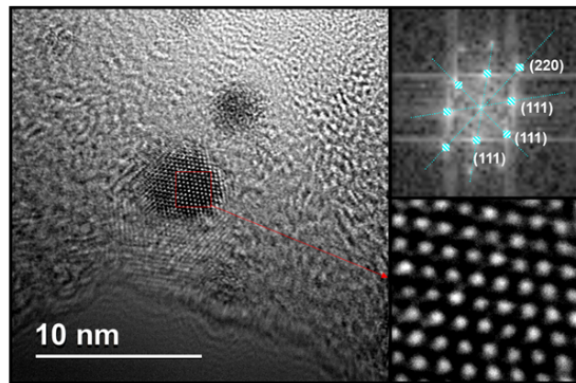
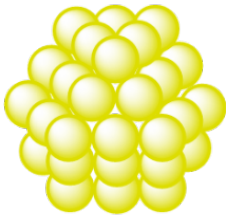
accedan a una mayor superficie, dando lugar a una distribución uniforme de las mismas sobre toda la extensión del soporte. Sin embargo, aunque el oxígeno también contribuye al aumento de defectos, se ha reportado que cuando se utiliza el óxido de grafeno sin reducir (GO) como soporte no se observa la formación de NP mediante esta aproximación organometálica, siendo necesario que el óxido de grafeno esté reducido.⁶ Probablemente esto se debe a la alta concentración de grupos funcionales oxigenados en la superficie del grafeno, que podría impedir la interacción entre el precursor organometálico y el soporte.

El análisis mediante microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM de *High Resolution TEM*) nos permitió confirmar la cristalinidad de los sistemas monometálicos ($\text{Ru-Pt@NH}_2\text{-rGO}$) y bimetalicos ($\text{Ru}_x\text{Pt}_y\text{@NH}_2\text{-rGO}$) (Figura 11).

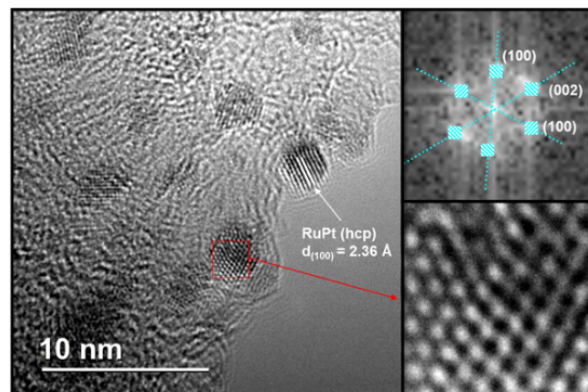
a) $\text{Ru@NH}_2\text{-rGO}$



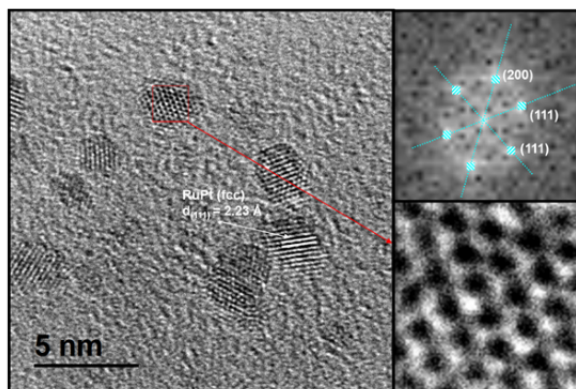
b) $\text{Pt@NH}_2\text{-rGO}$



c) $\text{Ru}_5\text{Pt}_1\text{@NH}_2\text{-rGO}$



d) Ru₁Pt₁@NH₂-rGO



e) Ru₅Pt₁@NH₂-rGO

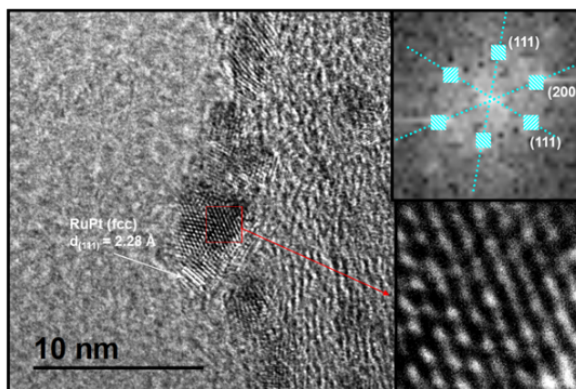


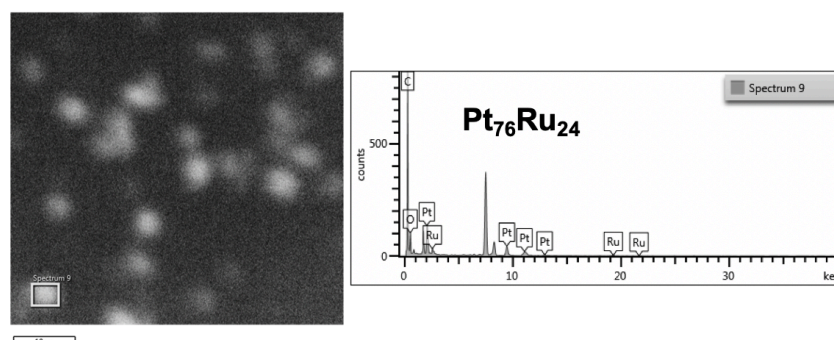
Figura 11. Imagen HRTEM (izq.), zona ampliada (bajo der.) y el análisis de la transformada de Fourier (arriba der.) del Ru@NH₂-rGO (a), Pt@NH₂-rGO (b), Ru₁Pt₁ (c), Ru₅Pt₁ (d) y Ru₁Pt₅@NH₂-rGO (e).

Para el sistema monometálico **Ru@NH₂-rGO**, el Ru adopta una estructura cristalina hexagonal compacta (**hcp** de *hexagonal close-packed*), exhibiendo reflexiones en los planos atómicos (002), (101) y (002), cuando se realizan los análisis de Fourier a dichas imágenes (**Figura 11a**). En cambio, para el sistema **Pt@NH₂-rGO**, el platino adopta la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (**fcc** de *face-centered cubic*), con reflexiones en los planos atómicos (220), (111), (111) y (111) como se puede observar en la **Figura 11b**. Esta tendencia de ambos metales en adoptar dichas estructuras cristalinas también se ha observado en otros trabajos reportados hasta la fecha.³⁵ Así mismo, en los sistemas bimetalicos se obtiene una estructura cristalina **fcc** para **Ru₁Pt₁@NH₂-rGO** y **Ru₁Pt₅@NH₂-rGO**, con unas distancias interplanares de 2.23 Å y 2.28 Å, respectivamente, que corresponden al plano (111) en ambos casos. Sin embargo, para el sistema **Ru₅Pt₁@NH₂-rGO** se mantiene la tendencia del Ru en adoptar la estructura cristalina **hcp**, con una distancia interplanar de 2.36 Å, la cual corresponde al plano (100). La distinta tendencia del empaquetamiento atómico que tienen los sistemas bimetalicos Ru-Pt (**Tabla 1**) ya se ha observado en trabajo anteriores, y coincide con lo aquí expuesto.³⁴

Tabla 1. Características físicas de las nanopartículas mono y bimetalicas.

Catalizador	Tamaño (nm)	Estructura (mayoritaria)
Ru@NH₂-rGO	1.5	<i>hcp</i>
Ru₅Pt₁@NH₂-rGO	1.6	<i>hcp</i>
Ru₁Pt₁@NH₂-rGO	1.7	<i>fcc</i>
Ru₁Pt₅@NH₂-rGO	1.9	<i>fcc</i>
Pt@NH₂-rGO	2.1	<i>fcc</i>

La microscopia electrónica de barrido por transmisión acoplada a un detector de energía dispersiva de rayos X (STEM-EDX de Scanning *TEM Coupled with Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*) es un tipo de STEM donde la interacción de los electrones con la muestra produce rayos X (con energías características del número atómico del elemento irradiado), que se detectan en función de su longitud de onda. Mediante STEM-EDX observamos que las nanopartículas de los sistemas bimetalicos presentan unas proporciones Ru:Pt similares a las teóricas (**1:1**, **5:1** y **1:5**) (**Figura 12**). En concreto, el contenido metálico de los sistemas bimetalicos es de Ru₅₂Pt₄₈ (**Ru₁Pt₁@NH₂-rGO**), Ru₇₉Pt₂₁ (**Ru₅Pt₁@NH₂-rGO**) y Ru₂₄Pt₇₆ (**Ru₁Pt₅@NH₂-rGO**). Cabe destacar que esta metodología no es la idónea para determinar el porcentaje metálico presente en la muestra, y en menor medida cuando el porcentaje en peso de los metales a cuantificar es tan pequeño (~3 % en peso), ya que se trata de una técnica semi-cuantitativa.



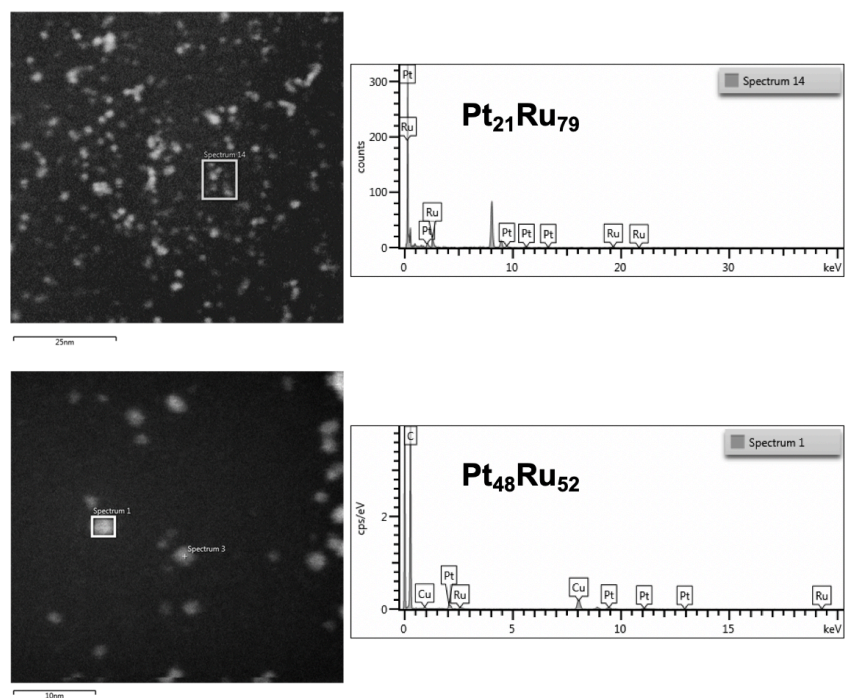


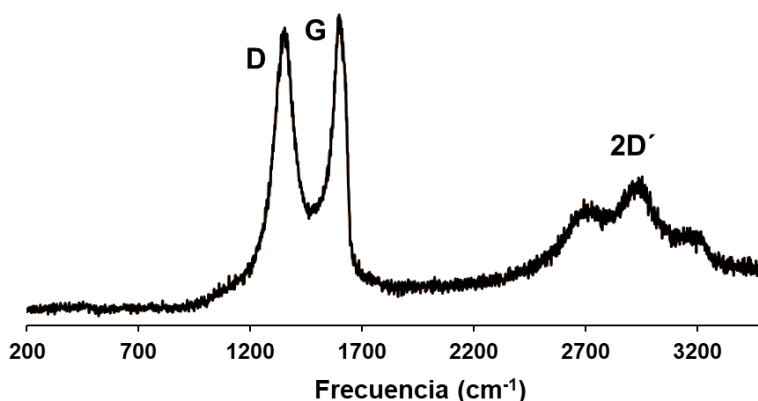
Figura 12. HRTEM (Izq.) imágenes en campo oscuro, (Der.) composición relativa Ru:Pt determinada por EDX para los sistemas bimetalicos $Ru_xPt_y@NH_2-rGO$.

La espectroscopia Raman es una técnica fundamental para la caracterización de materiales grafénicos, ya que nos permite evaluar la calidad de éstos, calculando su porcentaje de defectos y grado de exfoliación.⁴¹ Por ello, tanto el soporte NH_2-rGO , como los sistemas catalíticos aquí descritos, fueron analizados por espectroscopia Raman. En el espectro Raman de NH_2-rGO se observan dos bandas de gran intensidad, a 1354 cm^{-1} (banda D) y a 1595 cm^{-1} (banda G), junto con otra señal ancha a 3000 cm^{-1} (banda $2D'$), la cual se atribuye a grafeno constituido por 1-2 capas (**Figura 13a**). Además, el alto cociente entre las intensidades de las bandas D y G ($I_D/I_G = 1.49$), junto con la anchura del pico $2D'$, son claros indicativos del gran número de defectos que presenta este material grafénico. Tal y como ha sido comentado en la introducción, estos defectos actúan como puntos de anclaje para las NPs de Ru y Pt, lo que favorece las interacciones grafeno-nanopartícula y beneficia a la estabilidad y la actividad del catalizador. La incorporación de nanopartículas sobre el NH_2-rGO no afecta significativamente al espectro Raman, tal y como se ha observado para $Ru@NH_2-rGO$ (**Figura 13b**). Únicamente se observa un descenso, no muy notorio, en la relación I_D/I_G

⁴¹ R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.*, **2011**, *60*, 413.

(de 1.49 a 1.44), lo que indica un mayor dominio con hibridación sp^2 .⁴² Además, cuando se amplía la región entre 200 y 800 cm^{-1} , se observan pequeños picos que se podrían atribuir a las vibraciones de las interacciones Ru-C, Ru-N y Ru-O. Los espectros Raman de los otros sistemas catalíticos sintetizados son muy parecidos al de **Ru@NH₂-rGO** (Figuras S1-S4; ver anexo de la parte experimental), pero al contrario que para éste, no fue posible observar las vibraciones propias de las interacciones del Pt y/o Ru con el carbono, oxígeno o nitrógeno.

a) NH₂-rGO



b) Ru@NH₂-rGO

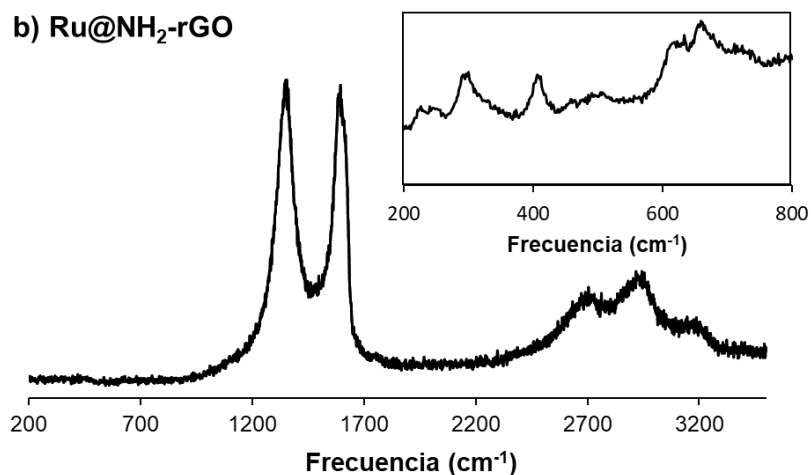


Figura 13. Espectro Raman de a) NH₂-rGO y b) Ru@NH₂-rGO con aumento en el intervalo 200-800 cm^{-1} .

La presencia de átomos de N y la composición del NH₂-rGO se analizó con la ayuda de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS de *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Esta técnica se utiliza para estimar la estequiometría (10 % error aproximadamente), estado químico y la estructura electrónica de los elementos existentes en la superficie de los materiales. Como se puede observar en la

⁴² S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, **2007**, *45*, 1558.

Figura 14a, la señal C 1s del NH₂-rGO presenta una banda ancha con una energía de enlace (BE de *Binding Energy*) de 284.8 eV, formada por tres componentes. La componente principal a 284.8 eV (rosa) se atribuye a los dominios constituidos por átomos de carbono grafitico (sp²). La contribución a 286.9 eV (azul) corresponde a los átomos de carbono de grupos epóxido, alcoholes terciarios y a los enlazados directamente a N. La tercera componente situada entre 288.8-289.2 eV (rojo) confirma la existencia de grupos carboxílicos.⁴³ A su vez, la señal N 1s del NH₂-rGO se encuentra a 399.5 eV, y también es el resultado de la convolución de tres componentes (**Figura 14b**). La contribución más intensa, situado a 399.7 eV, corresponde a los grupos funcionales -NH₂ y -NH. La componente a 398.6 eV es característica de los átomos de nitrógeno piridínicos, y la situada a 401.2 eV corresponde a los átomos de N grafiticos.⁴⁴ En resumen, el análisis XPS confirma la existencia de diferentes grupos funcionales de nitrógeno en el material, los cuales están dopando (nitrógenos grafiticos, piridínicos o pirrólicos) o funcionalizando (grupos amino) la superficie del óxido de grafeno reducido. Cabe destacar que los grupos amino y pirrólicos son los más abundantes en este material grafénico.

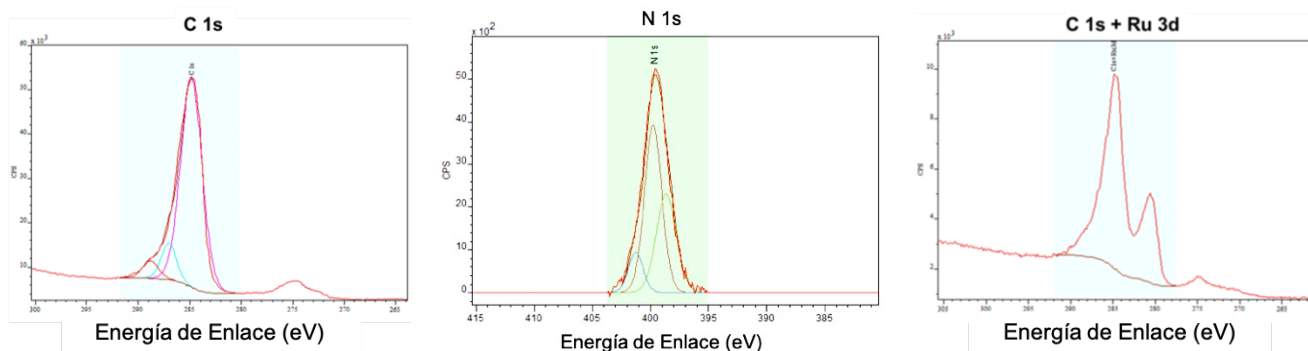


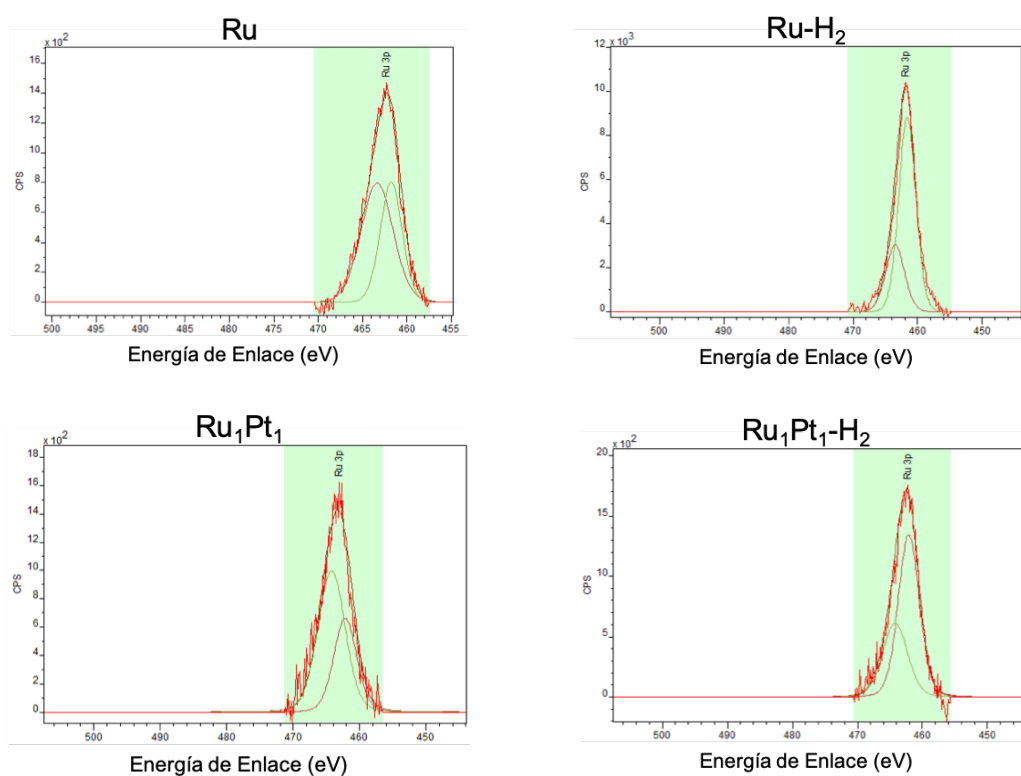
Figura 14. XPS de las señales (A) C 1s y (B) N 1s de NH₂-rGO. (C) C 1s + Ru 3d de NH₂-rGO de Ru@NH₂-rGO.

Además de darnos información sobre la composición del soporte, el estudio XPS de los distintos sistemas catalíticos nos proporcionó información sobre estado de oxidación de las MNPs generadas en la superficie del correspondiente material. Debido al solapamiento de la señal Ru 3d con la C 1s (**Figura 14c**), los catalizadores que presentan Ru en su composición fueron estudiados en la región Ru 3p, donde la deconvolución e interpretación de la señal se ve facilitada. En la **Figura 15 (Izq.)** se

⁴³ A. M. Dimiev, S. Eigler (Eds.), Graphene Oxide: Fundamentals and Applications, first ed., John Wiley & Sons, Ltd. Published 2017 by John Wiley & Sons, Ltd., 2017.

⁴⁴ L. Lai, L. Chen, D. Zhan, L. Sun, J. Liu, S. H. Lim, C. K. Poh, Z. Shen, J. Lin. One-step synthesis of NH₂-graphene from in situ graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties. *Carbon*, **2011**, *49*, 3250.

muestra la señal Ru 3p_{3/2} de los distintos sistemas catalíticos con Ru (**Ru@NH₂-rGO**, **Ru₅Pt₁@NH₂-rGO**, **Ru₁Pt₁@NH₂-rGO** y **Ru₅Pt₁@NH₂-rGO**) antes de las condiciones de reducción, con una energía de enlace de aproximadamente 463 eV. La deconvolución de este pico presenta dos contribuciones distintas, una a ~ 464 eV, que podemos atribuir al Ru(IV), característica del RuO₂, y otra a ~ 462 eV que pertenece al Ru(0).⁴⁵ En cambio, en la **Figura 15 (Der.)** se encuentran los espectros correspondientes al área Ru 3p_{3/2} justo después de las condiciones de reducción,⁴⁶ donde se puede apreciar como la componente de Ru(0) crece en todos los casos. En concreto, los porcentajes exactos de Ru(0) y RuO₂ que presentan cada una de las muestras antes y después de las condiciones de reducción se muestran en la **Tabla 2**.



⁴⁵ D. J. Morgan, Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surf. Interf. Anal.*, **2015**, *47*, 1072.

⁴⁶ Condiciones de reducción: 180 °C bajo una corriente de H₂ durante 5h.

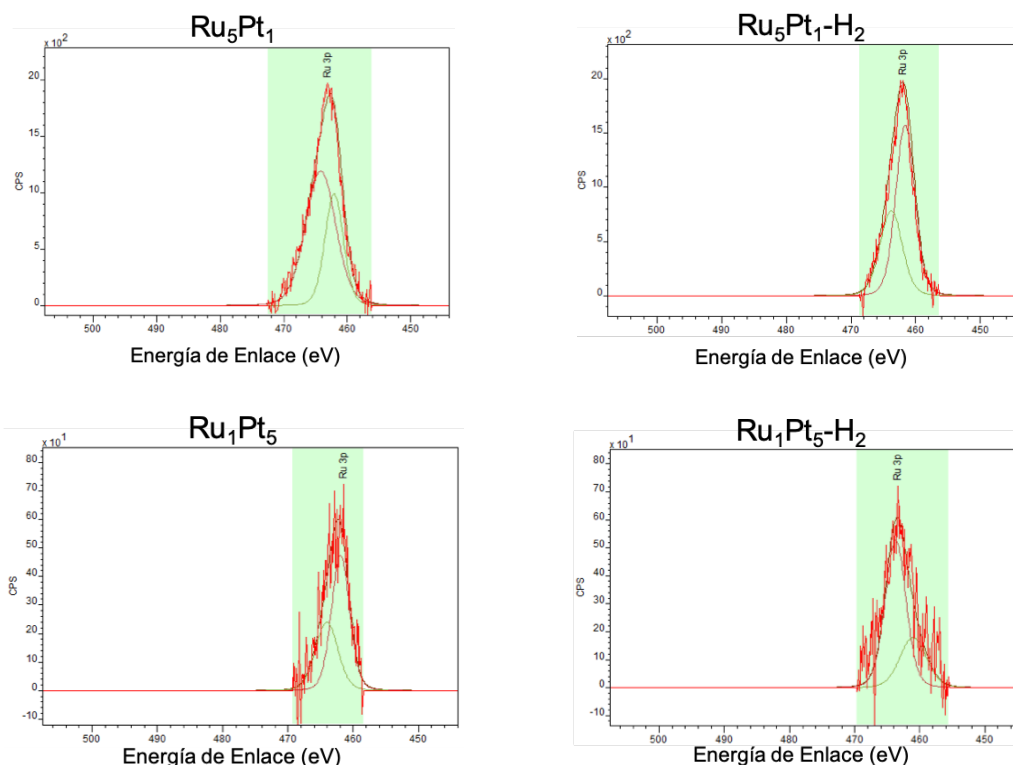


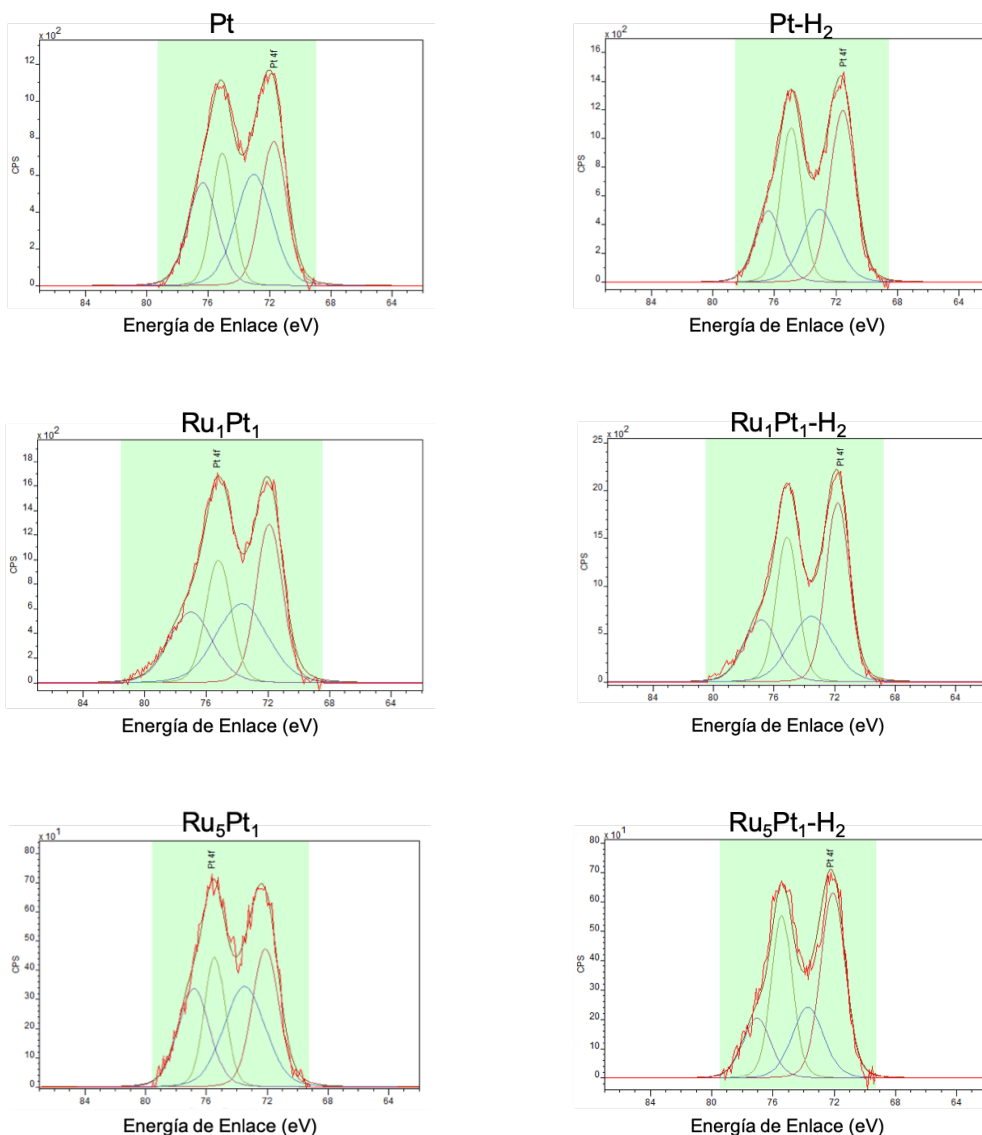
Figura 15. XPS de (Izq.) antes y (Der.) después de condiciones de reducción de la señal Ru 3p de Ru, Ru₁Pt₁, Ru₅Pt₁ y Ru₁Pt₅@NH₂-rGO

Tabla 2. Estados de oxidación de Ru@NH₂-rGO, Pt@NH₂-rGO y Ru_xPt_y@NH₂-rGO antes y después de condiciones de reducción calculados por XPS.

Catalizador	Antes reducción				Después reducción			
	Ru(0) (%)	RuO ₂ (%)	Pt(0) (%)	PtO _x (%)	Ru(0) (%)	RuO ₂ (%)	Pt(0) (%)	PtO _x (%)
Ru@NH ₂ -rGO	41	59	–	–	73	27	–	–
Ru ₅ Pt ₁ @NH ₂ -rGO	34	66	50	50	64	36	67	33
Ru ₁ Pt ₁ @NH ₂ -rGO	36	64	47	53	65	35	60	40
Ru ₁ Pt ₅ @NH ₂ -rGO	31	69	48	52	62	38	66	34
Pt@NH ₂ -rGO	–	–	47	53	–	–	63	37

Para el caso de los sistemas de Pt hemos estudiado los distintos estados de oxidación centrándonos en la región Pt 4f. En la **Figura 16 (Izq.)** se muestra la señal 4f_{5/2} de los sistemas catalíticos que contienen platino (**Pt@NH₂-rGO**, **Ru₅Pt₁@NH₂-rGO**, **Ru₁Pt₁@NH₂-rGO** y **Ru₅Pt₁@NH₂-rGO**) antes de las condiciones de reducción. En ella observamos el doblete característico de las señales 4f (Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2}) con una energía de enlace en el intervalo de 70-80 eV. La BE de Pt 4f_{7/2} en todos los espectros XPS ronda los 72 eV. Esta señal se puede deconvolucionar en dos componentes, una a

~ 71 eV (roja) que es característica del Pt(0),⁴⁷ y otra contribución adicional a ~73 eV (azul) que se le atribuye a átomos de platino con carga positiva, correspondiente a la presencia de óxidos de platino (PtO_x) debido a la oxidación en contacto con el aire. Del mismo modo pero en menor medida, bajo condiciones de reducción¹⁶ parte del óxido de platino se reduce a Pt(0). Los porcentajes del estado de oxidación de los átomos de Pt antes y después de las condiciones de reducción también se muestran en la **Tabla 2**.



⁴⁷ F. Sen, G. Gökagaç. Different Sized Platinum Nanoparticles Supported on Carbon: An XPS Study on These Methanol Oxidation Catalysts. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 5715.

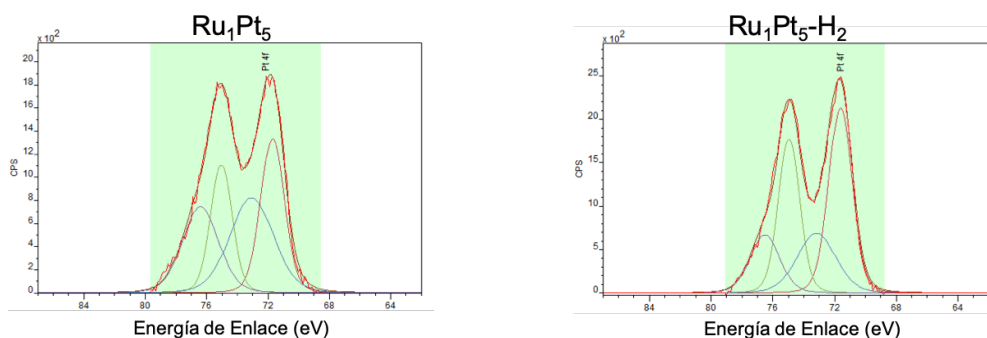


Figura 16. XPS de (Izq.) antes y (Der.) después de condiciones de reducción de la señal Pt 4f de Pt, Ru₁Pt₁, Ru₅Pt₁ y Ru₁Pt₅@NH₂-rGO.

En definitiva, después de las condiciones de reducción (180 °C bajo atmósfera de H₂ durante 5 horas; próximo a las condiciones catalíticas), conseguimos reducir los óxidos metálicos a sus respectivos estados de oxidación cero-valentes. En concreto, para los sistemas de Ru, conseguimos reducir el RuO₂ a Ru(0) en todos los casos, observándose un aumento del porcentaje de Ru(0) en la superficie de las nanopartículas (ver **Figura 15** y **Tabla 2**). Para el caso de los sistemas de Pt, después de las condiciones reductoras, la proporción de Pt metálico también aumentó en todas las muestras, pero en menor medida que en el caso del Ru, como se puede observar en la **Figura 16** y **Tabla 2**. Estos resultados sugieren que bajo condiciones catalíticas (150 °C y 50 bar H₂), gran parte de los sistemas mono- y bimetálicos (Ru y Pt) se encontrarán en su estado metálico, que es la especie activa en reacciones de hidrogenación.

A partir de las medidas de XPS también se pudieron determinar, de forma aproximada, el contenido metálico (% en peso) y el porcentaje atómico de las nanopartículas bimetálicas de cada uno de los sistemas catalíticos en estudio (**Tabla 3**). De esta forma, pudimos confirmar que todos los sistemas tienen en torno al 3 % en peso de metal, y corroborar las composiciones de los sistemas bimetálicos observadas en STEM-EDX, siendo todos los valores muy próximos a los teóricos.

Tabla 3. Contenidos metálicos y composición en porcentaje atómico de los sistemas catalíticos en estudio calculado por XPS.

Catalizador	% _{peso} metal	% _{at.} Ru	% _{at.} Pt
Ru@NH ₂ -rGO	3.2	100	–
Ru ₅ Pt ₁ @NH ₂ -rGO	2.4	72	28
Ru ₁ Pt ₁ @NH ₂ -rGO	3.6	44	56
Ru ₁ Pt ₅ @NH ₂ -rGO	2.9	22	78
Pt@NH ₂ -rGO	2.4	–	100

La presencia y naturaleza de los átomos de N en el soporte NH₂-rGO, fue confirmada mediante experimentos de RMN de estado sólido ¹⁵N MAS (*Magic Angle Spinning* de Rotación en el Ángulo Mágico). Para ello, se sintetizó el mismo soporte, pero esta vez marcado con ¹⁵N (¹⁵NH₂-rGO; ver parte experimental). La naturaleza de los distintos átomos de N presentes en el soporte se pudo corroborar con ayuda de los espectros de RMN ¹⁵N MAS (**Figura 17**, azul) y ¹H-¹⁵N CP MAS NMR (**Figura 17**, naranja). CP MAS NMR (*Cross Polarization NMR* de RMN de Polarización Cruzada) consigue incrementar la sensibilidad de núcleos poco abundantes gracias a la transferencia de polarización de los protones a los núcleos más cercanos, generalmente ¹³C, ¹⁵N o ²⁹Si. Como se puede observar en el espectro naranja de la **Figura 17** (¹H-¹⁵N CP MAS NMR), la banda ancha situada entre 330 y 185 ppm ha disminuido en relación con la señal situada a 150 ppm, lo que quiere indicar que esos átomos de nitrógeno no están afectados por la polarización cruzada producida por átomos de hidrógeno cercanos.⁴⁸ Por ello, la señal ancha entre 330 y 185 ppm (**Figura 17**, azul) se puede asociar a los átomos de nitrógeno piridínicos o gráfiticos, ya que no están próximos a átomos de hidrógeno, y la señal aguda en torno a 150 ppm correspondería a los átomos de N cercanos en el espacio o enlazados directamente a átomos de H, como pueden ser grupos aminos y pirrólicos (-NH₂ o -NH) o N gráfiticos próximos en el espacio a átomos de hidrógeno. Después de la formación de las nanopartículas de Ru en ¹⁵NH₂-rGO mediante la ruta sintética previamente descrita, se obtuvieron NPs de un tamaño, distribución y dispersión similar (Figura S5; ver Anexo parte experimental). Desafortunadamente, no se observaron diferencias significativas en los espectros de ¹⁵N MAS NMR de ¹⁵NH₂-rGO y **Ru@¹⁵NH₂-rGO** (Figura S6, ver Anexo parte experimental) debidas a las interacciones Ru-¹⁵N. Esto probablemente se debe a que la señal observada es muy ancha (~ 400 ppm) y los desplazamientos químicos en RMN debido a las interacciones Ru-¹⁵N suelen ser pequeños (50-70 ppm).⁴⁹

⁴⁸ A. R. MacIntosh, G. Jiang, P. Zamani, Z. Song, A. Riese, K. J. Harris, X. Fu, Z. Chen, X. Sun, G. R. Goward. Phosphorus and nitrogen centers in doped graphene and carbon nanotubes analyzed through solid-state NMR. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 6593.

⁴⁹ P. Leszek, P. Tomasz, S. Jerzy, K. Lech, S. Edward, ¹H NMR assignment corrections and ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR coordination shifts structural correlations in Fe(II), Ru(II) and Os(II) cationic complexes with 2,20-bipyridine and 1,10-phenanthroline, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 450.

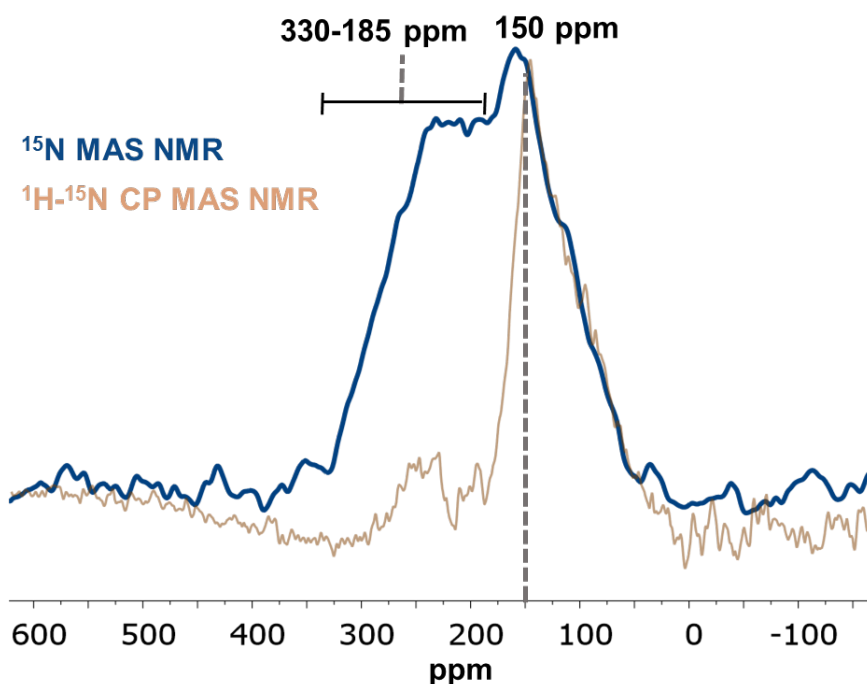


Figura 17. Espectros RMN ^{15}N MAS (azul) y ^1H - ^{15}N CP-MAS (naranja) de $^{15}\text{NH}_2$ -rGO.

3.2) Estudios catalíticos

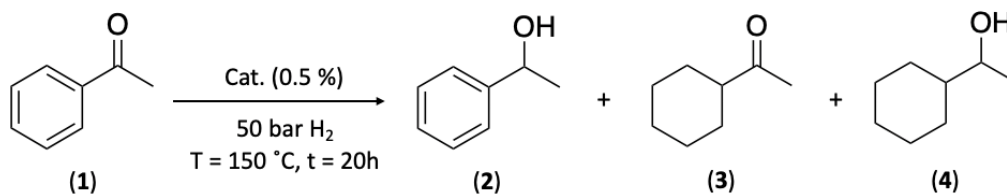
El control de la selectividad de catalizadores basados en nanopartículas metálicas (MNPs) soportadas es de una gran importancia en numerosos procesos industriales. Aunque las MNPs soportadas suelen ser más selectivas que la mayoría de catalizadores heterogéneos, siguen presentando un gran número de átomos de superficie con naturaleza y actividad desigual. Como estos sitios activos catalíticamente diferentes transforman los reactivos de forma diversa, el control de la selectividad de MNPs soportadas es un gran reto. Una forma muy eficaz para controlar la actividad y selectividad de MNPs es el uso de sistemas bimetálicos, ya que la incorporación de un segundo metal puede modificar la estructura electrónica de la MNP, y por ende su actividad catalítica.

La hidrogenación de la acetofenona (**1**) se ha escogido como reacción modelo para estudiar la actividad y selectividad de los diferentes sistemas catalíticos sintetizados. En concreto, la acetofenona es una molécula que posee dos grupos funcionales diferentes, una cetona y un anillo aromático, siendo ambos potencialmente activos en reacciones de hidrogenación. Por ello, gracias a esta reacción modelo,

podremos evaluar y comparar la actividad y selectividad de los catalizadores dependiendo de su composición química.

La **Tabla 4** muestra los diferentes productos obtenidos de la hidrogenación de la acetofenona (1-feniletanol (**2**), 1-ciclohexiletanona (**3**) y 1-ciclohexiletanol (**4**)), usando cada uno de los catalizadores sintetizados bajo condiciones catalíticas de 50 bar H₂ y 150 °C en THF. Cabe señalar que los productos derivados de la deshidrodeoxigenación de la acetofenona (etilbenceno y ciclohexiletano; ver Figura S7, Anexo parte experimental) no se han detectado de forma significativa (<1 %), por lo que no se han tenido en cuenta en los resultados finales, y así facilitar el estudio comparativo de los catalizadores. Cuando se llevó a cabo la reacción catalítica utilizando como catalizador **Ru@NH₂-rGO** (entrada 1, **Tabla 4**), se observó una conversión total hacia el producto completamente hidrogenado de la acetofenona, el 1-ciclohexiletanol (**4**) (conversión >99 %; selectividad del 99 %). Este resultado se debe a la alta actividad del Ru en reacciones de hidrogenación. Por ello, se observa la reducción total de ambos grupos funcionales de la molécula modelo cuando usamos **Ru@NH₂-rGO** como catalizador. Por otra parte, **Pt@NH₂-rGO** presenta una mayor selectividad en la hidrogenación de grupos carbonilo frente a los fenilos, siendo la selectividad hacia el 1-feniletanol (**2**) cercana al 98 % (entrada 5, **Tabla 4**). Para **Ru_xPt_y@NH₂-rGO** (entradas 2, 3, 4 y 5, **Tabla 4**), se observó una menor conversión conforme aumentamos la proporción de platino, pero una mayor selectividad hacia el 1-feniletanol (**2**), siendo en todos los casos el producto mayoritario aquel derivado de la hidrogenación del grupo cetona. Por ello, los sistemas bimetalicos presentan propiedades catalíticas intermedias entre los catalizadores monometalicos, consiguiendo los resultados catalíticos más interesantes con el **Ru₁Pt₁@NH₂-rGO** (entrada 3, **Tabla 4**), ya que presenta una buena selectividad sin una gran pérdida de actividad. En concreto con este catalizador, se observan conversiones próximas al 91 % y una selectividad hacia el 1-feniletanol (**2**) del 95 %. Y como era de esperar, cuando usamos el catalizador con mayor contenido en Ru, **Ru₅Pt₁@NH₂-rGO**, la conversión es mayor (~ 96%), pero perdemos selectividad hacia el 1-feniletanol (**2**) (~71%) (entrada 2, **Tabla 4**). Por último, cuando usamos el catalizador bimetalico rico en platino, **Ru₁Pt₅@NH₂-rGO**, la selectividad es parecida al **Ru₁Pt₁@NH₂-rGO** (~96 %), pero con una conversión bastante menor (~85 %) (entrada 4, **Tabla 4**), por ello, **Ru₁Pt₁@NH₂-rGO** presenta las propiedades catalíticas más interesantes de todos los catalizadores estudiados.

Tabla 4. Hidrogenación de la acetofenona con los distintos sistemas catalíticos de Ru y Pt.



Entrada	Catalizador	Conversión (%) ^a	Selectividad (%) ^a		
			2	3	4
1	Ru@NH ₂ -rGO	< 99%	0.31	0.4	99.3
2	Ru ₅ Pt ₁ @NH ₂ -rGO	95.8	70.7	0.5	28.1
3	Ru ₁ Pt ₁ @NH ₂ -rGO	90.9	95.2	0.5	4.28
4	Ru ₁ Pt ₅ @NH ₂ -rGO	85.0	96.3	0.7	3.0
5	Pt@NH ₂ -rGO	82.3	98.2	0.4	1.4

^a Conversiones y selectividades fueron determinadas mediante cromatografía de gases usando dodecano como estándar interno.

Como es bien sabido, la hidrogenación de la acetofenona se puede dar mediante dos 2 rutas catalíticas distintas (ruta A y B, **Figura 18**): (i) la ruta o camino A (en rojo), donde primero se hidrogena el grupo carbonilo y a continuación el anillo aromático; (ii) y la ruta B (en azul), donde el primer grupo funcional en reducirse es el anillo aromático de la acetofenona. En ambos casos se obtiene como producto final el 1-ciclohexiletanol (**4**), consecuencia de la reducción de ambos grupos funcionales.

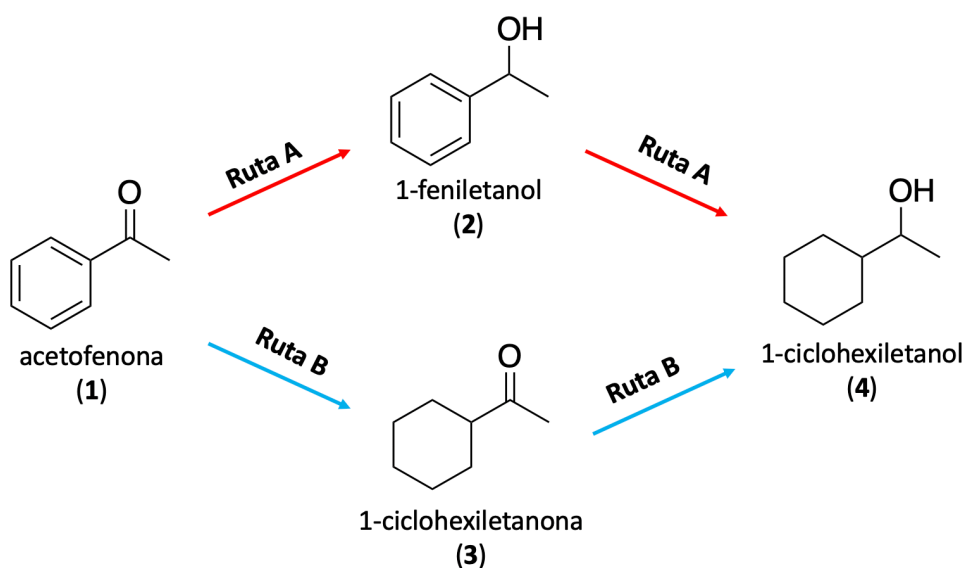


Figura 18. Posibles rutas catalíticas para la hidrogenación de la Acetofenona.

Observando los resultados obtenidos con los sistemas catalíticos preparados, vemos que el producto mayoritario para 4 de los 5 sistemas catalíticos sintetizados es el 1-feniletanol (**2**), obteniéndose cantidades inferiores al 1% de 1-ciclohexiletanona (**3**) en todos los casos, por lo que podemos afirmar que la ruta catalítica preferida por nuestros catalizadores es la A. La preferencia de estos sistemas por dicha ruta catalítica se puede explicar a partir del mecanismo de reacción. Como se ha estudiado previamente en otro trabajo del grupo,⁶ el mecanismo catalítico para la hidrogenación de la acetofenona a través de la ruta A se ve favorecida por la presencia de los centros básicos del soporte (-NH₂ o -NH) cercanos a los sitios activos metálicos. En concreto, se observó que para el Ru@NH₂-rGO existen dos mecanismos de hidrogenación distintos que ocurren al mismo tiempo: (i) donde los átomos metálicos cercanos a centros básicos del grafeno N-dopado son susceptibles de producir una ruptura heterolítica del H₂ molecular (sitio A, **Figura 19**), y prefiere hidrogenar a grupos polares tal y como las cetonas; (ii) los átomos metálicos situados lejos del soporte, rompen el H₂ de forma homolítica, que es la rotura normalmente observada en catalizadores heterogéneos de Ru (sitio B, **Figura 19**) y es capaz de hidrogenar tanto grupos carbonilos como fenilos.

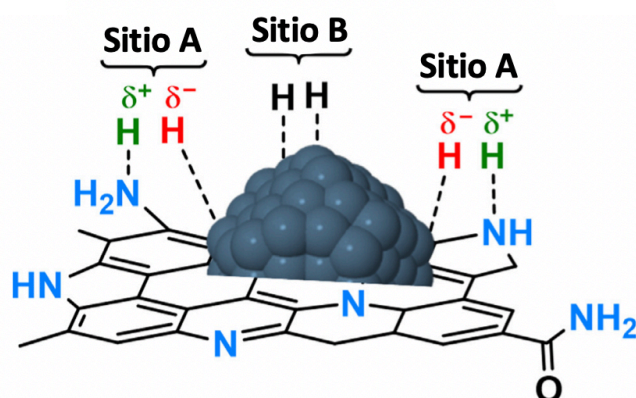


Figura 19. Sitios activos observados en Ru@NH₂-rGO para la disociación.

Como los nuevos sistemas catalíticos de Pt y bimetálicos (Ru₅Pt₁@NH₂-rGO, Ru₅Pt₁@NH₂-rGO, Ru₅Pt₁@NH₂-rGO y Ru₅Pt₁@NH₂-rGO) presentan el mismo soporte con centros básicos (-NH₂, NH), podemos afirmar que éstos juegan un papel fundamental en el mecanismo de reacción. Además, los resultados observados en este trabajo fin de máster demuestran que la incorporación de platino en la superficie de la nanopartícula hace mucho menos favorable la hidrogenación de la acetofenona a través de la ruta B, por lo que podemos deducir que la presencia de átomos de Pt en la superficie activa inhibe la hidrogenación de anillos aromáticos y hace que los

catalizadores sean mucho más selectivos, sin sacrificar demasiado la actividad. En resumen, hemos sido capaz de controlar la selectividad y actividad de catalizadores bimetalicos mediante la composición de la nanopartícula y el uso de soportes con centros básicos.

4. CONCLUSIONES

Se han preparado cinco sistemas catalíticos compuestos por nanopartículas de rutenio y platino, soportadas sobre NH₂-rGO: dos de ellos monometálicos (**Ru@NH₂-rGO** y **Pt@NH₂-rGO**) y los otros tres restantes bimetalicos (**Ru₅Pt₁@NH₂-rGO**, **Ru₁Pt₁@NH₂-rGO**, **Ru₁Pt₅@NH₂-rGO**) mediante el uso de una aproximación organometálica. El uso de precursores de rutenio y platino con velocidades de descomposición similar nos ha permitido obtener aleaciones en todos los sistemas catalíticos bimetalicos. Los cinco catalizadores fueron caracterizados mediante TEM, HRTEM, STEM-EDX, RAMAN y XPS. La presencia y naturaleza de los átomos de nitrógeno dopantes en el grafeno se estudió mediante XPS, RMN de estado sólido, pudiendo concluir que los átomos de nitrógeno se encuentran mayoritariamente en forma de grupo amino (-NH₂, -NH) y pirrólico.

Respecto al estudio de la reactividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de la acetofenona, encontramos que la actividad y selectividad de los sistemas catalíticos preparados son muy dependientes de su composición metálica. Cuanto menor es la relación Ru/Pt, mayor es la selectividad hacia el 1-feniletanol, pero menor es la actividad del catalizador. Siendo el Ru₁Pt₁@NH₂-rGO el sistema más interesante, ya que presenta una buena selectividad (95.2 %), sin perder mucha actividad (Conversión: 91 %).

Además, la presencia de centros básicos en el soporte cerca de los centros metálicos activos favorece la ruptura heterolítica del hidrogeno, facilitando la hidrogenación de grupos polares, tal y como son los grupos carbonilos. De esta manera se da lugar a una ruta catalítica en la que, en primer lugar, se da la hidrogenación del grupo cetona y seguidamente la hidrogenación del anillo aromático. Esto, junto con que la presencia de átomos de Pt en la superficie metálica inhibe la hidrogenación de grupos fenilo, hace que los catalizadores bimetalicos sean altamente selectivos hacia el 1-feniletanol en la hidrogenación de la acetofenona.

En resumen, mediante el uso de soportes con centros básicos cercanos al metal activo, tal y como el grafeno N-dopado, y la incorporación de Pt a la superficie de una nanopartícula de Ru, tenemos acceso a catalizadores bimetalicos muy selectivos en la hidrogenación de grupos carbonilos frente a anillos aromáticos, manteniendo una gran actividad.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1) Métodos generales

La síntesis de los materiales descritos en esta memoria se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de N₂ o Ar, empleando las técnicas convencionales de línea de vacío o cámara seca y utilizando tubos Schlenk estándar y reactores de tipo Fischer-Porter. Se utilizó THF anhidro y desoxigenado (Sigma-Aldrich), dispensado directamente de un sistema de purificación de disolventes (SPS, *Solvent Purification System*). Los precursores organometálicos, (1,5-ciclooctadieno)(1,3,5-ciclooctatrieno)Rutenio (0) (Ru(COD)(COT)) y Platino (0) tris(norborneno) (Pt(NBE)₃), fueron adquiridos en Nanomeps (Toulouse) y se utilizaron sin purificación previa. Para las reacciones de hidrogenación se utilizó como sustrato modelo la acetofenona (*ReagentPlus* 99%, Sigma-Aldrich) y como estándar interno Dodecano 99% (Sigma-Aldrich).

Microscopia de transmisión electrónica (TEM de *Transmission Electron Microscopy*) y TEM de alta resolución (HRTEM de *High Resolution TEM*). Los sistemas catalíticos basados en nanopartículas mono- y bimetálicas de Ru y Pt soportadas en NH₂-rGO se han analizado mediante TEM y HRTEM. Para ello, una pequeña cantidad de muestra de cada uno de los catalizadores fue dispersada en THF y posteriormente depositada sobre una rejilla de cobre provista de una fina capa de carbono. Los análisis TEM fueron llevados a cabo en el Servicio de Microscopia Electrónica de la Universidad de Valencia (UPV), utilizándose el microscopio electrónico JEOL JEM 1010 CX-T (TEM) que opera a 100 kV con un punto de resolución de 4.5 Å. La medida de la distribución de tamaño de las nanopartículas se llevó a cabo con el programa ImageJ mediante el análisis de la longitud de éstas de una imagen tomada de una zona de la rejilla de cobre. Las observaciones del HRTEM se realizaron con un microscopio electrónico JEOL JEM 2010F con un voltaje de trabajo de 200 kV y con un punto de resolución de 2.35 Å. Los tratamientos de FFT (*Fast Fourier Transform*, Transformada rápida de Fourier) se han llevado a cabo con el programa DigitalMicrograph versión 3.7.4.

Análisis elemental (EA de *Elemental Analysis*). Las medidas se han realizado en un equipo Euro EA3000 Elemental Analyzer (EuroVector), utilizando sulfonamida como patrón de referencia.

Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES de *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). El análisis ICP de Ru@NH₂-rGO se ha llevado a cabo en un equipo *Varian 715-ES ICP-OES*. Para ello,

las muestras fueron disgregadas siguiendo un método similar al descrito en la bibliografía por Perämäki et al.⁵⁰ En concreto, 30 mg del catalizador fueron dispersados en 21 mL de una mezcla 6:1 de HCl:HNO₃ (al 37 y 65 % pureza, respectivamente). A continuación, la dispersión fue sonicada durante 90 minutos y, posteriormente calentada a reflujo a 180 °C durante 15 horas. Después de alcanzar la temperatura ambiente, la dispersión fue diluida a 100 mL con agua Milli-Q y analizada por ICP.

Espectroscopia Raman. Para la medida de los espectros Raman se fijaron unas longitudes de onda de excitación de 514 y/o 785 nm en un espectrofotómetro *Raman Renishaw In via* equipado con un microscopio *Lyca*. Las muestras (en polvo) fueron depositadas en un soporte de Aluminio y medidas dentro de la región de 0 a 3000 cm⁻¹ con una resolución de < 4cm⁻¹.

Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS de X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Para la toma de los espectros XPS se ha utilizado un dispositivo *SPECS* equipado con un detector *Phoibos 150-9MCD*, con radiación Mg-K α ($h\nu = 1235.6$ eV) y radiación Al-K α ($h\nu = 1483.6$ eV) de fuente dual. Durante las medidas, se ha mantenido una presión por debajo de 10⁻⁹ Torr. Todas las muestras fueron medidas antes y después de condiciones de reducción (180 °C durante 5 h bajo corriente de H₂) en una celda catalítica de alta presión conectada a la cámara de análisis XPS. La intensidad de los picos ha sido calculada mediante sustracción de línea base no lineal tipo Shirley y corregida por la función de transmisión del espectrómetro. La cuantificación y la valoración de los espectros se ha realizado con la ayuda del *software* CASA, referenciando en base a C1s= 284.5 eV.

Resonancia magnética nuclear de estado sólido con rotación al ángulo mágico (NMR-MAS de Nuclear Magnetic Resonance Magic-Angle Spinning). Los análisis ¹⁵N NMR-MAS con y sin polarización cruzada (CP de *Cross-Polarization*) se llevaron a cabo en el ITQ en un instrumento Bruker Avance 400WB equipado con una sonda de 4 mm y con una frecuencia de rotación de la muestra de 10 kHz. Las medidas se realizaron en un rotor de 4 mm de ZrO₂.

Cromatografía de gases (GC, Gas Chromatography). Los cromatogramas se han obtenido en un equipo *Varian CP-3800* con un inyector automático *Varian CP-8400* y una columna *Carbowax*. El método utilizado empieza con una temperatura de inyección de 80 °C. Después de mantener la temperatura 2 minutos, la columna se calienta hasta una temperatura de 160 °C (7 °C/min) y, por último, se calienta hasta 240 °C (25 °C/min),

⁵⁰ T. Suoranta, M. Niemelä, P. Perämäki, Comparison of digestion methods for the determination of ruthenium in catalyst materials. *Talanta*, **2014**, *119*, 425

manteniéndose a dicha temperatura durante 1 minuto. Como estándar interno se ha usado dodecano.

Cromatografía de Gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, Gas Chromatography-Mass Spectrometry). Los análisis GC-MS se han llevado a cabo con el cromatógrafo *Agilent 6890N* equipado con una columna *HP-5* (30 m, 0.32 mm, 0.25 μm), acoplado a un espectrómetro de masas por impacto electrónico *Agilent 5973N*.

5.2) Síntesis de Grafenos:

Óxido de grafeno (GO).

Se obtuvo mediante el método de Hummers.⁵¹

Análisis Elemental: C: 48.2%, S: 1.6%, H: 2.2%, N: 0.06%

XRD: $2\theta = 11.5^\circ$ debido al plano (001) que corresponde a una separación interlamina $d = 7.64 \text{ \AA}$.

IR (pastilla de KBr, cm^{-1}): 3600-2400 cm^{-1} (ν O-H), 1700-1733 cm^{-1} (ν C=O), 1630-1612 cm^{-1} (ν H₂O), 1060 cm^{-1} (ν CO), 1384 cm^{-1} (δ O-H), 1270 cm^{-1} (ν O-H fenólico).

Óxido de grafeno reducido dopado con N y ¹⁵N (NH₂-rGO y ¹⁵NH₂-rGO).

El NH₂-rGO y ¹⁵NH₂-rGO se han obtenido a partir de un método de síntesis modificado, previamente descrito.⁵² Para ello se dispersaron 100 mg de GO (preparado previamente mediante el método de Hummers)² en 40 mL de etilenglicol, con la ayuda del ultrasonidos (3h). Posteriormente, se le añade 1 mL de una disolución de amoníaco al 25% en agua (¹⁵NH₃ para el soporte marcado), obteniéndose una mezcla de color marrón oscuro. La mezcla obtenida se transfiere a un autoclave de teflón y se calienta a 175 °C durante 16h. Finalmente, el precipitado obtenido se filtra, se lava con agua destilada hasta conseguir un pH=7 y se seca a 60 °C durante 24h.

Análisis Elemental: N=7.91%, C= 75.43%, H=1.69%

XRD = grafeno reducido.

IR (pastilla de KBr, cm^{-1}): 1580 cm^{-1} (ν N-H) and 1020 cm^{-1} (ν C-N).

⁵¹ (a) W.S. Hummers, R.E. Offeman. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339.

(b) F. Marta, P. Marta, A. Pedro, C. Patricia, C. Stéphane, M. Yann. In situ generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *ChemSusChem*, **2016**, 9, 1963.

⁵² L. Lai, L. Chen, D. Zhan, L. Sun, J. Liu, S. H. Lim, C. K. Poh, Z. Shen, J. Lin. One-step synthesis of NH₂-graphene from *in situ* graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties. *Carbon*, **2011**, 49, 3250.

5.3) Síntesis de los catalizadores mono- y bimetalicos.

En los cinco catalizadores sintetizados se han introducido un porcentaje teórico de metal del 3% en peso respecto al material grafénico.

5.3.1) Catalizadores monometalicos.

Ru@NH₂-rGO: Este material se ha preparado siguiendo el procedimiento previamente descrito por el grupo.¹⁴ En concreto, se pesan 100 mg de NH₂-rGO en un Fischer-Porter y se dispersan en 50 mL de THF anhidro y desoxigenado haciendo uso del ultrasonidos durante 90 minutos. Por otra parte, se pesan 10 mg (0.032 mmol) del precursor organometálico Ru(COD)(COT) en un vial Schlenk dentro de caja seca y se disuelven en 3 mL de THF anhidro y desoxigenado. Esta disolución se transfiere vía cánula al Fischer-Porter que contiene el NH₂-rGO dispersado y la mezcla resultante se presuriza a 3 bares de H₂. Después de 20 horas bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente se libera la presión de H₂ del Fischer-Porter y se filtra a vacío el sólido resultante, **Ru@NH₂-rGO**, utilizando una membrana de poliamida (Whatman membrane filters, 47mmx0,45µm) y lavando con 100 mL de THF. Finalmente, el **Ru@NH₂-rGO** se seca a 60 °C durante 24 horas. El tamaño de las nanopartículas ha sido medido mediante TEM, analizando una muestra del catalizador que contenía al menos 100 nanopartículas, obteniendo un valor medio de 1.5 ± 0.2 nm. Mediante ICP se observó un contenido metálico experimental de Ru de 2.5 %.

Pt@NH₂-rGO: Para su síntesis se ha seguido el mismo procedimiento anteriormente descrito para **Ru@NH₂-rGO**, con la diferencia que el precursor organometálico utilizado es Pt(NBE)₃ (8 mg, 0.017 mmol). El tamaño de las nanopartículas ha sido medido mediante TEM, analizando una muestra del catalizador que contenía al menos 100 nanopartículas, obteniendo un valor medio de 2.1 ± 0.4 nm. El contenido metálico ha sido cuantificado por XPS, dando un valor experimental de 2.4 %.

5.3.2) Catalizadores Bimetalicos

Ru₁Pt₁@NH₂-rGO (Ru:Pt 1:1): En un vial de tipo Schlenk se pesan 5 mg de Pt(NBE)₃ (0.010 mmol) y 3 mg Ru(COD)(COT) (0.010 mmol) dentro de la caja seca, y luego se disuelven con ayuda de 3 mL THF anhidro y desoxigenado, manteniendo la atmosfera inerte creada anteriormente. Después, la solución se transfiere vía cánula a un Fischer-Porter que contiene una suspensión de NH₂-rGO (100 mg) en 50 mL THF (anhidro y desoxigenado), previamente sonicada durante 90 minutos. Con agitación vigorosa, el Fischer-Porter se presuriza con 3 bar H₂, y se continúa agitando durante 20 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se libera la presión de H₂ y se

filtra a vacío el sólido resultante, el RuPt@NH₂-rGO (1:1), utilizando una membrana de poliamida (Whatman membrane filters, 47mmx0,45µm) y lavando con 100 mL de THF. Finalmente, el RuPt@NH₂-rGO (1:1) se seca a 60 °C durante 24 horas. El tamaño de las nanopartículas ha sido medido mediante TEM, analizando una muestra del catalizador que contenía al menos 100 nanopartículas, obteniendo un valor medio de 1.7 ± 0.3 nm. El contenido metálico ha sido cuantificado por XPS, dando un valor experimental de 3.6 %.

Ru₅Pt₁@NH₂-rGO (Ru:Pt 5:1): Para su síntesis se ha seguido el mismo procedimiento anteriormente descrito para **Ru₁Pt₁@NH₂-rGO**, con la diferencia que se añade 2 mg Pt(NBE)₃ (0.0042 mmol) y 5 mg Ru(COD(COT)) (0.016 mmol). El tamaño de las nanopartículas ha sido medido mediante TEM, analizando una muestra del catalizador que contenía al menos 100 nanopartículas, obteniendo un valor medio de 1.6 ± 0.4 nm. El contenido metálico ha sido cuantificado por XPS, dando un valor experimental de 2.4 %.

Ru₁Pt₅@NH₂-rGO (Ru:Pt 1:5): Para su síntesis se ha seguido el mismo procedimiento anteriormente descrito para **Ru₁Pt₁@NH₂-rGO**, con la diferencia que se añade 7 mg Pt(NBE)₃ (0.015 mmol) y 1 mg Ru(COD(COT)) (0.0032 mmol). El tamaño de las nanopartículas ha sido medido mediante TEM, analizando una muestra del catalizador que contenía al menos 100 nanopartículas, obteniendo un valor medio de 1.9 ± 0.3 nm. El contenido metálico ha sido cuantificado por XPS, dando un valor experimental de 2.9 %.

5.4) Reacciones de Hidrogenación

La hidrogenación de la acetofenona se llevó a cabo en un reactor autoclave *engineer* de 25 mL, equipado con un agitador mecánico (750 rpm aprox.). Las hidrogenaciones se realizaron de manera que la relación molar metal-sustrato fuera de 1:200. De esta manera, teniendo en cuenta que se utilizaron 60 µL de acetofenona en cada experimento ($\rho = 1.03$ g/mL, 0.5 mmol) y que cada catalizador posee un 3% del metal correspondiente, se añadió un 0.5 % de catalizador en cada reacción, lo que supone 0.0025 mmol de metal en cada caso. Las cantidades exactas de cada catalizador añadidas durante la catálisis se muestran en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Cantidad de catalizador añadida en función del metal.

Catalizador	Peso (mg)
Ru@NH₂-rGO	10
Pt@NH₂-rGO	20
Ru₁Pt₁@NH₂-rGO	15
Ru₅Pt₁@NH₂-rGO	12
Ru₁Pt₅@NH₂-rGO	18

La cantidad determinada del catalizador en cada caso se dispersa en 10 mL de THF en ultrasonidos durante 90 minutos. El catalizador dispersado se transfiere al reactor y se realizan tres purgas con H₂, presurizándolo, finalmente, a 35 bar de H₂. Se calienta el reactor a 150 °C, alcanzándose los 50 bares de presión. Se mantiene el catalizador bajo estas condiciones durante una hora, para asegurarse la reducción y activación del metal activo y, a continuación, se introducen los 60 µL de acetofenona con ayuda de una jeringa Hamilton de 250 µL. Después de mantener la reacción durante 20 horas, se apaga la temperatura del reactor y se deja enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se apaga el agitador y se despresuriza. Finalmente, el catalizador se separa de los productos de reacción por filtración y se analiza la mezcla de productos mediante GC y GC-MS utilizando dodecano como estándar interno.

6. ANEXOS

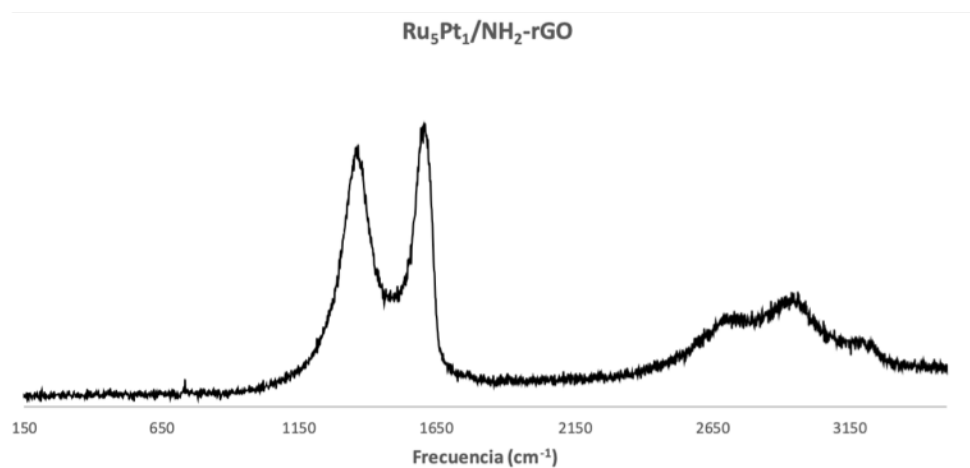


Figura S1. Espectro Raman de Ru₅Pt₁@NH₂-rGO.

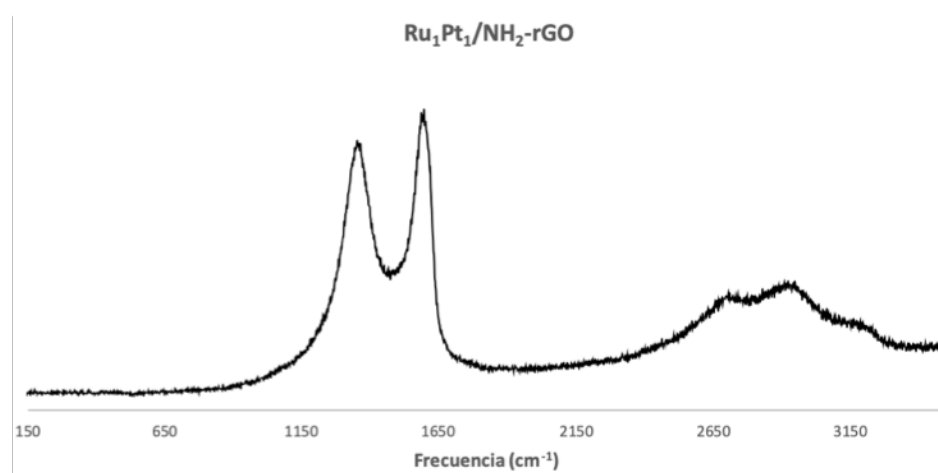


Figura S2: Espectro Raman de Ru₁Pt₁@NH₂-rGO

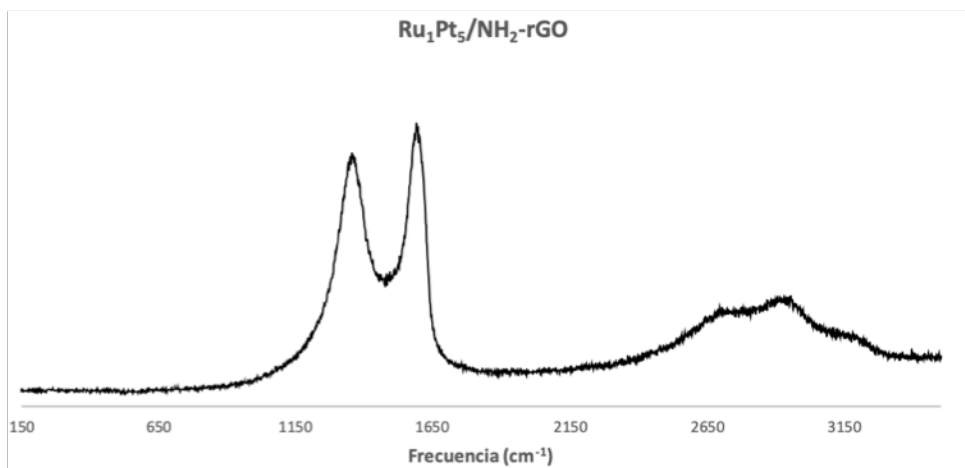


Figura S3: Espectro Raman de Ru₁Pt₅@NH₂-rGO.

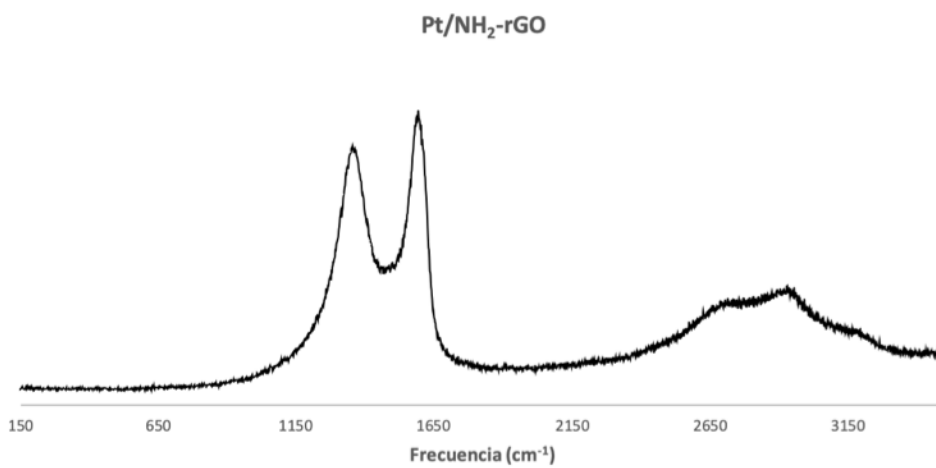


Figura S4: Espectro Raman de Pt@NH₂-rGO.

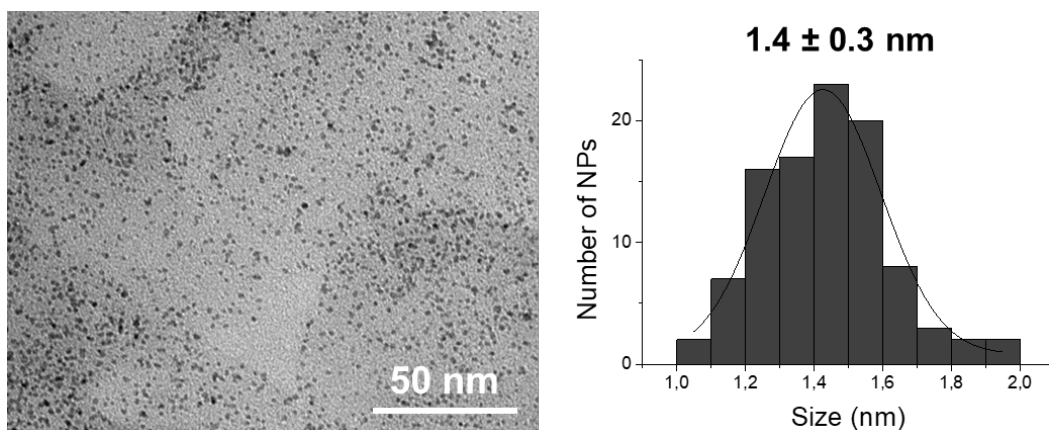


Figura S5: Imagen TEM e histograma de la distribución de tamaño de Ru@¹⁵NH₂-rGO.

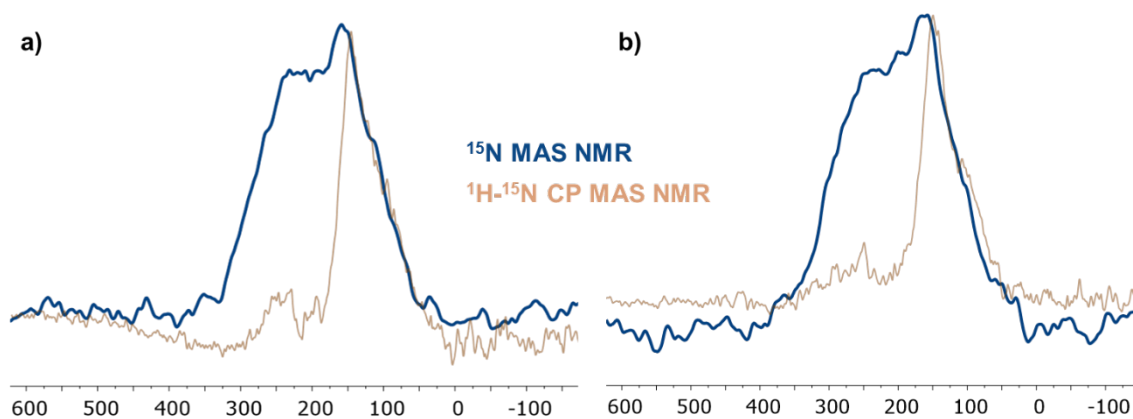


Figura S6: Espectros ^{15}N MAS (azul) y CP-MAS (naranja) de a) $^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$ y b) $\text{Ru}@^{15}\text{NH}_2\text{-rGO}$.

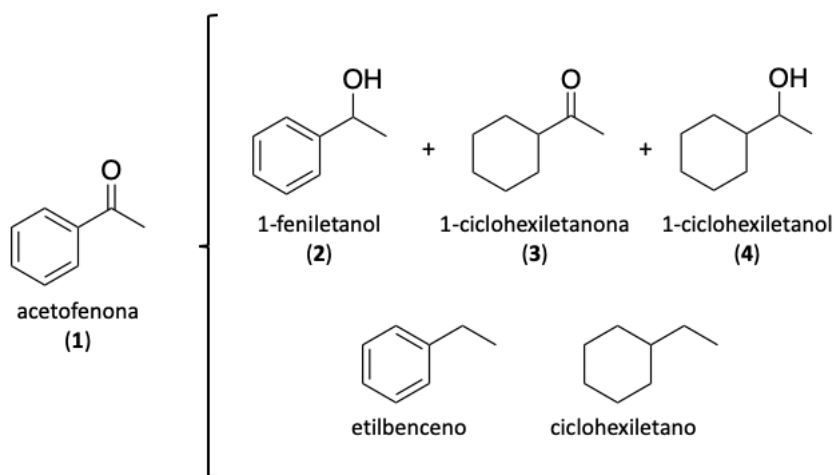


Figura S7: Productos posibles de la reacción de hidrogenación de la acetofenona (2, 3 y 4) y la deshidrodeoxygenación (etilbenceno y ciclohexiletano).

7. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ P. T. Anastas, J. C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- ² a) P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson. Catalysis as a foundational pillar of Green chemistry, *Appl. Catal.*, **2001**, 221, 3 b) A. Ivankovic, A. Dronjic, A. M. Bevanda, S. Talic. Review of 12 principles of Green chemistry in practice. *Int. J. Sust. Green Energ.*, **2017**, 6, 39.
- ³ T. U. Onuegbu, A. S. Ogbuagbu, M. O. Ekeoma. The role of catalysis in Green chemistry of chemicals for sustainable future. *J. Basic Phys. Res.*, **2011**, 2, 86.
- ⁴ a) P. W. N. M. van Leeuwen. *Homogenous catalysis*; Kluwer, 2004. b) B. Cornils, W. A. Herrmann. Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view. *J. Catal.*, **2003**, 216, 23.
- ⁵ A. Wang, X. Li, R. Prins. *Introduction to Heterogenous Catalysis*; Advanced Textbooks in Chemistry, 2016.
- ⁶ a) L. Liu, A. Corma. Metal catalysts for heterogenous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 4981. b) M. Boronat, A. Leyva-Pérez, A. Corma. Theoretical and experimental insights into the origin of the catalytic activity of subnanometric gold clusters: attempts to predict reactivity with clusters and nanoparticles of gold. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, 834.
- ⁷ a) A. Roucoux, J. Schulz and H. Patin. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3757; (b) D. Astruc. *Nanoparticles and Catalysis*; Wiley-VCH:Weinheim, 2008. (c) P. Serp, K. Philippot. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Wiley-VCH:Weinheim, 2013.
- ⁸ S. Navalón, A. Dhakshinmoorthy, M. Alvaro, H. Garcia. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordin. Chem. Rev.*, **2016**, 312, 99.
- ⁹ S. E. Davis, M. S. Ide, R. J. Davis. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. *Green Chem.*, **2013**, 15, 17.
- ¹⁰ a) P. K. Mandal, D. K. Chand. Palladium nanoparticles catalyzed Suzuki cross-coupling reactions in ambient conditions. *Catal. Commun.*, **2013**, 31, 16.
- ¹¹ C. Taglang, L. M. Martínez-Prieto, I. Del Rosal, L. Maron, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, S. Perato, A. San Lone, C. Puente *et al.*, Enantiospecific C-H activation using ruthenium nanocatalyst. *Angew. Chem.* **2015**, 54, 1074.
- ¹² a) M. Feliz, M. Puche, P. Atienzar, P. Concepción, S. Cordier, Y. Molard. In situ generation of active molybdenum octahedral clusters for photocatalytic hydrogen production from water. *ChemSusChem*, **2016**, 9, 1963. b) E. J. Popczun, C. G. Read, C. W. Roske, N. S. Lewis, R. E. Schaak. Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles. *Angew. Chem.* **2014**, 53, 5427.
- ¹³ a) L. M. Martínez-Prieto, A. Ferry, L. Rakers, C. Richer, P. Lecante, K. Philippot, B. Chaudret, F. Glorius. Long-chain NHC-stabilized RuNPs as versatile catalysis for one-pot oxidation/hydrogenation reactions. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 4768. b) J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira. Transition-Metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recyclable catalysis for biphasic hydrogenation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4228. c) V. Pareek
- ¹⁴ L. M. Martínez-Prieto, M. Puche, C. Cerezo-Navarrete, B. Chaudret. Uniform Ru nanoparticles on N-doped graphene for selective hydrogenation of fatty acids to alcohols. *J. Catal.*, **2019**, 377, 429.
- ¹⁵ a) H. Duan, D. Wang, Y. Li, Green chemistry for nanoparticle synthesis, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 5778. b) N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 7610.

- ¹⁶ C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Collière, K. Fajerweg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica, K. Philippot. Organometallic approach for the synthesis of nanostructures. *NJC*, **2013**, *37*, 3374.
- ¹⁷ S. Gentry, S. Kendra, M. Bezpalko. Ostwald Ripening in Metallic Nanoparticles: Stochastic Kinetics. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 12736.
- ¹⁸ L.M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, Organometallic Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Surface Chemistry, and Insights into Ligand Coordination, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 376-384.
- ¹⁹ F. Rodríguez-Reinoso. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, **1998**, *36*, 159.
- ²⁰ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric field in atomically thin carbon films. *Science*, **2004**, *306*, 666.
- ²¹ a) S. Gosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau. Extremely high thermal conductivity of Graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectric circuits. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 151911. b) X. Zhang, Z. Sui, B. Xu, S. Yue, Y. Luo, W. Zhan, B. Liu. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 6494. c) A. Vakil, N. Engheta. Transformation optics using graphene. *Science*, **2011**, *332*, 1291.
- ²² a) D. A. C. Browson, D. K. Kampouris, C. E. Banks. An overview of Graphene in energy production and storage applications. *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 4873. b) R. K. Singh, R. Kumar, D. P. Singh. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 64993. c) S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *312*, 99-148.
- ²³ a) D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 1233. b) S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 6179.
- ²⁴ R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati. The role of Graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.*, **2015**, *14*, 271.
- ²⁵ a) W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339. b) J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon*, **2013**, *64*, 225.
- ²⁶ H. Duan, D. Wang, Y. Li. Green Chemistry for nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 5778.
- ²⁷ a) B. Xiong, Y. Zhou, Y. Zhao, J. Wang, X. Chen, R. O'Hayre, Z. Shao. The use of nitrogen-doped Graphene supporting Pt nanoparticles as a catalyst for methanol electrocatalytic oxidation. *Carbon*, **2013**, *52*, 181. b) J. Bai, Q. Zhu, Z. Lu, H. Dong, J. Yu, L. Dong. Nitrogen-doped Graphene as catalysts and catalyst supports for oxygen reduction in both acidic and alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2013**, *38*, 1413 c) C. Zhang, J. Sha, H. Fei, M. Liu, S. Yazdi, J. Zhang, Q. Zhong, X. Zou, N. Zhao, H. Yu, Z, et al. Single-atomic ruthenium catalytic sites on nitrogen-doped Graphene for oxygen reduction reaction in acidic medium. *ACS Nano*, **2017**, *11*, 6930d) Z-S. Wu, S. Yang, Y. Sun, K. Parvez, X. feng, K. Müllen. 3D nitrogen-doped Graphene aerogel-supported Fe₃O₄ nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Am. Chem.*, **2012**, *134*, 9082. e) R. I. Jafri, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu. Nitrogen doped Graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton Exchange membrane fuel cell. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 7114.
- ²⁸ a) T. Chen, V.O. Rodionov Controllable catalysis with nanoparticles: bimetallic alloy systems and surface adsorbates. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4025. b) M. Sankar, N. Dimitratos, P.J. Miedziak, P.P. Wells, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 8099. c) Ed. Y-W. Zhang, Wiley-VCH. Bimetallic Nanostructures: Shape-Controlled Synthesis for Catalysis, Plasmonics and sensing applications. Weinheim, 2018.

- ²⁹ N. Toshima, T. Yonezawa. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications, *NJC*, **1998**, *22*, 1179.
- ³⁰ G. Sharma, A. Kumar, S. Sharma, M. Naushad, R. P. Dwivedi, Z. A. AlOthman, G. T. Mola. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. *Journal of King Saud University*, **2019**, *31*, 257.
- ³¹ A. K. Singh, Q. Xu. Synergistic catalysis over bimetallic alloy nanoparticles. *ChemCatChem*. **2013**, *5*, 652.
- ³² S. Alayoglu, P. Zavalij, B. Eichhorn, Q. Wang, A. I. Frenkel, P. Chupas. Structural and architectural evaluation of bimetallic nanoparticles: A case study of Pt-Ru Core-Shell and Alloy Nanoparticles. *ACS Nano*, **2009**, *3*, 3127.
- ³³ R. Harpeness, A. Gedanken. Microwave synthesis of core-shell gold-palladium bimetallic nanoparticles. *Langmuir*, **2004**, *20*, 3431.
- ³⁴ a) C. Pan, F. Dassenoy, M-J. Casanove, K. Philippot, C. Amiens, P. Lecante, A. Mosset, B. Chaudret. A new synthetic method toward bimetallic ruthenium platinum nanoparticles; composition induced structural changes. *J. Phys. Chem B*. **1999**, *103*, 10098. b) F. Dassenoy, M-J. Casanove, P. Lecante. Size and composition effects in polymer-protected ultrafine bimetallic Pt_xRu_{1-x} (0<x<1) particles. *Phys. Rev. B.*, **2001**, *63*, 235407
- ³⁵ a) P. Lara, M-J. Casanove, P. Lecante, P-F Fazzini, K. Philippot, B. Chaudret. Segregation at a small scale: synthesis of core-shell bimetallic RuPt nanoparticles, characterization and solid-state NMR studies. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 3578. b) P. Lara, T. Ayvali, M-J. Casanove, P. Lecante, A. Mayoral, P-F. Fazzini, K. Philippot, B. Chaudret. On the influence of diphosphine ligands on the chemical order in small RuPt nanoparticles: combined structural and surface reactivity studies. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 372. c) D. Bouzouita, G. Lippens, E.A. Baquero, P.F. Fazzini, G. Pieters, Y. Coppel, P. Lecante, S. Tricard, L.M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, Tuning the Catalytic Activity and Selectivity of Water-Soluble Bimetallic RuPt Nanoparticles by Modifying their Surface Metal Distribution, *Nanoscale*, **2019**, DOI: 10.1039/C9NR04149D.
- ³⁶ C. Amiens, B. Chaudret, D.Ciuculescu, V. Collière, K Fajerweg, *et al.*, Organometallic approach for the synthesis of nanostructures. *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 3374.
- ³⁷ L. M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, Organometallic Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Surface Chemistry, and Insights into Ligand Coordination. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 376.
- ³⁸ P. Lara, K. Philippot, The hydrogenation of nitroarenes mediated by platinum nanoparticles: an overview, *Catal. Sci. Tech.*, **2014**, *4*, 2445.
- ³⁹ L. M. Martínez-Prieto, I. Cano, A. Márquez, E. A. Baquero, S. Tricard, L. Cusinato, I. del Rosal, R. Poteau, Y. Coppel, K. Philippot *et al.* Zwitterionic amidinates as effective ligands for platinum nanoparticle hydrogenation catalysts. *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 2931.
- ⁴⁰ El % de Pt está siendo actualmente calculado mediante medidas de fluorescencia de Rayos X, obteniéndose resultados cercanos a los teóricos, pero por cuestión de tiempo no han podido ser incluidos en este trabajo fin de máster.
- ⁴¹ R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.*, **2011**, *60*, 413.
- ⁴² S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, **2007**, *45*, 1558.
- ⁴³ A. M. Dimiev, S. Eigler (Eds.), Graphene Oxide: Fundamentals and Applications, first ed., John Wiley & Sons, Ltd. Published 2017 by John Wiley & Sons, Ltd., 2017.
- ⁴⁴ L. Lai, L. Chen, D. Zhan, L. Sun, J. Liu, S. H. Lim, C. K. Poh, Z. Shen, J. Lin. One-step synthesis of NH₂-graphene from in situ graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties. *Carbon*, **2011**, *49*, 3250.
- ⁴⁵ D. J. Morgan, Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surf. Interf. Anal.*, **2015**, *47*, 1072.
- ⁴⁶ Condiciones de reducción: 180 °C bajo una corriente de H₂ durante 5h.

- ⁴⁷ F. Sen, G. Gökagaç. Different Sized Platinum Nanoparticles Supported on Carbon: An XPS Study on These Methanol Oxidation Catalysts. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 5715.
- ⁴⁸ A. R. MacIntosh, G. Jiang, P. Zamani, Z. Song, A. Riese, K. J. Harris, X. Fu, Z. Chen, X. Sun, G. R. Goward. Phosphorus and nitrogen centers in doped graphene and carbon nanotubes analyzed through solid-state NMR. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 6593.
- ⁴⁹ P. Leszek, P. Tomasz, S. Jerzy, K. Lech, S. Edward, ¹H NMR assignment corrections and ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR coordination shifts structural correlations in Fe(II), Ru(II) and Os(II) cationic complexes with 2,20-bipyridine and 1,10-phenanthroline, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 450.
- ⁵⁰ T. Suoranta, M. Niemelä, P. Perämäki, Comparison of digestion methods for the determination of ruthenium in catalyst materials. *Talanta*, **2014**, *119*, 425