

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA  
(UPV – CSIC)



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



EXCELENCIA  
SEVERO  
OCHOA  
07/2013-06/2017  
07/2017-06/2021  
2023-2026



CSIC  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

# **Catalizadores heterogéneos de rodio y cobalto para la hidroformilación de olefinas y la reacción de evolución del hidrógeno**

Tesis doctoral

Presentada por

Carmen Galdeano Ruano

Dirigida por

DR. PASCUAL OÑA BURGOS

València, Febrero de 2024



Dr. PASCUAL OÑA BURGOS, Científico Titular del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV – CSIC).

*CERTIFICA:* Que la presente tesis titulada: “**Catalizadores heterogéneos de rodio y cobalto para la hidroformilación de olefinas y la reacción de evolución del hidrógeno**”, ha sido desarrollada por Carmen Galdeano Ruano, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV – CSIC) de la Universitat Politècnica de València.

Dr. Pascual Oña Burgos



## Agradecimientos

Ahora que se acaba esta etapa, me gustaría agradecerse a la persona por la que estoy aquí, mi director Pascual Oña, gracias por pensar en mí para pedir la FPU, por tu humanidad y tu cercanía, que al final son lo más importante.

Gracias también a Avelino Corma, porque gracias a él he podido realizar la tesis en el ITQ, un honor para mí que hace unos años ni siquiera imaginaba.

Christian Wittee, Alberto Roldán, José Luis Olloqui, Inma Márquez y Juan Pedro Holgado, gracias por ayudarme a completar los resultados de esta tesis y por estar dispuestos a reunirnos y resolver mis dudas.

A mis compañeros de grupo: Silvia, Jordan, Álvaro, Adrián, Christian, José Luis, Gonzalo, Gustavo, y Marcos, gracias por estar ahí y ofrecerme siempre vuestra ayuda y vuestra compañía, lo valoro mucho. A vosotros, y a Jaime y Wilson, muchas gracias por venir al sincrotrón, fuisteis de gran ayuda.

A mis antiguos compañeros del laboratorio 1B2: Nastia, Javi, Chema y Manu, muchas gracias por los meses del principio y las charlas en el laboratorio, los días eran más alegres junto a vosotros. A los viejos amigos, Bea, María, Jose Miguel Carceller y Rossella, gracias por las comidas y todos los buenos momentos, los recuerdo con mucho cariño. A Camilo, por tu positividad, por tener siempre unas palabras amables que decir y por interesarte siempre por mí. Gracias a los compañeros que siempre tienen un momento para pararse a hablar conmigo: Aida, Adrián, Ferran, Nacho, Carles, y también a dos personas que cada vez que veo me alegran el día, Adelina de Raman y Alicia de microscopía. Gracias a los técnicos y al taller del ITQ, especialmente al de informática, y al servicio de microscopía por ayudarnos con nuestro trabajo.

Jose, simple y llanamente, creo que no estaría escribiendo estos agradecimientos si no fuese por ti. Gracias por acogeme en tu caserío, aunque yo lo convirtiera en un cortijo. Gracias por animarme día tras día durante cinco años, por hacerme reír, por todo lo que me has ayudado para que esta tesis y yo salgamos adelante, por los reactores, por el croma, por el microondas, la lista sigue así que en definitiva por implicarte tanto. Como tú dices, he costado de criar, pero espero haberte podido dar la mínima parte de lo que tú has hecho por mí. Aupa Oñati eta eskerrik asko!

A mis amigos de El Ejido: Maribel, María del Mar, Sonia, María Jesús, Emilio, María Elena, Lorena y Jose Cabrera, gracias por las risas y hacerme sentir tan querida cuando estoy con vosotros, creo que no sabéis cuánto os he echado de menos. Y a mi amiga de Almería, Belén, gracias por todas las horas al teléfono, por tus qué pasa flor, por animarme siempre y por tu alegría contagiosa, me siento muy afortunada de tenerte como amiga. Ojalá muchos años más con vosotros.

Ferran, i què hauria fet sense tu? Des de que era la pesada del croma fins ara que sóc la pesada a seques, gràcies per convertir-te en el meu suport més gran, per ser una gran part de la meva vida, per saber només amb un hola, si em passa alguna cosa. La teva ajuda en aquesta tesi ha estat més de la que hauria volgut, però he tingut la sort de tenir-te al meu costat.

Me gustaría terminar dando las gracias a mi familia. A mis tíos María del Mar y Avelino, muchas gracias por aquellos años que pasé con vosotros, porque aunque cada vez quedan más lejos, no los olvido. A mis padres y mi hermano, gracias por entender que no vaya mucho, por estar siempre pendientes de mí, por valorar mi trabajo e interesaros por todo lo que hago, aunque a veces yo no tenga muchas ganas de hablar. Gracias por cuidarme tanto.

*A mi familia,*





*Caminante, son tus huellas  
el camino y nada más;  
Caminante, no hay camino,  
se hace camino al andar.*

Antonio Machado,  
Proverbios y cantares (Campos de Castilla, 1912)



# Índice

## Capítulo 1. Introducción general

1.1	Origen de la química sostenible y situación actual .....	5
1.2	Principios de la Química Verde .....	6
1.3	La catálisis.....	12
1.3.1	Procesos catalíticos mediados por hidrógeno.....	14
1.3.1.1	El hidrógeno y su producción .....	14
1.3.1.2	Hidroformilación de olefinas .....	16
1.3.2	Catálisis heterogénea.....	19
1.3.2.1	Catalizadores metálicos soportados .....	20
1.3.2.1.1	Tamaño de las partículas.....	21
1.3.2.1.2	Soporte y estabilidad de las nanopartículas .....	25
1.4	Referencias .....	32

## Capítulo 2. Objetivos.....45

## Capítulo 3. Materiales y métodos

3.1	General.....	51
3.2	Procedimientos experimentales .....	51
3.2.1	Síntesis de catalizadores de rodio.....	51
3.2.1.1	Síntesis de catalizadores Rh <sub>2</sub> P-1@C.....	51
3.2.1.2	Síntesis de 1%Rh <sub>2</sub> P-1@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1%Rh <sub>2</sub> P-1@CeO <sub>2</sub> , 1%Rh <sub>2</sub> P-1@La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1%Rh <sub>2</sub> P-1@ZnO .....	52
3.2.1.3	Síntesis de Rh <sub>2</sub> P-2@C .....	52
3.2.1.4	Síntesis de Rh@C .....	52
3.2.1.5	Síntesis de Rh-N@C .....	53

3.2.2	Síntesis de catalizadores de cobalto .....	53
3.2.2.1	Síntesis de 1%CoN <sub>x</sub> @NC.....	53
3.2.2.2	Síntesis 1%Co <sub>2</sub> P@C .....	54
3.2.2.3	Síntesis 1%Co <sub>2</sub> PN <sub>x</sub> @NC .....	54
3.2.2.4	Síntesis de 1%Co@C .....	54
3.2.3	Estudios catalíticos.....	54
3.2.3.1	Preparación del electrodo y medidas electroquímicas de la reacción de evolución del hidrógeno.....	54
3.2.3.2	Estudio catalítico y reúsos de los materiales de rodio en la hidroformilación en fase líquida .....	58
3.2.3.3	Estudio catalítico y reúsos de los materiales de cobalto en la hidroformilación en fase líquida.....	59
3.2.3.4	Estudio catalítico de la hidroformilación en fase gas	59
3.2.3.5	Estudio catalítico de la hidroaminometilación en fase líquida.....	59
3.3	Técnicas instrumentales.....	60
3.3.1	Análisis químico por Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) .....	60
3.3.2	Quimisorción de CO.....	60
3.3.3	Intercambio isotópico.....	61
3.3.4	Espectroscopia Raman .....	61
3.3.5	Desorción de amoniaco a temperatura programada .....	62
3.3.6	Fisorción de nitrógeno .....	62
3.3.7	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	63
3.3.8	Cromatografía de gases .....	63
3.3.9	Microscopía electrónica .....	63
3.3.10	Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) .....	64

3.3.11	Fluorescencia de rayos X .....	68
3.3.12	Difracción de rayos X de polvo.....	69
3.3.13	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X...	69
3.4	Referencias .....	71

## **Capítulo 4. Síntesis y caracterización de nanopartículas de Rh y Rh<sub>2</sub>P soportadas**

4.1	Introducción.....	77
4.2	Objetivos.....	83
4.3	Resultados y discusión.....	84
4.3.1	Síntesis de catalizadores.....	84
4.3.2	Caracterización de los materiales soportados sobre carbón.....	85
4.3.2.1	Fluorescencia de rayos X.....	85
4.3.2.2	Microscopía electrónica y análisis EDX.....	86
4.3.2.3	Efecto del método de síntesis y el contenido metálico.....	86
4.3.2.4	Difracción de rayos X.....	93
4.3.2.5	Intercambio isotópico, espectroscopia Raman y quimisorción de CO .....	95
4.3.2.6	XPS .....	100
4.3.2.7	XAS.....	102
4.3.3	Estudio de la temperatura de pirólisis del material .....	108
4.3.3.1	Microscopía electrónica .....	108
4.3.3.2	Análisis termogravimétrico.....	111
4.3.3.3	XAS in-situ .....	112
4.3.4	Óxidos inorgánicos.....	114

4.3.4.1	Microscopía electrónica .....	114
4.3.4.2	Difracción de rayos X .....	116
4.4	Conclusiones.....	118
4.5	Referencias .....	119

## **Capítulo 5. Electrodo basado en Rh<sub>2</sub>P para la reacción de evolución del hidrógeno**

5.1.	Introducción.....	131
5.2.	Objetivos.....	134
5.3.	Resultados y discusión.....	135
5.3.1.	Caracterización estructural de Rh <sub>2</sub> P-1@C dispersado sobre Nafion.....	135
5.3.2.	Medidas electroquímicas del catalizador Rh <sub>2</sub> P-1@C .....	137
5.3.3.	Estabilidad del catalizador Rh <sub>2</sub> P-1@C.....	147
5.3.4.	Efecto de la introducción de fósforo: comparación de los catalizadores Rh <sub>2</sub> P-1@C y Rh@C .....	150
5.3.5.	Efecto del método de síntesis del electrocatalizador basado en fosforo de rodio: comparación de los catalizadores Rh <sub>2</sub> P-1@C y Rh <sub>2</sub> P-2@C .....	151
5.3.6.	Investigación computacional .....	155
5.3.6.1.	Consideraciones previas.....	155
5.3.6.2.	Simulación atómica del HER en Rh <sub>2</sub> P (100) .....	157
5.3.6.3.	Disociación del agua en Rh <sub>2</sub> P (100) .....	161
5.3.6.4.	Mecanismo de Volmer-Heyrowsky.....	163
5.3.6.5.	Mecanismo de Volmer-Tafel .....	164
5.4.	Conclusiones.....	167
5.5.	Referencias .....	168

## Capítulo 6. Hidroformilación de olefinas con catalizadores de Rh y Rh<sub>2</sub>P

6.1	Introducción.....	179
6.2	Objetivos.....	185
6.3	Resultados y discusión.....	185
6.3.1	Estudio catalítico de la hidroformilación de olefinas en fase líquida: efecto del fósforo y del método de síntesis.....	185
6.3.2	Estudio del efecto de la carga metálica en la actividad catalítica.....	188
6.3.3	Generalidad de la reacción con el catalizador Rh <sub>2</sub> P-1@C.....	190
6.3.4	Comparación de la actividad catalítica de Rh <sub>2</sub> P-1@C y RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	191
6.3.4.1	Cálculo de la energía de activación.....	197
6.3.5	Estabilidad del material Rh <sub>2</sub> P-1@C y caracterización post-catálisis.....	198
6.3.5.1	Estudio de la sinterización y reúsos.....	199
6.3.5.2	Lixiviado.....	204
6.3.5.3	Caracterización XAS post-catálisis.....	207
6.3.6	Estudio del efecto del soporte sobre la actividad catalítica y la estabilidad del material.....	210
6.3.7	Estudio catalítico de la hidroformilación de etileno en lecho fijo.....	216
6.3.8	Estudio catalítico de la hidroaminometilación de olefinas en fase líquida.....	219
6.4	Conclusiones.....	224
6.5	Referencias.....	225

## **Capítulo 7. Catalizadores heterogéneos basados en Co y Co<sub>2</sub>P aplicados en la hidroformilación de olefinas**

7.1	Introducción.....	239
7.2	Objetivos.....	242
7.3	Resultados y discusión.....	243
7.3.1	Síntesis de los catalizadores .....	243
7.3.2	Caracterización de los catalizadores .....	243
7.3.2.1	Fluorescencia de rayos X .....	243
7.3.2.2	Microscopía electrónica .....	244
7.3.2.3	Difracción de rayos X .....	249
7.3.2.4	Espectroscopia de absorción de rayos X.....	250
7.3.2.5	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.....	254
7.3.3	Actividad catalítica.....	257
7.3.3.1	Estudio cinético de CoN <sub>x</sub> @NC y campo de aplicación del catalizador .....	260
7.3.3.2	Estabilidad de los catalizadores basados en cobalto	262
7.3.4	Modelado atómico de CoN <sub>x</sub> @NC.....	265
7.4	Conclusiones.....	269
7.5	Referencias .....	270

## **Capítulo 8. Conclusiones.....277**

## **Glosario de abreviaturas.....281**

## **Resumen.....291**

## **Resum.....293**

## **Summary.....296**



**Capítulo 1.**  
**Introducción**



## Índice

1.1	Origen de la química sostenible y situación actual .....	5
1.2	Principios de la Química Verde .....	6
1.3	La catálisis .....	12
1.3.1	Procesos catalíticos mediados por hidrógeno.....	14
1.3.1.1	El hidrógeno y su producción .....	14
1.3.1.2	Hidroformilación de olefinas .....	16
1.3.2	Catálisis heterogénea.....	19
1.3.2.1	Catalizadores metálicos soportados .....	20
1.3.2.1.1	Tamaño de las partículas.....	21
1.3.2.1.2	Soporte y estabilidad de las nanopartículas .....	25
1.4	Referencias .....	32



## 1.1 Origen de la química sostenible y situación actual

A mediados del siglo XX, la química se concibió como solución a una serie de necesidades sociales y se convirtió en una ciencia esencial. Los químicos e ingenieros químicos tuvieron el privilegio de trabajar en un área con pocas limitaciones durante mucho tiempo y pudieron sintetizar productos químicos que fueron la base de numerosos procesos actuales. Estos productos y sus respectivas tecnologías de producción, permitieron a la humanidad lograr una mayor longevidad y una calidad de vida mucho mejores [1].

Sin embargo, la rápida y a menudo descontrolada expansión humana ha dado lugar a numerosas interacciones entre la población creciente, al consumo y al desarrollo industrial, así como a daños ambientales. En concreto, el impacto sobre la salud y el medio ambiente de este nivel de producción, uso y liberación de productos químicos en cantidades cada vez mayores han suscitado preocupaciones globales que dieron lugar al planteamiento de un modelo global de Desarrollo Sostenible en la década de 1980 [2]. La Comisión Mundial sobre Medio Ambiente y Desarrollo afirmó en su informe titulado "Nuestro Futuro Común" que el desarrollo sostenible "debería satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones para satisfacer sus propias necesidades" [3]. Aunque algunos de los problemas ambientales y de salud causados por algunos procesos químicos y/o el uso inadecuado de algunos productos químicos en las décadas de 1970 y 1980 se abordaron y se solucionaron localmente, varios problemas se transformaron en fenómenos globales, como por ejemplo las emisiones de gases de efecto invernadero, la destrucción de la capa de ozono, la acidificación de los océanos, la contaminación por micro y nanopartículas, etc. [1].

Una de las respuestas generadas ante los crecientes problemas ambientales fue la evolución de la química verde (*Green Chemistry*), que comenzó en la década de 1980 y se convirtió en un concepto de referencia a fines de la década de 1990 [4]. Los primeros defensores definieron la química verde

## *Capítulo 1*

al cambiar el enfoque de la eliminación de los residuos a prevenir su generación [5]. Los impactos ambientales de productos químicos, materiales y prácticas peligrosas fueron abordados en los llamados 12 principios de la química verde, que no han cambiado en los últimos 25 años, lo que indica su naturaleza atemporal [6].

En 2015, las Naciones Unidas identificaron 17 objetivos de desarrollo sostenible (ODS) con objetivos específicos para los próximos 15 años. Los ODS requieren la cooperación de todas las áreas de la vida y la medición y seguimiento con indicadores globales, regionales y nacionales. Según estos objetivos de desarrollo la definición de sostenibilidad debería ser una propiedad intrínseca de un material, un proceso o una tecnología [7].

En general, la química sostenible debería utilizar los recursos, incluida la energía, a un ritmo al que puedan reemplazarse naturalmente. En resumen, lo ideal sería encontrar un equilibrio constante y dinámico entre todas las partes consideradas.

### **1.2 Principios de la Química Verde**

La Química Verde se define como “el diseño de productos químicos y procesos para reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias nocivas”. Esto se cristaliza en los llamados doce Principios de la Química Verde, que son una serie de pautas que sirven como guía a los químicos para alcanzar el objetivo global de la sostenibilidad. Dichas directrices, que se comentan a continuación, fueron introducidas por Paul Anastas y John Warner en 1998 [4,5], estas son:

**1. Prevención.** Este es el primero de los doce principios de la Química Verde, que se basa en que es preferible prevenir la generación de un residuo que tratarlo o limpiarlo una vez que se ha formado. En el año 1992 Roger Sheldon introdujo el Factor de Impacto Ambiental (Factor E), que sirve para cuantificar la cantidad de residuo generado por kilogramo de producto (Ec. 1.1) y se utiliza para evaluar si un proceso es ambientalmente viable [8].

$$\text{Factor E} = \frac{\text{Kg de residuo generado}}{\text{Kg de producto}} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Un ejemplo de mejora del impacto ambiental es la síntesis tradicional del óxido de etileno, la cual se llevaba a cabo con 2-cloroetileno como intermedio con un factor E de 5, lo que significa que por cada kilogramo de producto, se desechaban 5 kg de residuos sin contar el agua contaminada. Al eliminar el cloro como reactivo y emplear oxígeno molecular en la síntesis, el factor E disminuyó hasta los 0,3 kg de residuo (**Figura 1.1**) [8–10]. En otras ocasiones, cuando no se puede evitar la formación de subproductos, una solución posible es emplear el residuo generado como material de partida en otro proceso, reincorporando el material en el ciclo de vida [4,11].

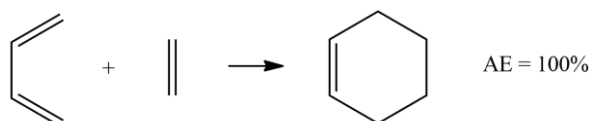


**Figura 1.1.** Oxidación del etileno.

**2. Economía atómica.** En 1990 Barry Trost introdujo el concepto de Economía o Eficiencia Atómica, que hace referencia a que los métodos sintéticos deben diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales empleados en el producto final. La Eficiencia Atómica (EA, Ec. 1.2) es un valor teórico creado para evaluar rápidamente cómo de eficiente es una reacción y se calcula como el ratio del peso molecular del producto deseado entre los pesos moleculares de todos los reactivos empleados en la reacción [4,12].

$$\text{EA} = \frac{\text{PM producto}}{\text{PM reactivos}} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

La reacción de Diels-Alder (**Figura 1.2**), dentro de las reacciones de cicloadición, es un ejemplo claro de reacción con eficiencia atómica, donde su EA es del 100% ya que todos los átomos de los reactivos se incorporan en el producto final, convirtiéndola en una de las reacciones de la química tradicional más respetuosas con el medio ambiente [13].



**Figura 1.2.** Reacción de Diels-Alder.

**3. Síntesis.** Siempre que sea posible, las metodologías sintéticas deben diseñarse para usar y sintetizar sustancias que presenten poca o ninguna toxicidad hacia la salud humana y el medio ambiente. Las reacciones tándem, las cicloadiciones, los procesos enzimáticos o la activación de los enlaces C-H son diferentes planteamientos que ilustran cómo se pueden lograr metodologías sintéticas eficientes más limpias. En concreto, la activación de enlaces C-H ha permitido la sustitución de moléculas con enlaces carbono-halógeno en las reacciones de acoplamiento, evitando así pasos adicionales necesarios para producir el precursor y la generación de subproductos halogenados [14,15].

**4. Diseño molecular.** Cada vez existe más información disponible acerca de los productos químicos que ponen en peligro la salud humana y el medio ambiente, por lo que estos deben diseñarse para preservar la eficacia de su función a la vez que se reduce la toxicidad. Algunas de las indicaciones a seguir son:

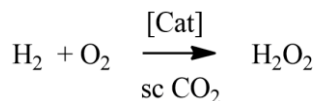
- Evitar familias de químicos tóxicos o ciertos grupos funcionales.
- Asegurar que el metabolismo es seguro, es decir, que sea fácil de excretar y biodegradable.
- Que tenga una biodisponibilidad reducida, de forma que el químico liberado al ambiente no pase a través de las barreras biológicas, para ello debe presentar un tamaño molecular adecuado y una baja volatilidad [16,17].

**5. Disolventes.** Este área tal vez sea una de las más activas de la investigación en Química Verde, ya que los disolventes constituyen la mayor parte de los residuos generados en los procesos químicos y muchos de ellos son inflamables, corrosivos o tóxicos. Dependiendo de su



volatilidad y solubilidad, éstos pueden suponer un grave problema en cuanto a la contaminación de suelos, aguas y la atmósfera. A nivel de producción, la exposición prolongada y repetida a lo largo del tiempo por parte de los trabajadores industriales, pueden suponer problemas graves de salud, y también aumentan el riesgo de accidente. Por otro lado, su recuperación y reutilización, se asocia a menudo a destilaciones que tienen un elevado consumo energético y problemas de contaminación cruzada [18–20].

En el área de la Química Verde se han logrado avances significativos en lo que se refiere a la reducción de los impactos negativos que tiene el uso de disolventes presentando algunas alternativas a los disolventes tradicionales, como por ejemplo sustituyendo éstos por líquidos iónicos y sistemas sin disolvente [21–23]. Otro grupo de sustitutos adecuados de los disolventes tradicionales es el de los fluidos supercríticos. Un ejemplo es el dióxido de carbono que se caracteriza por ser un disolvente inocuo, abundante y económico; y cuyo uso puede contribuir a la reducción de la huella de carbono desde una perspectiva global y del proceso en cuestión. Su uso se ha extendido tanto, que incluso ha permitido reemplazar al diclorometano en el proceso de extracción de la cafeína de los granos de café, así como ser empleado como disolvente en la síntesis del agua oxigenada a partir de hidrógeno y oxígeno reduciendo de esta forma el riesgo de explosión y el uso de disolventes orgánicos (**Figura 1.3**) [24–26].



**Figura 1.3.** Síntesis de agua oxigenada con CO<sub>2</sub> supercrítico como disolvente.

A modo de resumen, el uso de sustancias auxiliares, como disolventes o agentes de separación, debe minimizarse siempre que sea posible, y que cuando se use, sea inocuo [16].

## Capítulo 1

**6. Energía.** El agotamiento de las reservas de petróleo y el incremento del consumo energético han impulsado el desarrollo de procesos energéticamente más eficientes y la búsqueda de energías renovables. La industria química es la responsable del consumo de una cantidad significativa de energía, en EEUU por ejemplo en el año 2002 se le adjudica un 25-30% del total de la energía consumida [16].

Para la reducción del consumo energético de los procesos químicos, se han desarrollado técnicas que permiten ahorrar energía a la vez que se reducen los tiempos de reacción. Algunas de las técnicas alternativas son la química fotoasistida, los ultrasonidos o la radiación microondas [27–29].

Por otra parte, en los últimos años se ha generalizado el empleo de otras fuentes de energía, como el calentamiento por plasma que permite que se lleven a cabo procesos altamente energéticos como el reformado de metano con dióxido de carbono ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) que requiere temperaturas muy elevadas (900-1273 K) y que conllevan un elevado gasto energético en la industria [30]. Otro ejemplo reciente de fuente de energía alternativa es el calentamiento por inducción magnética que se basa en la transformación de energía electromagnética en calor y que representa una alternativa prometedora al calentamiento convencional, ya que posee algunas ventajas como la reducción del tiempo de calentamiento y una transferencia energética más eficiente, debido a que el calor procede del interior del propio catalizador [31].

**7. Renovables.** Se estima que la mayoría de los productos manufacturados derivan del petróleo o del gas natural, por lo que esta dependencia unida al agotamiento de los recursos fósiles ha provocado que la industria se dirija hacia la búsqueda de materias de origen no fósil como por ejemplo la celulosa, el quitosán, la lignina, el glicerol o el ácido láctico [32,33]. Con este principio, se pretende favorecer que las materias primas sean no agotables siempre que sea técnica y económicamente viable [34].

**8. Derivatización.** Tradicionalmente las reacciones químicas se han dirigido a través de la rotura y la formación de enlaces, por lo que siguiendo la misma línea, en síntesis orgánica y en química analítica la

derivatización covalente es una técnica ampliamente extendida para proteger/desproteger grupos funcionales. Pero esta derivatización presenta una desventaja importante y es que el uso de grupos bloqueadores como modificadores temporales requieren reactivos adicionales que generan residuos, por lo que esta práctica debe ser minimizada o evitada cuando sea posible [4,16].

En los años 90 surgió un nuevo concepto de derivatización llamado derivatización no covalente, en la que las uniones pasaban de ser covalentes a estar basadas en interacciones intermoleculares como puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas o apilamiento  $\pi$  [35].

**9. Catálisis.** La catálisis puede mejorar la eficiencia de una reacción al disminuir la energía requerida, pero también permite llevar a cabo reacciones desfavorables, así como generar menos subproductos [9].

Muchas transformaciones orgánicas, como las reducciones con hidruros metálicos, o las oxidaciones con sales metálicas como el permanganato o el dicromato generan cantidades estoquiométricas de residuos de estos metales, que en el caso del cromo son altamente tóxicos.

Afortunadamente, los avances en catálisis empleando catalizadores constituidos por metales de transición están permitiendo decantarse por alternativas más sostenibles que generan menos residuos como son las reacciones de hidrogenación ( $H_2$ ), de oxidación (con  $O_2$  o  $H_2O_2$ ), de carbonilación (CO) e hidroformilación (CO/ $H_2$ ) [16].

**10. Biodegradación.** Los productos químicos deben diseñarse de tal forma que al final de su ciclo de vida se descompongan en productos de degradación inocuos y no persistan en el medio ambiente. Si un producto químico no persiste más allá del final de su función útil, tiene una menor probabilidad de ejercer efectos tóxicos en los seres humanos o en otras especies.

A excepción de los polímeros naturales y los polímeros derivados de fuentes renovables, la mayoría de las moléculas de alto peso molecular son

## Capítulo 1

extremadamente resistentes a la acción microbiana y perduran en el ecosistema durante largos períodos de tiempo. En algunos casos, es posible conferirles degradabilidad a los polímeros convencionales derivatizándolos con grupos funcionales degradables. A día de hoy el asunto de la degradación de plásticos y microplásticos no está resuelto y continúa generando grandes problemas medioambientales [16,36].

**11. Análisis.** Las metodologías analíticas deben desarrollarse de manera que permitan el seguimiento en tiempo real del proceso y un control previo a la formación de sustancias peligrosas. Este monitoreo *in situ* si se lleva a cabo de forma rápida puede ahorrar energía, disminuir la formación de subproductos y evitar accidentes [4,37,38].

**12. Prevención de accidentes.** Las sustancias y la forma en la que se usan en un proceso químico deben elegirse para minimizar el riesgo de accidentes (como fugas, explosiones o fuegos) [39].

### 1.3 La catálisis

El término “catálisis” fue creado en 1835 por el químico sueco Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), pero su definición la introdujo unos años más tarde, en 1894, el químico alemán Wilhelm Ostwald (1853-1932): “*La catálisis es la aceleración de un proceso químico lento debido a la presencia de un material extraño*”.

A día de hoy, se sabe que los catalizadores aceleran una reacción al disminuir su energía de activación y que esto se consigue al interaccionar el catalizador con el reactivo sin consumirse el primero durante el proceso, por lo que puede transformar un gran número de moléculas estando presente en poca cantidad [40,41]. Aparte de acelerar reacciones, los catalizadores tienen otra propiedad destacable y es que pueden influir en la selectividad de éstas. En la industria, esta capacidad de dirigir la reacción es incluso más importante que la propia actividad catalítica, ya

que se pueden obtener productos totalmente diferentes para un mismo reactivo de partida empleando diferentes sistemas catalíticos [40].

Por estos motivos, la catálisis juega un papel esencial en la industria química actual ya que en aproximadamente el 90% de las síntesis de los químicos manufacturados interviene al menos un proceso catalítico [42–44]. Numerosos intermedios orgánicos necesarios para la producción de fibras sintéticas, tintes, resinas, pigmentos, plásticos, medicamentos, así como en el procesado del crudo de petróleo y en petroquímica sólo pueden obtenerse mediante procesos catalíticos [43].

Los catalizadores se pueden clasificar en base al estado de agregación en el que se encuentran con respecto al medio de reacción, distinguiendo entre dos grandes grupos: los que se encuentran en la misma fase que el medio de reacción, los catalizadores homogéneos, y los que están en una fase distinta, los heterogéneos. Aunque existen otros dos grupos: los biocatalizadores y los catalizadores homogéneos inmovilizados. Los biocatalizadores o enzimas son proteínas que en la mayoría de los casos presentan un centro activo metálico y que dirigen reacciones biológicas [45].

Los catalizadores homogéneos pueden ser complejos metálicos o reactivos comunes como los ácidos inorgánicos. Estas moléculas se distribuyen de manera uniforme en la mezcla de reacción, lo que significa que hay más centros activos disponibles para interactuar con el sustrato y que estas reacciones suelen tener lugar en condiciones más suaves y a concentraciones de catalizador más bajas [45]. Los catalizadores homogéneos empleados en la industria química suelen ser compuestos organometálicos. En ellos, un átomo central de un metal de transición se encuentra unido a ligandos orgánicos o inorgánicos cuyas propiedades se pueden modular al modificar la estructura de éstos [46].

Uno de los objetivos científicos más claros en catálisis es el de mejorar la eficiencia catalítica en términos de actividad, selectividad y costes. Los catalizadores organometálicos presentan ventajas inherentes a su

## *Capítulo 1*

geometría definida, como un mayor entendimiento de la relación estructura-actividad y una mayor facilidad para modificar y diseñar este tipo de catalizadores. Sin embargo, al hablar de optimización del catalizador, una de las principales desventajas que aparecen es la separación del catalizador de los reactivos de partida y los productos, además del reciclado del catalizador y la estabilidad. Esta cuestión es especialmente importante cuando se trata de metales nobles más caros, como el rodio, el paladio, el platino o el rutenio [47].

Una de las posibles soluciones planteadas es el empleo de complejos moleculares anclados sobre soportes sólidos. Este tipo de catalizadores implica un nexo de unión entre la catálisis homogénea y la heterogénea, sin embargo, estos materiales no han llegado a aplicarse en la industria a pesar de llevar décadas investigándose. Los principales motivos que han evitado su aplicación es que la inmovilización del complejo implica etapas adicionales con un coste añadido que no se traduce en una mayor actividad, sino que a veces presentan selectividades menores y lixiviado del metal. Esto último conlleva la desactivación del catalizador pero también la contaminación del producto con metales [48], lo que hace inviable su aplicación a escala industrial.

Los catalizadores se han empleado con éxito en la industria química durante más de 100 años con ejemplos como la hidrogenación catalítica, la conversión de amoníaco en ácido nítrico o el uso de zeolitas [45].

A continuación se comentarán algunos aspectos relacionados con la importancia y el contexto de los dos procesos catalíticos estudiados en esta tesis: la reacción de evolución del hidrógeno y la hidroformilación.

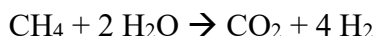
### **1.3.1 Procesos catalíticos mediados por hidrógeno**

#### **1.3.1.1 El hidrógeno y su producción**

Los combustibles fósiles contribuyen al 80% de la demanda energética mundial, aunque también son los responsables de las emisiones de CO<sub>2</sub> y de su contribución al fenómeno del calentamiento global. Por tanto, debido

al aumento de la demanda energética y al agotamiento de los combustibles fósiles, cada vez es más necesario encontrar alternativas, como el hidrógeno [49].

El hidrógeno es un gas combustible sin olor ni sabor presente en la atmósfera terrestre a concentraciones insignificantes (menos de 1 ppm). Este gas puede utilizarse como combustible y vector energético renovable sin emisiones perjudiciales, aunque esto también depende del proceso de producción y de la energía empleada durante el mismo [49,50]. El hidrógeno puede obtenerse a partir de combustibles fósiles en el reformado con vapor a partir de hidrocarburos y vapor de agua (**Figura 1.4**) a temperaturas elevadas, entre 800 y 1000°C.



**Figura 1.4.** Reformado de metano con vapor de agua.

Otra tecnología empleada es la pirólisis, en la que se produce una descomposición térmica de hidrocarburos ligeros en ausencia de oxígeno para dar carbono elemental e hidrógeno (**Figura 1.5**) [51,52].



**Figura 1.5.** Descomposición térmica de metano.

Aunque la mayor parte del hidrógeno producido hoy en día procede de hidrocarburos, en los últimos años fuentes renovables como el agua han atraído la atención. La electrolisis es una de las formas más sencillas para producir hidrógeno a partir de agua. Este proceso consiste en la conversión de energía eléctrica a energía química en forma de hidrógeno y oxígeno procedente de las dos reacciones simultáneas: la reacción de evolución del oxígeno en el ánodo (*Oxygen Evolution Reaction*, OER) y la reacción de evolución del hidrógeno en el cátodo (*Hydrogen Evolution Reaction*, HER) [53]. Para que la reacción se produzca, es necesario realizar un aporte energético y minimizarlo con el empleo de electrocatalizadores basados en metales, como el IrO<sub>2</sub> o el RuO<sub>2</sub> para el OER, y el Pt para el HER [54].

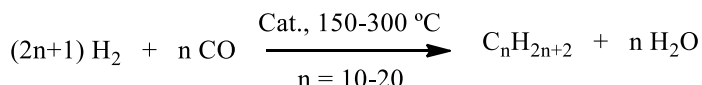
## Capítulo 1

El hidrógeno se utiliza en numerosos procesos industriales como en el refinado del petróleo, en la reacción de hidrodesulfuración, en la producción de amoníaco y metanol, y en la reacción de hidroformilación [49].

### 1.3.1.2 Hidroformilación de olefinas

La reacción de hidroformilación fue descubierta de forma accidental por Otto Roelen cuando investigaba el proceso de Fischer-Tropsch en el año 1938 en la empresa alemana Ruhrchemie. Previamente, durante su tesis doctoral había investigado acerca de la descomposición del formaldehído en CO e H<sub>2</sub> [55,56].

En el proceso de Fischer Tropsch (**Figura 1.6**), el monóxido de carbono se combina con hidrógeno para dar una mezcla de hidrocarburos líquidos y olefinas de cadena corta y larga en presencia de catalizadores metálicos, principalmente de cobalto. Este proceso fue de especial importancia tras la Primera Guerra Mundial ya que en ese momento el Reich alemán poseía recursos limitados de petróleo y gas natural, por lo que el desarrollo de la reacción de Fischer-Tropsch les permitió autoabastecerse.



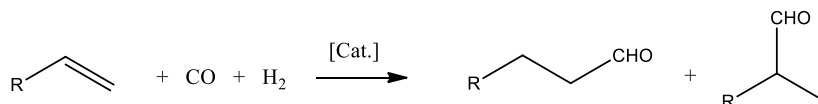
**Figura 1.6.** Proceso de Fischer-Tropsch.

Durante un intento de redirigir el etileno sintetizado de vuelta a la reacción, Roelen detectó que en presencia de amoníaco y aplicando un catalizador de cobalto, torio y magnesio se formaba la imina correspondiente al propanal en forma de un sólido blanco.

Desde este descubrimiento hasta el día de hoy, la reacción de hidroformilación (**Figura 1.7**) se ha convertido en una de las mayores reacciones catalíticas de la industria química con casi 10 millones de toneladas métricas de productos cada año. La reacción da lugar a una mezcla de regioisómeros de aldehído a partir de una olefina, monóxido de carbono e hidrógeno en una reacción eficiente en términos atómicos. Los



aldehídos son compuestos de valor como producto final pero también como intermedios en la síntesis de otros químicos generados a nivel industrial como alcoholes, aminas o ésteres [57].

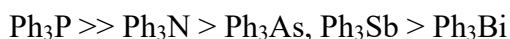


**Figura 1.7.** Reacción de hidroformilación.

Los catalizadores típicos empleados en la hidroformilación de olefinas son complejos homogéneos de tipo  $[\text{HM}(\text{CO})_x\text{L}_y]$  donde L puede ser otra molécula de CO o un ligando orgánico. La actividad de los metales empleados es acorde a la siguiente serie [57]:



Hasta la fecha, solamente se han empleado catalizadores de Rh o Co a nivel industrial. El cobalto (Co) se utiliza en la hidroformilación de olefinas de cadena larga, mientras que el rodio se emplea en la transformación de olefinas de menos de 10 carbonos. En cuanto a los ligandos, independientemente del metal utilizado industrialmente se emplean compuestos de fósforo, aunque existen otros ligandos que también han demostrado tener actividad catalítica [57]:



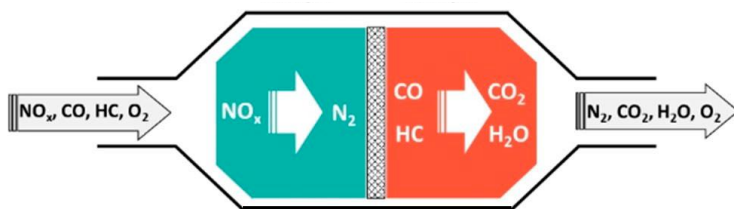
El rodio presenta como ventaja que puede ser hasta 1000 veces más reactivo que el cobalto, que requiere condiciones de reacción más severas y por tanto mayores costes de inversión. El rodio por su parte aunque permite presiones y temperaturas menores, presenta un precio alto y cambiante que depende de la industria automovilística.

El rodio procede de minerales del platino y representa uno de los metales más caros (181.900 euros/Kg). Su abundancia en la corteza terrestre suma únicamente el  $7 \times 10^{-8}\%$  ( $\sim 1 \times 10^{-3}$  mg/l), lo que le convierte en el segundo metal más raro entre los metales del grupo del platino (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir y

## Capítulo 1

Os), por detrás del iridio ( $4 \times 10^{-8}\%$ ). Su producción anual es de 30 toneladas procedentes principalmente de Sudáfrica y Rusia, y más del 80% se emplea como convertidor catalítico [58].

El primer uso industrial del rodio fue como catalizador heterogéneo junto con el Pt en la producción de ácido nítrico a partir de amoníaco [58,59]. Desde entonces, también se ha empleado en el proceso de obtención industrial del ácido cianhídrico, como catalizador en reacciones de hidrogenación y en la síntesis de L-DOPA, un medicamento para el tratamiento del Parkinson [60,61]. Además de estos, el uso más extendido del rodio es como convertidor catalítico junto con el paladio y el platino en los tubos de escape de vehículos. Los catalizadores de tres vías sirven para eliminar las emisiones perjudiciales mediante la reducción de los óxidos de nitrógeno a  $N_2$  y  $O_2$ , y la oxidación de CO a  $CO_2$  y de los hidrocarburos a  $CO_2$  y  $H_2O$  (**Figura 1.8**) [62].



**Figura 1.8.** Esquema de un convertidor catalítico [63].

El cobalto presenta una abundancia en la corteza terrestre del 0,003% y aunque está bastante extendido por la superficie, se extrae mayoritariamente, un 60%, de la República Democrática del Congo [64]. Entre los metales de transición el cobalto es uno de los más ampliamente utilizados e investigados en catálisis. La actividad catalítica del Co se atribuye a su orbital de parcialmente lleno ( $3d^7$ ) y a que además de su forma elemental puede encontrarse con otros estados de oxidación,  $Co^{2+}$  y  $Co^{3+}$ , facilitando su combinación con otros elementos [65,66].

El cobalto se emplea en un 16% en aleaciones para la industria aeroespacial y en un 53 % en baterías recargables de ion litio, campo en el que se espera que aumente su demanda en los próximos años debido al

creciente interés por los coches eléctricos. En menor medida se usa como pigmento y en imanes, y el resto se utiliza como catalizador en la industria química; principalmente en la reacción de desulfuración para eliminar el azufre del gas natural y de productos refinados del petróleo, y en la reacción de Fischer-Tropsch para producir combustibles sintéticos a partir del gas de síntesis [67].

### 1.3.2 Catálisis heterogénea

La situación actual indica que la dependencia de la catálisis se incrementará en el futuro y que no se debe dar por hecho el abastecimiento de ningún metal, ni siquiera de aquellos más abundantes como el cobalto. De la necesidad de mantener y maximizar la vida útil de los catalizadores surge la catálisis heterogénea, un campo diverso y altamente multidisciplinar. La combinación de todas estas áreas ha permitido el diseño y el desarrollo de catalizadores heterogéneos más racionales para hacer frente a todos los retos a los que se enfrenta la química moderna [68].

Las zeolitas representan uno de los mejores ejemplos de catalizador heterogéneo, que consisten en unidades tetraédricas de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  conectadas a través de un átomo de oxígeno común. Las cargas negativas repartidas por la zeolita se neutralizan con la presencia de cationes mono o bivalentes, tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc. Estos aluminosilicatos cristalinos y porosos presentan una estructura formada por canales y cavidades bien definidos, lo que les da una flexibilidad composicional que permite la creación de diferentes tipos de centros activos. Esta es la razón por la que las zeolitas se han aplicado en numerosos procesos catalíticos de importancia industrial, como la revalorización de alcanos o la transformación catalítica de moléculas  $\text{C}_1$ , como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , etc. [69–71].

Existe un grupo de materiales similares a las zeolitas, que son los llamados zeotipos, que incorporan otros heteroátomos en su estructura como el P dando familias de aluminofosfatos (AlPOs) y silicoaluminofosfatos (SAPOs), empleados en la reacción de metanol a gasolina o en el craqueo

## Capítulo 1

catalítico. Además de estos, otros catalizadores porosos que a diferencia de las zeolitas, pueden ser orgánicos como los COFs (del inglés *covalent organic frameworks*) o los POPs (del inglés *porous organic polymers*), o híbridos como los MOFs (del inglés *metal organic frameworks*) [69].

De forma paralela, el uso de nanopartículas metálicas se ha convertido en uno de los campos más atractivos dentro de la catálisis. El rápido crecimiento de la nanociencia y la nanotecnología, así como de las técnicas de caracterización, ha sido indispensable para el desarrollo de esta parte de la catálisis heterogénea [72,73]. El uso de nanopartículas como materiales catalíticamente activos, ha experimentado un crecimiento exponencial en las últimas décadas debido a que combina los elevados rendimientos de la catálisis homogénea con la reciclabilidad de la heterogénea, gracias a los elevados ratios de superficie-volumen, átomos superficiales altamente activos y propiedades electrónicas únicas en comparación con su equivalente del metal tridimensional (*bulk*) [73,74].

### 1.3.2.1 Catalizadores metálicos soportados

Los primeros catalizadores heterogéneos soportados se prepararon hace más de 60 años y ya permitían establecer correlaciones entre la estructura y la reactividad con las técnicas disponibles, como la microscopía electrónica de transmisión y la quimisorción de gases [75,76]. En consecuencia a estos estudios, y a otros más avanzados como la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS), ha sido posible relacionar el tamaño y la estructura cristalina de las especies metálicas soportadas con su reactividad catalítica [77].

Entre las variables que afectan a la actividad de los catalizadores metálicos soportados destacan: el tamaño y la forma de las partículas, la naturaleza del soporte, la interacción metal-soporte y la presencia de otros metales, desde impurezas hasta partículas bimetálicas [75].

### 1.3.2.1.1 Tamaño de las partículas

Se distinguen tres tipos de especies metálicas soportadas: átomos individuales, clústeres y nanopartículas, cuyas propiedades geométricas y electrónicas son las responsables de que presenten diferentes interacciones con el soporte y los reactivos. El término nanopartícula recoge todas las partículas con tamaños que van desde uno hasta cien nanómetros, los clústeres engloban las partículas metálicas con tamaños ultrapequeños, es decir por debajo del nanómetro, y los átomos individuales son especies metálicas distribuidas atómicamente sobre el soporte [73,78,79].

En el caso de los complejos metálicos moleculares, sus estructuras electrónicas están fuertemente relacionadas con su entorno de coordinación, siendo especialmente dependientes de los ligandos, el disolvente y los reactivos. Algo similar ocurre con los átomos individuales soportados, salvo que sus "ligandos" son los átomos del soporte sobre el que se anclan, por lo que además de sus variaciones en la estructura electrónica el factor geométrico también supone una diferencia significativa entre ellos.

La geometría de los complejos moleculares es bastante flexible, ya que el centro metálico es accesible para moléculas grandes y la coordinación entre el metal y el reactivo puede adaptarse durante los ciclos catalíticos. Sin embargo, en el caso de los átomos individuales soportados, su estructura geométrica está parcialmente restringida por el soporte, especialmente para aquellos preparados sobre sólidos inorgánicos. Es por ello que las aplicaciones catalíticas de los catalizadores basados en átomos individuales están relacionadas principalmente con la activación de moléculas pequeñas. Se ha descrito que los átomos individuales estabilizados mediante polímeros pueden servir como centros activos con una geometría más flexible y un soporte menos restrictivo en comparación con los sólidos inorgánicos. Sin embargo, también se deben tener en cuenta la estabilidad y la posible lixiviación de los átomos individuales en tales circunstancias [80].

## Capítulo 1

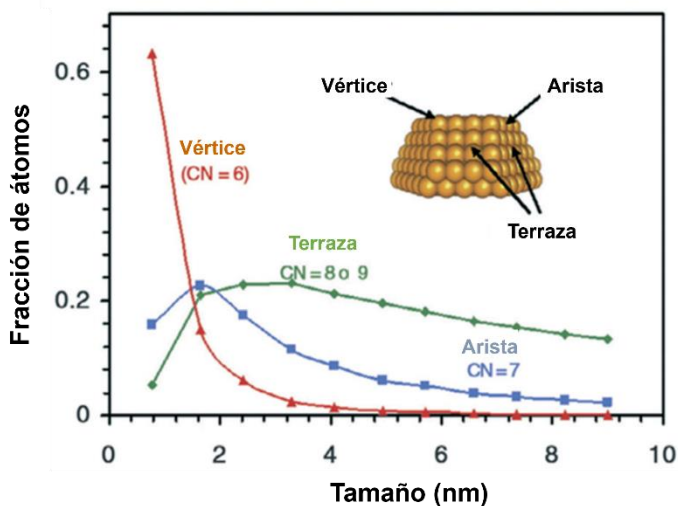
Cuando el tamaño de la partícula alcanza el tamaño de clúster, alrededor de 1 nm y menos de 20 átomos, las estructuras geométricas de esos agregados son flexibles y pueden verse afectadas por el entorno. Un clúster metálico con una atomicidad específica puede tener varias configuraciones geométricas posibles, lo que depende del soporte, los reactivos y las condiciones de reacción. Si bien es cierto que se ha profundizado mucho en los catalizadores metálicos soportados y que el trabajo experimental acumulado es muy extenso, de momento no existe una teoría unificada que pueda explicar y predecir el comportamiento de catalizadores con diferentes tamaños de partícula para diferentes reacciones.

En el caso de las nanopartículas metálicas, con más de 1 nm y más de 40 átomos, sus estructuras geométricas son menos sensibles y por lo general, relativamente estables, aunque la configuración geométrica de los átomos superficiales expuestos (cara, esquina, borde, interfaz metal-soporte, etc.) también puede cambiar debido al entorno [75,81].

Para los clústeres y nanopartículas metálicas, la situación se vuelve más complicada porque además de la interacción con el entorno, se produce una superposición orbital entre los átomos metálicos. Uno de los ejemplos más claros es el del oro, un metal con una reactividad muy baja frente a las moléculas pero que cuando su tamaño disminuye por debajo de los 5 nm muestra una actividad inesperada [73,82,83]. Los orbitales frontera de los clústeres planos de  $Au_n$  ( $n \leq 7$ ) consisten en varios lóbulos localizados con entornos de coordinación insaturados, por lo que son accesibles para la interacción con moléculas a través de la superposición de orbitales electrónicos. Sin embargo, cuando la atomicidad aumenta por encima de 8, la estructura geométrica del clúster cambia de plana a tridimensional incrementando el número de coordinación de los átomos superficiales y la contribución de los átomos internos de la partícula a los orbitales frontera. Como consecuencia, la superposición orbital con las moléculas de sustrato será menos eficiente en comparación con la de los clústeres más pequeños con orbitales más accesibles [84,85].

Cuando la atomicidad de las partículas metálicas aumenta por encima de 40 (con un tamaño de partícula  $>1$  nm), la banda energética entre el HOMO y el LUMO se vuelve más pequeña que la de los clústeres subnanométricos y cuando las nanopartículas superan los 2 nm, se formará un nivel de energía continuo [86]. Como regla general para las MNPs (Nanopartículas metálicas), a medida que se avanza desde el metal *bulk* hacia nanopartículas metálicas más pequeñas, el continuo energético del metal cambia para producir niveles de energía cada vez más discretos; es decir, la densidad de estados electrónicos disminuye [87].

La dependencia catalítica del tamaño se debe a efectos electrónicos como los que se han comentado pero también geométricos, ya que al disminuir el tamaño de la partícula cambia el entorno de coordinación de los átomos superficiales [88]. En una nanopartícula, los átomos superficiales pueden situarse en diferentes posiciones: esquinas, aristas o terrazas (**Figura 1.9**). Continuando con el ejemplo del oro, en una partícula octaédrica de este metal la fracción de átomos superficiales es dependiente del tamaño de la partícula, siendo la fracción de átomos en esquina mayor en partículas menores de 4 nm. El incremento de la fracción de esquinas y aristas implica un mayor grado de insaturación ya que los números de coordinación de estas posiciones (6 y 7 respectivamente) son menores que los de las terrazas (8 ó 9), por lo que estas diferencias en la insaturación pueden afectar a la fortaleza del enlace de los reactivos con el catalizador [81,89].



**Figura 1.9.** Relación entre el tamaño de partícula y la fracción de átomos en vértices, aristas o terrazas en una nanopartícula soportada de Au octaédrica [90].

Uno de los métodos más empleados en la síntesis de nanopartículas y clústeres metálicos soportados es el de la impregnación húmeda. Este procedimiento consiste en la incorporación de una disolución del complejo metálico sobre un soporte sólido, seguida de la evaporación del disolvente, distribuyendo las especies metálicas sobre el soporte. Posteriormente, se realiza un tratamiento de reducción o térmico que permite obtener las nanopartículas metálicas.

Durante la reducción química o en el tratamiento térmico por pirólisis, los iones metálicos se reducen para formar nanopartículas metálicas directamente sobre la superficie del soporte. Se emplean agentes reductores como borohidruro de sodio o hidrógeno, o nitrógeno en el caso de la pirólisis, permitiendo la formación de nanopartículas pequeñas y dispersas. Este método ofrece un enfoque sencillo y versátil para la síntesis de nanopartículas soportadas de una amplia gama de metales y soportes a escala industrial. Sin embargo, las nanopartículas y clústeres preparados por este método pueden dar un rango de tamaños amplio, por lo que controlar el tamaño y la distribución puede ser un desafío [47,79,91].



Una de las soluciones más sencillas para evitar la agregación de las especies metálicas durante la reducción a alta temperatura o bajo condiciones de reacción es mantener la carga de metal del catalizador a un nivel bajo ( $\leq 1\%$  en peso) [92].

### 1.3.2.1.2 Soporte y estabilidad de las nanopartículas

Los soportes además de estabilizar las nanopartículas también actúan en sinergia con éstas para activar los sustratos [93]. Cuando los sólidos presentan un área superficial elevada y abundantes sitios de anclaje como cavidades, defectos o grupos funcionales superficiales se convierten en plataformas ideales para la síntesis de catalizadores soportados [91].

Las nanopartículas soportadas proporcionan centros altamente activos, aunque su reducido tamaño también hace que se encuentren en una situación termodinámicamente inestable, debido a su gran superficie y a la elevada energía superficial. Esta inestabilidad conlleva problemas en cuanto a la actividad y reutilización de los catalizadores, ya que las nanopartículas pueden sufrir migración, coalescencia y envenenamiento bajo condiciones de reacción, sobre todo a temperaturas altas, lo que resulta en la desactivación y pérdida de la actividad catalítica y la selectividad [73,87,94,95].

El soporte puede modificar las propiedades catalíticas a través de interacciones con el metal por transferencias de carga, así como el uso de un soporte u otro también puede estabilizar las nanopartículas metálicas y ayudar a mantener la dispersión bajo condiciones agresivas. Comprender las interacciones entre las nanopartículas metálicas y el soporte es de gran importancia para alcanzar catálisis de alto rendimiento y durabilidad. Existe una amplia gama de soportes sólidos para la deposición de MNPs, entre los que se encuentran los materiales carbonosos, óxidos metálicos, zeolitas y polímeros.

Los polímeros son uno de los materiales más ampliamente empleados como soportes de MNPs. Dentro de este grupo, los biopolímeros son

## Capítulo 1

candidatos atractivos para ser empleados como soportes en aplicaciones catalíticas, ya que ofrecen algunas ventajas en comparación con los soportes tradicionales, como baja toxicidad y coste, alta biocompatibilidad, disponibilidad y abundancia [87].

Las zeolitas presentan una acidez y basicidad regulables y una estabilidad térmica elevada que las hace atractivas para su aplicación como soportes de especies activas en reacciones catalíticas como la conversión de metano o la reacción de *water-gas shift* [88]. Estos materiales permiten la estabilización de las nanopartículas soportadas en la estructura rígida de la zeolita a la vez que los microporos ayudan a la transferencia de masa. Sin embargo, existen limitaciones para la síntesis de especies soportadas mediante este método. Por un lado, los átomos aislados suelen ser inestables y tienden a formar agregados bajo condiciones de reacción agresivas, resultando en el descenso de la actividad catalítica. Mientras que la fijación de nanopartículas entre 1,5 y 4,0 nm está obstaculizada por el tamaño de los canales, haciendo que las partículas se localicen en la superficie externa lo que facilita el lixiviado. Estas razones implican que los métodos de síntesis de partículas soportadas sobre zeolitas deben incidir en el control del diámetro en base al tamaño de los canales [92,96].

Los óxidos ofrecen altas estabilidades térmicas y químicas combinadas con una estructura porosa bien desarrollada y áreas superficiales altas. Los materiales porosos son sólidos compuestos por una red interconectada de poros de tamaño definido, en los que el crecimiento y la agregación de las partículas quedan inhibidos hasta un tamaño concreto [87]. Entre ellos,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  son algunos de los soportes más comúnmente empleados. Dependiendo de la reactividad química del soporte, se pueden clasificar en óxidos metálicos inertes como el  $\text{SiO}_2$  y reactivos como el  $\text{CeO}_2$ . Los óxidos superparamagnéticos como el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , han surgido como soportes para la inmovilización de MNPs con capacidad de separación magnética. Como ejemplo, nanopartículas de Rh con un tamaño de partícula de 2-3 nm soportadas sobre un óxido magnetizable han resultado activas en la hidrogenación de ciclohexeno y benceno [97].

El concepto de interacción fuerte metal-soporte (SMSI del inglés *strong metal-support interactions*) lo introdujo Tauster a finales de los años 70 al investigar nanopartículas de Pt sobre TiO<sub>2</sub>. Este término sirve para describir la reducción de la quimisorción de H<sub>2</sub> y CO que se produce en los metales nobles (Pd, Ru, Pt, Rh, Os, Ir) soportados sobre óxidos reducibles de metales de transición como TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o CeO<sub>2</sub> tras reducirlos a temperaturas superiores a los 500°C. Se sugirió que esta alteración se debe a que durante la reducción a alta temperatura, especies del óxido del soporte reducidas migran hacia la superficie del metal bloqueando sus centros activos. Este método de encapsulación con capas de óxido sirve para pasivar las superficies metálicas de una forma reversible, ya que los centros activos pueden restablecerse tras un tratamiento de oxidación [88].

El control del tamaño de partícula es necesario para mejorar y mantener la actividad de éstas. En los materiales que presentan interacciones fuertes metal-soporte de tipo clásico, las nanopartículas están cubiertas o encapsuladas por capas de óxido que actúan como una barrera física que previene la migración. Al darse esta interacción SMSI, se producen efectos geométricos y electrónicos que indican la interacción entre estas capas y las nanopartículas y la supresión de la adsorción de moléculas debido al recubrimiento.

Este tipo de estabilización se ha empleado en nanopartículas de Ir soportadas sobre ceria [92]. En este material, se demostró mediante EXAFS (Estructura fina de absorción de rayos X extendida, del inglés *Extended X-ray absorption fine structure*) que existen enlaces Ir-O-Ce que dan nanopartículas de Ir con tamaños de 1,6 nm para un 15% en peso de Ir. Este tamaño logró mantenerse tras el tratamiento de reducción y la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, demostrando la resistencia a la sinterización de las nanopartículas [98].

El empleo de SMSI es una buena estrategia para la estabilización de nanopartículas soportadas, ya que no solo evita que las nanopartículas migren y sintericen entre ellas, sino que también optimiza la conversión y

## Capítulo 1

la selectividad al introducir numerosas interfases metal-óxido con efectos electrónicos.

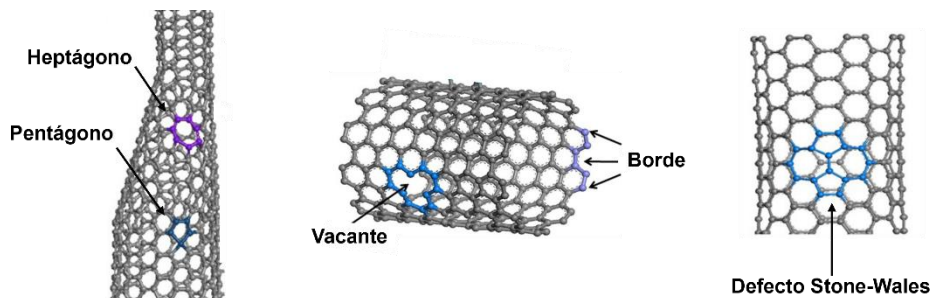
En comparación con el recubrimiento con capas de óxido, la encapsulación de nanopartículas metálicas dentro de materiales mesoporosos puede proporcionar un mayor número de centros accesibles debido a una superficie expuesta mayor. Existen algunos ejemplos en los que el recubrimiento con sílica mesoporosa proporciona resistencia a la sinterización en condiciones drásticas como en la oxidación de metano a 700-800°C con nanopartículas de Ni y la reacción de Fischer-Tropsch con nanopartículas de Co [99,100].

Los materiales carbonosos ofrecen grandes ventajas como soportes, debido a su alta estabilidad térmica, su porosidad y su elevada área superficial. Además, la superficie carbonosa puede modificarse mediante diferentes técnicas como ozonólisis, plasma, dopaje con heteroátomos o tratamiento con ácidos o bases que crean defectos en la superficie del material.

Los materiales de carbón nanoestructurado puro se pueden clasificar según su estructura dimensional: 0D como el negro de carbono o los fullerenos, 1D, como los nanotubos, 2D como el grafeno o el óxido de grafeno o 3D como el grafito o el carbón mesoporoso. Los soportes carbonosos más empleados son el carbón activo, seguido del negro de carbono y el grafito. Además de que presentan una estructura modificable, los materiales basados en carbono presentan otras ventajas como soporte de catalizadores ya que permiten una fácil reducción de la fase metálica, son estables a altas temperaturas incluso por encima de 1023K en atmósfera inerte y poseen un coste bajo, inferior al de otros soportes convencionales como la alúmina o la sílica [101,102].

Independientemente del tipo de carbono existen centros específicos sobre la superficie capaces de retener las especies químicamente activas. Su capacidad de anclaje y adsorción se relaciona con la presencia de defectos a los que las nanopartículas pueden anclarse, como los defectos Stone-Wales y defectos estructurales como las vacantes de carbono o los anillos no aromáticos pentagonales o hexagonales (**Figura 1.10**). Muchos

electrones desapareados se localizan en los bordes dando lugar a dos tipos de carbono: de tipo carbeno en los bordes zigzag o de tipo carbino en las configuraciones tipo butaca [101].



**Figura 1.10.** Representación de los diferentes tipos de defectos sobre la superficie de carbono [101].

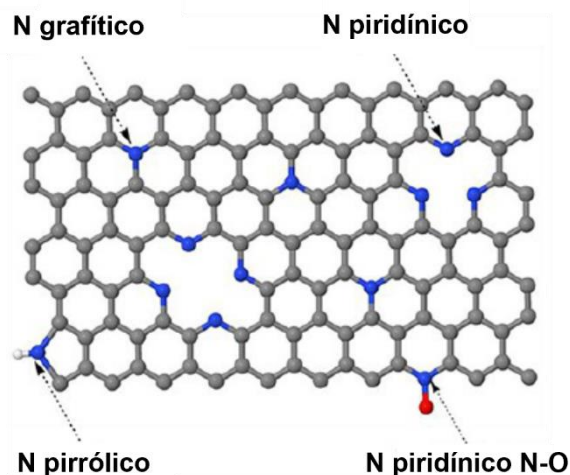
Además de estas posiciones, el carbono admite el dopaje con heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo mediante adsorción o sustitución de átomos de carbono. En estos materiales, los heteroátomos proporcionan centros de anclaje para el metal, lo que ayuda a aumentar la dispersión de partículas más pequeñas con un rango de tamaños menor y por tanto con mayor actividad catalítica. Por otro lado, los heteroátomos también alteran las propiedades electrónicas locales de la red gráfitica.

Un ejemplo es el del N, ya que al ser más electronegativo que el C (3,04 y 2,55 respectivamente), hace que los átomos de C tengan una densidad electrónica menor y que se produzcan acumulaciones de carga localizada, favoreciendo la transferencia electrónica del sistema, lo cual puede ser beneficioso en la adsorción y/o activación de moléculas. Además de los efectos mencionados, la presencia de átomos de N en los soportes de carbono puede mejorar su mojabilidad y ayudar a disolver el catalizador en disoluciones polares, especialmente en agua. Por estos motivos, dentro de los heteroátomos el dopaje con N es uno de los que más interés ha despertado [102,103].

Las diferentes configuraciones que pueden presentar los átomos de N en la matriz carbonosa pueden dividirse en 4 tipos: nitrógeno gráfitico,

## Capítulo 1

piridínico, pirrólico y óxido de nitrógeno piridínico (**Figura 1.11**). Entre ellos, los tres primeros muestran interacciones con las especies activas y con los reactivos por lo que son los más interesantes en catálisis heterogénea [103].



**Figura 1.11.** Configuraciones de los átomos de N sobre una matriz de carbono [103].

En la configuración de N grafitico los átomos de N sustituyen átomos de C que forman parte del plano de carbono. En esta estructura, 4 electrones del N se usan para formar enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  y el quinto electrón se encuentra en un estado  $\pi^*$ , dando carácter electrón dador a este átomo de nitrógeno [104]. Los átomos de N piridínico suelen encontrarse en los bordes o cerca de vacantes de carbono. A diferencia del N grafitico, éste emplea dos electrones para formar enlaces  $\sigma$  con carbonos vecinos, otros dos electrones forman un par solitario dándole basicidad de Lewis, y un electrón  $\pi$  que funciona como aceptor de electrones. El átomo de N pirrólico forma parte de anillos pentagonales incompletos, que se describen como inestables y que suelen transformarse de forma gradual en N grafiticos al aumentar la temperatura [105,106].

La encapsulación de nanopartículas metálicas con capas de carbono se ha empleado para aumentar la resistencia a la sinterización. Esta metodología ha proporcionado numerosos ejemplos exitosos de catalizadores

resistentes a la sinterización, aunque sus actividades a menudo se han visto reducidas debido al bloqueo parcial de los centros activos superficiales cubiertos. Por lo que uno de los retos que se presentan es la síntesis racional de catalizadores capaces de incrementar simultáneamente la resistencia al lixiviado y la sinterización y la actividad y selectividad catalíticas [79,92]. La encapsulación de nanopartículas mediante capas de carbono puede sintetizarse de forma sencilla mediante la carbonización de precursores orgánicos adsorbidos sobre la superficie metálica. Durante la carbonización, el ligando orgánico se descompone para dar el recubrimiento de carbón que protege las nanopartículas metálicas.

## 1.4 Referencias

- [1] I.T. Horváth, Introduction: Sustainable Chemistry, *Chem. Rev.* 118 (2018) 369–371.
- [2] D.C. Catling, K.J. Zahnle, The Planetary Air Leak, *Sci. Am.* 300 (2009) 36–43.
- [3] B.R. Keeble, The Brundtland Report: “Our Common Future,” *Med. War.* 4 (1988) 17–25.
- [4] P. Anastas, N. Eghbali, Green Chemistry: Principles and Practice, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 301–312.
- [5] P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, The periodic table of the elements of green and sustainable chemistry, *Green Chem.* 21 (2019) 6545–6566.
- [6] P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, The United Nations sustainability goals: How can sustainable chemistry contribute?, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 13 (2018) 150–153.
- [7] E. Cséfalvay, G.R. Akien, L. Qi, I.T. Horváth, Definition and application of ethanol equivalent: Sustainability performance metrics for biomass conversion to carbon-based fuels and chemicals, *Catal. Today.* 239 (2015) 50–55.
- [8] R.A. Sheldon, The E Factor: Fifteen years on, *Green Chem.* 9 (2007) 1273–1283.
- [9] R.A. Sheldon, E factors, green chemistry and catalysis: An odyssey, *Chem. Commun.* (2008) 3352–3365.
- [10] P.A. Kilty, W.M.H. Sachtler, The Mechanism of the Selective Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 10 (1974) 1–16.
- [11] J. Birtill, Catalysis for renewables: From feedstock to energy production, *Platin. Met. Rev.* 52 (2008) 229–230.
- [12] B. M. Trost, The Atom Economy—A Search for Synthetic Efficiency, *Science* 254 (1991) 1471–1477.
- [13] B.M. Trost, Atom Economy—A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 34 (1995) 259–281.



- [14] R.G. Bergman, C – H activation, *Nature*. 446 (2007) 391–393.
- [15] T. Dalton, T. Faber, F. Glorius, C-H activation: Toward sustainability and applications, *ACS Cent. Sci.* 7 (2021) 245–261.
- [16] E.S. Beach, Z. Cui, P.T. Anastas, Green Chemistry: A design framework for sustainability, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1038–1049.
- [17] N.D. Anastas, J.D. Warner, The incorporation of hazard reduction as a chemical design criterion in green chemistry, *Chem. Heal. Saf.* 12 (2005) 9–13.
- [18] J.M. DeSimone, Practical approaches to green solvents, *Science* 297 (2002) 799–803.
- [19] D.J.C. Constable, A.D. Curzons, V.L. Cunningham, Metrics to “green” chemistry - Which are the best?, *Green Chem.* 4 (2002) 521–527.
- [20] R.A. Sheldon, Green solvents for sustainable organic synthesis: State of the art, *Green Chem.* 7 (2005) 267–278.
- [21] B.M. Sahoo, B.K. Banik, Solvent-less reactions: Green and sustainable approaches in medicinal chemistry, Elsevier Inc., 2020.
- [22] G.W.V. Cave, C.L. Raston, J.L. Scott, Recent advances in solventless organic reactions: Towards benign synthesis with remarkable versatility, *Chem. Commun.* 21 (2001) 2159–2169.
- [23] R.L. Vekariya, A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations, *J. Mol. Liq.* 227 (2017) 44–60.
- [24] C.A. Eckert, B.L. Knutson, P.G. Debenedetti, Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing, *Nature*. 383 (1996) 313–318.
- [25] Ž. Knez, M. Pantić, D. Cör, Z. Novak, M. Knez Hrnčič, Are supercritical fluids solvents for the future?, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 141 (2019) 107532–107540.
- [26] J.S. Martinez, J. Mazarío, S. Gutiérrez-Tarriño, C. Galdeano-Ruano, J. Gaona-Miguélez, M.E. Domine, P. Oña-Burgos, A tandem process for in situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation coupled with benzyl alcohol oxidation using Pd-Au bimetallic catalysts, *Dalt. Trans.* 6

## Capítulo 1

(2022) 17567–17578.

- [27] S. Remiro-Buenamañana, H. García, Photoassisted CO<sub>2</sub> Conversion to Fuels, *ChemCatChem*. 11 (2019) 342–356.
- [28] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Sonochemistry : Science and Engineering*, (1999) 1215–1249.
- [29] A. Kumar, Y. Kuang, Z. Liang, X. Sun, Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review, *Mater. Today Nano*. 11 (2020) 100076–100096.
- [30] S. Liu, L.R. Winter, J.G. Chen, Review of Plasma-Assisted Catalysis for Selective Generation of Oxygenates from CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, *ACS Catal*. 10 (2020) 2855–2871.
- [31] C. Cerezo-Navarrete, I.M. Marin, H. García-Miquel, A. Corma, B. Chaudret, L.M. Martínez-Prieto, Magnetically Induced Catalytic Reduction of Biomass-Derived Oxygenated Compounds in Water, *ACS Catal*. 12 (2022) 8462–8475.
- [32] P. Gallezot, Process options for converting renewable feedstocks to bioproducts, *Green Chem*. 9 (2007) 295–302.
- [33] A. Corma Canos, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–2502.
- [34] M. Boronat, M.J. Climent, P. Concepción, U. Díaz, H. García, S. Iborra, A. Leyva-Pérez, L. Liu, A. Martínez, C. Martínez, M. Moliner, J. Pérez-Pariente, F. Rey, E. Sastre, P. Serna, S. Valencia, A Career in Catalysis: Avelino Corma, *ACS Catal*. 12 (2022) 7054–7123.
- [35] J.C. Warner, Entropic control in chemistry and design, *Pure Appl. Chem*. 78 (2006) 2035–2041.
- [36] P. Galgali, A.J. Varma, U.S. Puntambekar, D. V. Gokhale, Towards biodegradable polyolefins: strategy of anchoring minute quantities of monosaccharides and disaccharides onto functionalized polystyrene, and their effect on facilitating polymer biodegradation, *Chem. Commun.* 2 (2002) 2884–2885.
- [37] F.R.P. Rocha, J.A. Nóbrega, O. Fatibello Filho, Flow analysis

- strategies to greener analytical chemistry. An overview, *Green Chem.* 3 (2001) 216–220.
- [38] L.H. Keith, L.U. Gron, J.L. Young, Green analytical methodologies, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2695–2708.
- [39] E. News, L. Angeles, Editorial: Safety first, *Nat. Chem.* 2 (2010) 241.
- [40] E. Roduner, Understanding catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 8226–8239.
- [41] G. Ertl, Wilhelm ostwald: Founder of physical chemistry and nobel laureate 1909, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 6600–6606.
- [42] J.M. Thomas, The enduring relevance and academic fascination of catalysis, *Nat. Catal.* 1 (2018) 2–5.
- [43] F. Zaera, Designing Sites in Heterogeneous Catalysis: Are We Reaching Selectivities Competitive with Those of Homogeneous Catalysts?, *Chem. Rev.* 122 (2021) 8594–8757.
- [44] J.N. Armor, A history of industrial catalysis, *Catal. Today.* 163 (2011) 3–9.
- [45] J. Hagen, Industrial Catalysis., in: *Ind. Catal. A Pract. Approach*, 2015: pp. 1–16.
- [46] S. Zhang, Q. Fan, R. Xia, T.J. Meyer, CO<sub>2</sub> Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Electrocatalysis, *Acc. Chem. Res.* 53 (2020) 255–264.
- [47] X. Cui, W. Li, P. Ryabchuk, K. Junge, M. Beller, Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts, *Nat. Catal.* 1 (2018) 385–397.
- [48] S. Hübner, J.G. De Vries, V. Farina, Why Does Industry Not Use Immobilized Transition Metal Complexes as Catalysts?, *Adv. Synth. Catal.* 358 (2016) 3–25.
- [49] V. Madadi Avargani, S. Zendejboudi, N.M. Cata Saady, M.B. Dusseault, A comprehensive review on hydrogen production and utilization in North America: Prospects and challenges, *Energy Convers. Manag.* 269 (2022) 115927–115961.

## Capítulo 1

- [50] P.J. Megia, A.J. Vizcaino, J.A. Calles, A. Carrero, Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review, *Energy and Fuels*. 35 (2021) 16403–16415.
- [51] H. Ishaq, I. Dincer, C. Crawford, A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 26238–26264.
- [52] S.K. Dash, S. Chakraborty, D. Elangovan, A Brief Review of Hydrogen Production Methods and Their Challenges, *Energies*. 16 (2023) 1141–1158.
- [53] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L.Y.S. Lee, K.Y. Wong, Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles, *Chem. Rev.* 120 (2020) 851–918.
- [54] B. You, Y. Sun, Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 1571–1580.
- [55] B. Zhang, D. Peña Fuentes, A. Börner, Hydroformylation, *ChemTexts*. 8 (2022) 1–26.
- [56] G.D. Frey, 75 Years of oxo synthesis - The success story of a discovery at the OXEA Site Ruhrchemie, *J. Organomet. Chem.* 754 (2014) 5–7.
- [57] R. Franke, D. Selent, A. Börner, Applied hydroformylation, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5675–5732.
- [58] Y.X. Zhao, X.G. Zhao, Y. Yang, M. Ruan, S.G. He, Rhodium chemistry: A gas phase cluster study, *J. Chem. Phys.* 154 (2021) 180901–180919.
- [59] D.H. Beach, Chemical of the month, *J. Chem. Educ.* (1984) 174–176.
- [60] W.S. Knowles, Application of organometallic catalysis to the commercial production of L-DOPA, *J. Chem. Educ.* 63 (1986) 222–225.
- [61] G. Osborn, J. A.; Jardine, F. A.; Young, J. F.; Wilkinson, The Preparation and Properties of Tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and Some Reactions thereof including Catalytic Homogeneous Hydrogenation of Olefins and Acetylenes and their

- Derivatives, *J. Chem. Soc. A.* (1966) 1711–1732.
- [62] L. Robles-Lorite, R. Dorado-Vicente, E. Torres-Jiménez, G. Bombek, L. Lešnik, Recent Advances in the Development of Automotive Catalytic Converters: A Systematic Review, *Energies*. 16 (2023) 6425–6449.
- [63] Y. Lu, Z. Zhang, F. Lin, H. Wang, Y. Wang, Single-atom Automobile Exhaust Catalysts, *ChemNanoMat*. 6 (2020) 1659–1682.
- [64] A. Wołowicz, Z. Hubicki, Comparison of ion-exchange resins for efficient cobalt ( II ) removal from acidic streams, *Chem. Eng. Commun.* 205 (2018) 1207–1225.
- [65] S. Gupta, R. Fernandes, R. Patel, M. Spreitzer, N. Patel, A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications, *Appl. Catal. A , Gen.* 661 (2023) 119254–119273.
- [66] Y. Feng, N. Alonso-vante, Recent Advances of Cobalt-Based Electrocatalysts for Oxygen Electrode Reactions and Hydrogen Evolution Reaction, *Catalysts*. 8 (2018) 559–602.
- [67] X. Fu, D.N. Beatty, G.G. Gaustad, G. Ceder, R. Roth, R.E. Kirchain, M. Bustamante, C. Babbitt, E.A. Olivetti, Perspectives on Cobalt Supply through 2030 in the Face of Changing Demand, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 2985–2993.
- [68] C. Vogt, B.M. Weckhuysen, The concept of active site in heterogeneous catalysis, *Nat. Rev. Chem.* 6 (2022) 89–111.
- [69] P. Del Campo, C. Martínez, A. Corma, Activation and conversion of alkanes in the confined space of zeolite-type materials, *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 8511–8595.
- [70] Q. Zhang, J. Yu, A. Corma, Applications of Zeolites to C1 Chemistry: Recent Advances, Challenges, and Opportunities, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–31.
- [71] A. Vely, A. Corma, Advanced zeolite and ordered mesoporous silica-based catalysts for the conversion of CO<sub>2</sub> to chemicals and fuels, *Chem. Soc. Rev.* 52 (2023) 1773–1946.
- [72] J. Grunes, J. Zhu, G.A. Somorjai, Catalysis and nanoscience, *Chem.*

## Capítulo 1

- Commun. 3 (2003) 2257–2260.
- [73] C. Gao, F. Lyu, Y. Yin, Encapsulated Metal Nanoparticles for Catalysis, *Chem. Rev.* 121 (2021) 834–881.
- [74] D. Wang, D. Astruc, The recent development of efficient Earth-abundant transition-metal nanocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 816–854.
- [75] L. Liu, A. Corma, Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles, *Chem. Rev.* 118 (2018) 4981–5079.
- [76] M. Boudart, Heterogeneous catalysis by metals, *J. Mol. Catal.* 30 (1985) 27–38.
- [77] B. Roldan Cuenya, F. Behafarid, Nanocatalysis: Size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity, *Surf. Sci. Rep.* 70 (2015) 135–187.
- [78] E.C. Tyo, S. Vajda, Catalysis by clusters with precise numbers of atoms, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 577–588.
- [79] H. Rong, S. Ji, J. Zhang, D. Wang, Y. Li, Synthetic strategies of supported atomic clusters for heterogeneous catalysis, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–14.
- [80] C. Li, L. Yan, L. Lu, K. Xiong, W. Wang, M. Jiang, J. Liu, X. Song, Z. Zhan, Z. Jiang, Y. Ding, Single atom dispersed Rh-biphenos@PPH<sub>3</sub>@porous organic copolymers: Highly efficient catalysts for continuous fixed-bed hydroformylation of propene, *Green Chem.* 18 (2016) 2995–3005.
- [81] T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, B. Hvolbæk, H. Falsig, C.H. Christensen, T. Bligaard, J.K. Nørskov, Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: Combining theory and experiments, *Top. Catal.* 44 (2007) 15–26.
- [82] B. Hammer, J.K. Nørskov, Why gold is the noblest of all the metals, *Nature.* 376 (1995) 238–240.
- [83] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today.* 36 (1997) 153–166.
- [84] J. Wang, G. Wang, J. Zhao, Density-functional study of (formula

- presented) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 66 (2002) 1–6.
- [85] A. Sápi, T. Rajkumar, J. Kiss, Á. Kukovecz, Z. Kónya, G.A. Somorjai, *Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis*, *Catal. Letters.* 151 (2021) 2153–2175.
- [86] D. Buceta, Y. Piñeiro, C. Vázquez-Vázquez, J. Rivas, M.A. López-Quintela, *Metallic clusters: Theoretical background, properties and synthesis in microemulsions*, *Catalysts.* 4 (2014) 356–374.
- [87] R.J. White, R. Luque, V.L. Budarin, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications*, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 481–494.
- [88] Z. Li, S. Ji, Y. Liu, X. Cao, S. Tian, Y. Chen, Z. Niu, Y. Li, *Well-Defined Materials for Heterogeneous Catalysis: From Nanoparticles to Isolated Single-Atom Sites*, *Chem. Rev.* 120 (2020) 623–682.
- [89] K. An, G.A. Somorjai, *Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis*, *ChemCatChem.* 4 (2012) 1512–1524.
- [90] F. Doherty, H. Wang, M. Yang, B.R. Goldsmith, *Nanocluster and single-atom catalysts for thermocatalytic conversion of CO and CO<sub>2</sub>*, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 5772–5791.
- [91] C. Dong, Y. Li, D. Cheng, M. Zhang, J. Liu, Y.G. Wang, D. Xiao, D. Ma, *Supported Metal Clusters: Fabrication and Application in Heterogeneous Catalysis*, *ACS Catal.* 10 (2020) 11011–11045.
- [92] L. Wang, L. Wang, X. Meng, F.S. Xiao, *New Strategies for the Preparation of Sinter-Resistant Metal-Nanoparticle-Based Catalysts*, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–18.
- [93] D. Astruc, *Introduction: Nanoparticles in Catalysis*, *Chem. Rev.* 120 (2020) 461–463.
- [94] N. Wang, Q. Sun, J. Yu, *Ultrasmall Metal Nanoparticles Confined within Crystalline Nanoporous Materials: A Fascinating Class of Nanocatalysts*, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–23.

## Capítulo 1

- [95] Q.L. Zhu, Q. Xu, Immobilization of Ultrafine Metal Nanoparticles to High-Surface-Area Materials and Their Catalytic Applications, *Chem.* 1 (2016) 220–245.
- [96] L. Liu, U. Díaz, R. Arenal, G. Agostini, P. Concepción, A. Corma, Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D, *Nat. Mater.* 16 (2017) 132–138.
- [97] M.J. Jacinto, P.K. Kiyohara, S.H. Masunaga, R.F. Jardim, L.M. Rossi, Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 338 (2008) 52–57.
- [98] S. Li, Y. Xu, Y. Chen, W. Li, L. Lin, M. Li, Y. Deng, X. Wang, B. Ge, C. Yang, S. Yao, J. Xie, Y. Li, X. Liu, D. Ma, Tuning the Selectivity of Catalytic Carbon Dioxide Hydrogenation over Iridium/Cerium Oxide Catalysts with a Strong Metal–Support Interaction, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 10761–10765.
- [99] S. Takenaka, H. Umebayashi, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, Specific performance of silica-coated Ni catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas, *J. Catal.* 245 (2007) 392–400.
- [100] B. Zeng, B. Hou, L. Jia, J. Wang, C. Chen, D. Li, Y. Sun, The intrinsic effects of shell thickness on the Fischer-Tropsch synthesis over core-shell structured catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 3250–3255.
- [101] D.S.S. B. Zhang, ChemCatChem - 2015 Probing the Metal Support Interaction in Carbon-Supported Catalysts by using Electron.pdf, *ChemCatChem.* 7 (2015) 3639–3645.
- [102] I.C. Gerber, P. Serp, A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts, *Chem. Rev.* 120 (2020) 1250–1349.
- [103] Y. Cao, S. Mao, M. Li, Y. Chen, Y. Wang, Metal/Porous Carbon Composites for Heterogeneous Catalysis: Old Catalysts with Improved Performance Promoted by N-Doping, *ACS Catal.* 7 (2017) 8090–8112.
- [104] T. Schiros, D. Nordlund, L. Pálová, D. Prezzi, L. Zhao, K.S. Kim, U. Wurstbauer, C. Gutiérrez, D. Delongchamp, C. Jaye, D. Fischer,



- H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, D.R. Reichman, P. Kim, M.S. Hybertsen, A.N. Pasupathy, Connecting dopant bond type with electronic structure in n-doped graphene, *Nano Lett.* 12 (2012) 4025–4031.
- [105] X. Ning, Y. Li, J. Ming, Q. Wang, H. Wang, Y. Cao, F. Peng, Y. Yang, H. Yu, Electronic synergism of pyridinic- and graphitic-nitrogen on N-doped carbons for the oxygen reduction reaction, *Chem. Sci.* 10 (2019) 1589–1596.
- [106] G. Wu, N.H. MacK, W. Gao, S. Ma, R. Zhong, J. Han, J.K. Baldwin, P. Zelenay, Nitrogen-doped graphene-rich catalysts derived from heteroatom polymers for oxygen reduction in nonaqueous lithium-O<sub>2</sub> battery cathodes, *ACS Nano.* 6 (2012) 9764–9776.



## **Capítulo 2.**

### **Objetivos**



El principal objetivo de esta tesis doctoral es contribuir al desarrollo de procesos catalíticos sostenibles y eficientes para llevar a cabo reacciones de interés industrial que implican la activación de moléculas pequeñas, todo ello en el marco de la catálisis heterogénea.

Este objetivo general se divide en otros más específicos, que giran en torno a la preparación y caracterización de los materiales, y su posterior aplicación en la reacción de evolución del hidrógeno y en la hidroformilación de olefinas:

1. En primer lugar, se estudiarán las nanopartículas de  $Rh_2P$  y  $Rh$  soportadas. Para ello, se prepararán los materiales a través de una síntesis directa y se compararán dos métodos diferentes: a partir de un único precursor de fósforo y rodio y a partir de dos precursores separados. Se realizará una caracterización de los materiales que permita relacionar el efecto del ligando fosforado y la forma de incorporarlo con la composición y el tamaño de las partículas. Se estudiarán otros aspectos como el contenido de rodio, la temperatura de pirólisis, el uso de diferentes soportes y la presencia de parches de carbón alrededor de las nanopartículas.

2. Se emplearán electrodos preparados a partir de los materiales de  $Rh$  y  $Rh_2P$  en la reacción de evolución del hidrógeno y se estudiará su aplicabilidad en todo el rango de pH a una carga de metal baja. Se demostrará que las especies de  $Rh_2P$  son más activas que las de  $Rh$  metálico en la producción de hidrógeno y que la forma en la que se introduce el fósforo tiene un efecto en la actividad catalítica. Para completar los ensayos experimentales, se realizarán cálculos DFT que permitirán comprobar por un lado la influencia de los defectos en la red de  $Rh_2P$  y por otro, si las capas de carbono son efectivas en la protección de las nanopartículas.

## Capítulo 2

3. Siguiendo la línea de los objetivos anteriores, la aplicación de los materiales de Rh y Rh<sub>2</sub>P se extenderá a la hidroformilación de olefinas donde se incidirá, además de en la actividad catalítica y en la influencia del fósforo, en la estabilidad de los catalizadores. Se demostrará que es posible sustituir al catalizador homogéneo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> por uno heterogéneo y se profundizará en los aspectos que contribuyen a la estabilidad de éste, como son el soporte o la temperatura de pirólisis.

4. Finalmente, se desarrollarán y caracterizarán catalizadores heterogéneos de cobalto dopados con heteroátomos: fósforo y nitrógeno. Se investigará el uso de estos materiales basados en un metal abundante en la hidroformilación de olefinas y se evaluará la influencia del dopaje en la actividad catalítica y en el lixiviado. Los cálculos DFT se emplearán para justificar que el recubrimiento de carbón y el dopaje con nitrógeno son efectivos en la prevención del lixiviado.

**Capítulo 3.**  
**Materiales y métodos**





# Índice

3.1	General .....	51
3.2	Procedimientos experimentales .....	51
3.2.1	Síntesis de catalizadores de rodio.....	51
3.2.1.1	Síntesis de catalizadores Rh <sub>2</sub> P-1@C.....	51
3.2.1.2	Síntesis de 1%Rh <sub>2</sub> P-1@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1%Rh <sub>2</sub> P-1@CeO <sub>2</sub> , 1%Rh <sub>2</sub> P-1@La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1%Rh <sub>2</sub> P-1@ZnO.....	52
3.2.1.3	Síntesis de Rh <sub>2</sub> P-2@C.....	52
3.2.1.4	Síntesis de Rh@C.....	52
3.2.1.5	Síntesis de Rh-N@C .....	53
3.2.2	Síntesis de catalizadores de cobalto .....	53
3.2.2.1	Síntesis de 1%CoN <sub>x</sub> @NC .....	53
3.2.2.2	Síntesis 1%Co <sub>2</sub> P@C.....	53
3.2.2.3	Síntesis 1%Co <sub>2</sub> PN <sub>x</sub> @NC .....	54
3.2.2.4	Síntesis de 1%Co@C .....	54
3.2.3	Estudios catalíticos.....	54
3.2.3.1	Preparación del electrodo y medidas electroquímicas de la reacción de evolución del hidrógeno.....	54
3.2.3.2	Estudio catalítico y reúsos de los materiales de rodio en la hidroformilación en fase líquida.....	58
3.2.3.3	Estudio catalítico y reúsos de los materiales de cobalto en la hidroformilación en fase líquida.....	59
3.2.3.4	Estudio catalítico de la hidroformilación en fase gas..	59
3.2.3.5	Estudio catalítico de la hidroaminometilación en fase líquida .....	59
3.3	Técnicas instrumentales .....	60

3.3.1	Análisis químico por Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) .....	60
3.3.2	Quimisorción de CO.....	60
3.3.3	Intercambio isotópico .....	61
3.3.4	Espectroscopia Raman .....	61
3.3.5	Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	62
3.3.6	Fisorción de nitrógeno .....	62
3.3.7	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	63
3.3.8	Cromatografía de gases .....	63
3.3.9	Microscopía electrónica .....	63
3.3.10	Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) .....	64
3.3.11	Fluorescencia de rayos X .....	68
3.3.12	Difracción de rayos X de polvo.....	69
3.3.13	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) .....	69
3.4	Referencias .....	71

### 3.1 General

Todos los reactivos y disolventes empleados en esta tesis doctoral han sido adquiridos en casas comerciales y se han aplicado sin emplear procesos de purificación adicionales a no ser que se especifique lo contrario.

### 3.2 Procedimientos experimentales

#### 3.2.1 Síntesis de catalizadores de rodio

##### 3.2.1.1 Síntesis de catalizadores Rh<sub>2</sub>P-1@C

El catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C se ha preparado utilizando el método de la impregnación húmeda con negro de carbono como soporte (Vulcan XC 72R, 500 mg). El precursor empleado es el complejo de Wilkinson RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**Tabla 3.1**) disuelto en metil-tetrahidrofurano (m-THF, 18mL). Tras la impregnación húmeda en agitación a temperatura ambiente durante la noche y la eliminación del disolvente en el rotavapor, el catalizador impregnado se somete a un tratamiento térmico en un reactor de cuarzo en un horno vertical. Antes de comenzar, se aplican tres ciclos alternando vacío y nitrógeno para eliminar el oxígeno presente en el reactor y se fija una rampa de temperatura de 25°C/min. El catalizador se piroliza a 800°C durante 2 horas bajo nitrógeno con un caudal de 20 mL/min. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar con un flujo de nitrógeno de 40 mL/min. El catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C se preparó a las siguientes temperaturas de pirólisis: 400, 500, 600, 700 y 800°C, para así estudiar su efecto en la estabilidad catalítica.

**Tabla 3.1.** Cantidades de RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> empleadas en la síntesis de Rh<sub>2</sub>P-1@C a diferentes cargas metálicas.

Catalizador	Cantidad de RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (mg)
5%Rh <sub>2</sub> P-1@C	227,1
1%Rh <sub>2</sub> P-1@C	45,4
0,5%Rh <sub>2</sub> P-1@C	22,7
0,3%Rh <sub>2</sub> P-1@C	13,6

### Capítulo 3

#### 3.2.1.2 Síntesis de 1%Rh<sub>2</sub>P-1@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Rh<sub>2</sub>P-1@CeO<sub>2</sub>, 1%Rh<sub>2</sub>P-1@La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1%Rh<sub>2</sub>P-1@ZnO

Los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos se sintetizaron a partir del precursor RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> al 1% de rodio, complejo de Wilkinson (45,4 mg) y 500 mg del soporte inorgánico (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO). Se siguió el mismo procedimiento que el empleado con el catalizador 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C: impregnación húmeda con m-THF (18 mL) y posterior eliminación del disolvente a vacío, pero en este caso la pirólisis se realizó a 550°C para todos los soportes.

#### 3.2.1.3 Síntesis de Rh<sub>2</sub>P-2@C

Para la síntesis de Rh<sub>2</sub>P-2@C se emplearon como precursores RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O y PPh<sub>3</sub> que se disolvieron por separado en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (18 mL), se mezclaron y se añadieron sobre el negro de carbono empleado como soporte (Vulcan XC 72R, 500 mg). El resto del procedimiento sintético es el mismo que el del catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C. El catalizador Rh<sub>2</sub>P-2@C se preparó a dos concentraciones de rodio: 1% y 5% (**Tabla 3.2**) a una ratio Rh:P 1:3.

**Tabla 3.2.** Cantidades de RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O y PPh<sub>3</sub> empleadas en la síntesis de Rh<sub>2</sub>P-2@C a diferentes cargas metálicas.

Catalizador	Cantidad de RhCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O (mg)	Cantidad de PPh <sub>3</sub> (mg)
5%Rh <sub>2</sub> P-2@C	62,5	477,9
1%Rh <sub>2</sub> P-2@C	12,5	95,6

#### 3.2.1.4 Síntesis de Rh@C

El catalizador basado en rodio metálico Rh@C se sintetizó a dos cargas de metal (**Tabla 3.3**) a partir de RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (18 mL) y negro de carbono como soporte (Vulcan® XC 72R, 500 mg). El material impregnado se pirolizó siguiendo el mismo método que el catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C.

**Tabla 3.3.** Cantidades de  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  empleadas en la síntesis de  $\text{Rh@C}$  a diferentes cargas metálicas.

Catalizador	Cantidad de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (mg)
5%Rh@C	62,5
1%Rh@C	12,5

### 3.2.1.5 Síntesis de Rh-N@C

El catalizador Rh-N@C se sintetizó al 1% en peso a partir de  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (12,5 mg) y terpiridina (37 mg) disueltos en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (18 mL) y negro de carbono como soporte (Vulcan® XC 72R, 500 mg). El material impregnado se pirolizó siguiendo el mismo método que el resto de catalizadores de Rh.

## 3.2.2 Síntesis de catalizadores de cobalto

### 3.2.2.1 Síntesis de 1%CoN<sub>x</sub>@NC

La síntesis de 1%CoN<sub>x</sub>@NC se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía [1]. Se mezclaron nitrato de cobalto (II) hexahidratado (35,3 mg, 0,119 mmol) y 2,2':6',2"-terpiridina (tpy, 52 mg, 0,238 mmol) a una relación molar 1:2 de Co:terpiridina en etanol (40 mL) durante 10 minutos a temperatura ambiente.

Luego, se agregó dicha disolución al negro de carbono (VULCAN XC72R, 696 mg) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Tras retirar el etanol a presión reducida, el material se pirolizó a 800 °C a las mismas condiciones empleadas para el material Rh<sub>2</sub>P-1@C.

### 3.2.2.2 Síntesis 1%Co<sub>2</sub>P@C

La síntesis de Co<sub>2</sub>P@C se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito para CoN<sub>x</sub>@NC, utilizando trifenilfosfina (Ph<sub>3</sub>P, 93,6 mg, 0,357

### Capítulo 3

mmol) en lugar de 2,2':6',2"-terpiridina con una relación molar 1:3 de Co:Trifenilfosfina.

#### 3.2.2.3 Síntesis 1%Co<sub>2</sub>PN<sub>x</sub>@NC

Para el catalizador Co<sub>2</sub>PN<sub>x</sub>@NC, la síntesis se realizó utilizando tanto 2,2':6',2"-terpiridina (52 mg, 0,38 mmol) como trifenilfosfina (93,6 mg, 0,57 mmol) ambos a una relación 1:3 de Co:Ligando.

#### 3.2.2.4 Síntesis de 1%Co@C

Finalmente, la síntesis de Co@C se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento en ausencia de ligandos 2,2':6',2"-terpiridina o trifenilfosfina, utilizando sólo Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O como fuente de cobalto (35,3 mg, 0,119 mmol).

En la **Tabla 3.4** se recogen las cantidades empleadas en la síntesis de los catalizadores de cobalto.

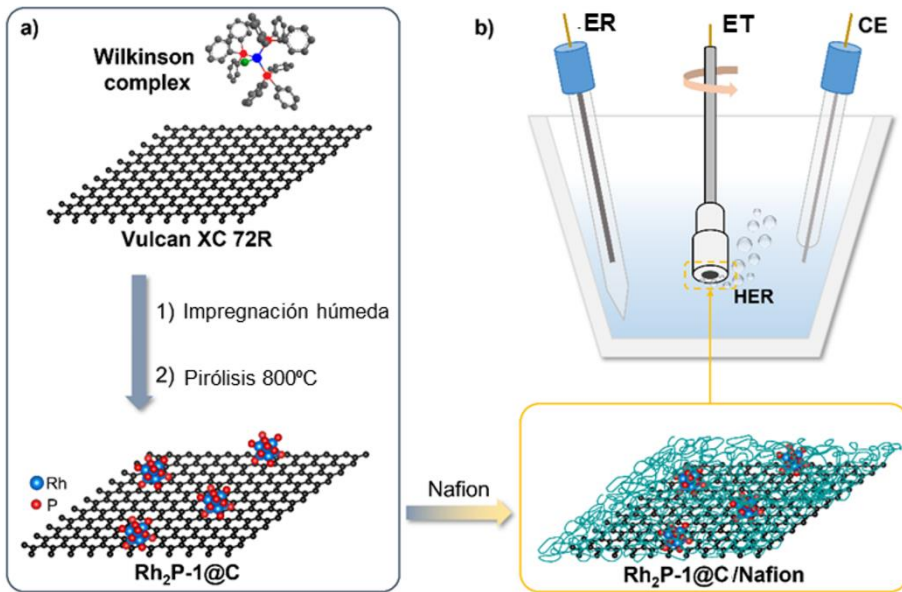
**Tabla 3.4.** Precursores y cantidades empleadas en la síntesis de catalizadores de cobalto.

Catalizador	Cantidad de Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (mg)	Cantidad de tpy (mg)	Cantidad de PPh <sub>3</sub> (mg)
1%CoN <sub>x</sub> @NC	35,3	52,0	-
1%Co <sub>2</sub> P@C	35,3	-	93,6
1%Co <sub>2</sub> PN <sub>x</sub> @NC	35,3	52,0	93,6
1%Co@C	35,3	-	-

### 3.2.3 Estudios catalíticos

#### 3.2.3.1 Preparación del electrodo y medidas electroquímicas de la reacción de evolución del hidrógeno

Para evaluar la actividad electrocatalítica de 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, el material se dispersó en una disolución alcohólica de Nafion y el compuesto Rh<sub>2</sub>P-1@C/Nafion resultante se depositó en un electrodo de grafito (**Figura 3.1**).



**Figura 3.1.** Esquema de preparación del catalizador  $Rh_2P-1@C$  y de su composite  $Rh_2P-1@C/Nafion$  empleados para evaluar la actividad electrocatalítica del material. ER, ET y CE representan los electrodos de referencia, de trabajo y el contraelectrodo.

La voltamperometría y la cronoamperometría de barrido lineal se realizaron con un AUTOLAB PGSTAT 30, de Eco Chemie BV, en una celda de vidrio de tres electrodos no dividida equipada con una entrada de gas y termorregulada con una camisa de agua. El contraelectrodo y el electrodo de referencia consisten en una barra de grafito y un electrodo saturado de  $Ag/AgCl/NaCl$ , respectivamente. El electrodo de trabajo es un electrodo casero de grafito pirolítico de Mineral Technologies, con un área geométrica de  $0,07 \text{ cm}^2$ . Antes del recubrimiento con el catalizador, los electrodos de grafito se pulieron con papel de lija abrasivo P2400, se enjuagaron con agua Millipore y se secaron. Para modificar el electrodo se utilizó una suspensión de  $5 \text{ mg/mL}$  del catalizador, dispersando  $2 \text{ mg}$  de éste en una disolución de Nafion al  $1\% \text{ v/v}$ , seguido de una agitación vigorosa durante  $1 \text{ minuto}$ . Después se vertieron  $\sim 5 \mu\text{L}$  de esta suspensión sobre el electrodo de grafito y se dejó secar a temperatura ambiente durante  $1 \text{ hora}$ . La actividad electrocatalítica del catalizador para la electrolisis del agua se investigó empleando voltamperometría de disco rotatorio en las

### Capítulo 3

siguientes disoluciones acuosas: fosfato de sodio 0,5 M pH 7, KOH 1 M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Antes de las mediciones electroquímicas, las disoluciones se desgasificaron con una corriente de argón durante 45 minutos y se mantuvieron estas condiciones durante las medidas.

Bajo condiciones estándar (T = 298 K, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1 atm), el potencial de Nernst para el HER referenciado a un electrodo de hidrógeno normal (NHE) depende del pH y se desplaza linealmente -59 mV por cada unidad de pH que aumenta. Esta dependencia del pH puede anularse al referirse a un electrodo de hidrógeno reversible (RHE). En la escala RHE, el potencial de Nernst para el HER es directo e igual a cero independientemente del electrolito utilizado. Con fines comparativos, los potenciales medidos frente al electrodo de referencia Ag/AgCl/NaCl(sat.), E(vs. Ag/AgCl), se convirtieron a la escala del electrodo de hidrógeno reversible (RHE) independiente del pH, E(vs. RHE) según la ecuación (Ec. 3.1):

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + E_{\text{Ag/AgCl}}(\text{vs. NHE}) + 0,059 \text{ pH}$$

(Ec. 3.1)

donde  $E_{\text{Ag/AgCl}}(\text{vs. NHE}) = 0,192 \text{ V}$  a 25°C es el potencial del electrodo Ag/AgCl/NaCl(sat.) con respecto al electrodo de hidrógeno normal (NHE), y con valores de pH de 13,9 y 0,4 para las disoluciones acuosas de KOH 1M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, respectivamente [2].

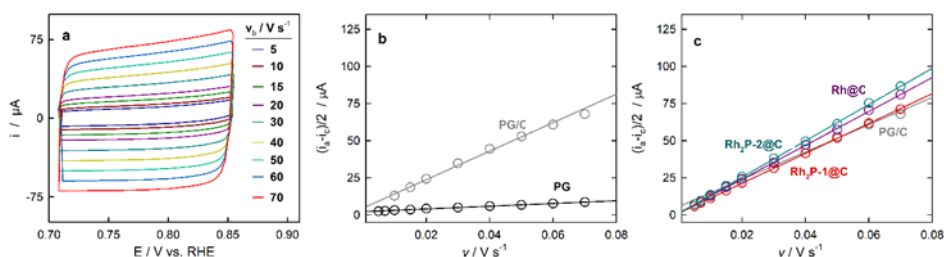
El área de superficie electroquímicamente activa (ECSA, del inglés *Electrochemical Surface Area*) es un parámetro clave para describir electrocatalizadores, ya que permite establecer una conexión entre los sitios catalíticos activos del material y su actividad, facilitando la comparación y la evaluación de éstos [3]. La ECSA del electrodo de grafito modificado con catalizador se estimó midiendo la corriente no faradaica asociada a la carga de doble capa electroquímica a una velocidad de exploración de potencial variable para determinar la capacitancia de doble capa de la nanoestructura (**Figura 3.2**).



El valor de la ECSA se calculó a partir de la capacitancia de doble capa ( $C_{dc}$ ) del electrodo de corriente y la capacitancia específica ( $C_e$ ) del electrodo de grafito pirolítico ( $70 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) según la siguiente ecuación (Ec. 3.2):

$$ECSA = \frac{C_{dc}}{C_e} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

El parámetro  $C_{dc}$  se determinó a partir de la pendiente de la representación lineal de la corriente voltamétrica no faradaica promedio ( $(i_a - i_c)/2$ ) medida a 0,78 V vs. RHE frente a la velocidad de barrido. El valor obtenido para la  $C_{dc}$  del electrodo  $\text{Rh}_2\text{P-1@C/Nafion}$  en las diferentes disoluciones electrolíticas usadas fue de  $950 \pm 30 \mu\text{F}$ , de manera que el valor resultante para la ECSA fue de  $14,0 \pm 0,5 \text{ cm}^2$ .



**Figura 3.2.** (a) Registro de voltamperogramas cíclicos no faradaicos del electrodo de grafito pirolítico modificado con  $\text{Rh}_2\text{P-1@C/Nafion}$  en una disolución acuosa de PBS 0,5 M a pH 7 a las velocidades de barrido indicadas. (b, c) Dependencia de la corriente voltamétrica no faradaica promedio medida a 0,78 V (vs. RHE) frente a la velocidad de barrido. (b) Para el grafito pirolítico recubierto con Nafion (PG) y para el carbono Vulcan/Nafion (PG/C) y (c) para los electrocatalizadores indicados en una disolución acuosa de PBS 0,5 M a pH 7.

Los valores de capacitancia de doble capa ( $C_{dc}$ ) determinados para el electrodo de grafito recubierto con Nafion y con el catalizador fueron de  $92 \mu\text{F}$  y  $961 \mu\text{F}$ , respectivamente. A partir del valor obtenido para la capacitancia electroquímica específica de doble capa del electrodo plano de grafito pirolítico ( $C_e = 70 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) [4,5], se obtuvieron valores de ECSA de  $1,3 \text{ cm}^2$  y  $13,7 \text{ cm}^2$  para el electrodo de grafito recubierto con Nafion y con negro de carbono Vulcan/Nafion, respectivamente [6]. Estas

### Capítulo 3

diferencias se pueden atribuir a la naturaleza del carbón Vulcan, que normalmente proporciona un área de superficie específica más alta y una excelente conductividad eléctrica [7,8]. Además, la ECSA obtenida para electrodos modificados con nanopartículas Rh soportadas en carbono Vulcan (1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C y 1%Rh@C) es de  $14,0 \pm 0,5 \text{ cm}^2$  (Figura 3.2).

#### 3.2.3.2 Estudio catalítico y reúsos de los materiales de rodio en la hidroformilación en fase líquida

Los ensayos catalíticos de hidroformilación en fase líquida se realizaron en reactores de acero inoxidable de tipo *batch* con un volumen interno de 12 mL. En el reactor se introdujeron el catalizador heterogéneo (30 mg), la olefina (1,5 mmol), decano como patrón (0,240 mg, 1,5 mmol) y tolueno como disolvente (1,5 mL).

El reactor se presurizó con 40 bar de la mezcla de CO:H<sub>2</sub> (1:1) y se calentó a la temperatura especificada entre 60-100°C con agitación magnética. Los resultados se siguieron por cromatografía de gases (GC) con decano como patrón interno.

En el cromatógrafo se utilizó helio como gas portador a un flujo constante de 2 mL/min. El método cromatográfico empleado para los análisis es el siguiente: 80°C de temperatura de inicio durante 2 minutos; una rampa de 10°C/min hasta 160°C y una rampa de 14°C/min hasta 300°C donde se mantiene durante 5 minutos.

Para llevar a cabo los reúsos, el catalizador se separó por filtración a vacío y se lavó con tolueno (2x2mL) y acetona (3x2mL). El sólido se secó durante la noche a vacío antes de repetir el proceso de la misma forma que con el catalizador fresco.

En cuanto a los ensayos de lixiviado, el catalizador se retiró de la mezcla de reacción con un filtro de jeringa cuando la actividad es máxima y el filtrado se puso en un reactor limpio para continuar con la reacción. El avance de la reacción se siguió por cromatografía de gases (GC).

### 3.2.3.3 Estudio catalítico y reusos de los materiales de cobalto en la hidroformilación en fase líquida

El método empleado en la hidroformilación catalizada por materiales de cobalto es el mismo que con los catalizadores de rodio con la excepción de que en este caso, el rango de temperaturas estudiado es de 100-140°C y que en algunos ensayos se realizó una activación previa del catalizador con hidrógeno (20 bar) a 200°C durante 2 horas.

### 3.2.3.4 Estudio catalítico de la hidroformilación en fase gas

Las reacciones de hidroformilación en fase gas se realizaron en un reactor de lecho fijo de 30 cm con 6 mm de diámetro interno. En el centro del reactor se sitúa el lecho catalítico tamizado a un tamaño de partícula de 0,2-0,4 cm y diluido con carburo de silicio, que también rodea al lecho por encima y por debajo de éste.

El reactor se alimenta con un depósito que contiene una mezcla de etileno, monóxido de carbono e hidrógeno, a diferentes concentraciones de sustrato: 1%, 2%, 5% y 10%. Los experimentos se llevaron a cabo a 10, 20, 30 y 40 bar de presión, y a 100, 140 y 170°C de temperatura. Los productos se analizaron con un cromatógrafo Varian CP 3800 conectado en línea al reactor.

### 3.2.3.5 Estudio catalítico de la hidroaminometilación en fase líquida

Los ensayos catalíticos de hidroaminometilación en fase líquida se realizaron en reactores de acero inoxidable de tipo *batch* con un volumen interno de 12 mL. En el reactor se introdujeron el catalizador heterogéneo (30 mg), 1-hexeno (0,75 mmol), decano como patrón (0,120 mg, 0,75 mmol), la amina (0,75 mmol) y tolueno como disolvente (1,5 mL).

El reactor se presurizó con 40 bar de la mezcla de CO:H<sub>2</sub> (1:1) y se calentó a 100°C con agitación magnética. Los resultados se siguieron por cromatografía de gases (GC) y los productos se identificaron por espectroscopia de masas.

### 3.3 Técnicas instrumentales

#### 3.3.1 Análisis químico por Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

La espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es una técnica analítica utilizada para la determinación cuantitativa de elementos, especialmente metales, en varios tipos de muestras como catalizadores y muestras líquidas. Al introducir la muestra en el plasma acoplado inductivamente (un gas ionizado a alta temperatura), la muestra se atomiza y los átomos se ionizan. Los átomos ionizados emiten radiación característica de cada elemento a una intensidad que depende de la concentración a la que esté presente. Una de las mayores ventajas de esta técnica es su sensibilidad de detección con un límite de detección de hasta 10  $\mu\text{g/mL}$  para la mayoría de elementos metálicos [9].

El análisis por ICP-OES se empleó para cuantificar el metal, rodio o cobalto, lixiviado durante las reacciones. Los análisis se realizaron con un equipo Varian 715-ES ICP-Optical Emission VSpectrometer y las muestras se prepararon mediante filtración en caliente de la mezcla de reacción. Primero, se separó el catalizador con un filtro de jeringa y se eliminaron los volátiles a presión reducida. El residuo se sometió a una digestión ácida con ácido sulfúrico (3 mL) y unas gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 90°C. Una vez disgregado, la mezcla se diluyó hasta 25 mL con agua desionizada y se analizó.

#### 3.3.2 Quimisorción de CO

La quimisorción de gases emplea moléculas pequeñas como CO o  $\text{H}_2$  para cuantificar la superficie metálica en catalizadores reducidos. El área superficial y la dispersión metálica pueden obtenerse utilizando aproximaciones estequiométricas y geométricas. En esta tesis, la quimisorción de CO se ha empleado para calcular la dispersión de las nanopartículas y el efecto del recubrimiento de carbón.

Los análisis se realizaron con un equipo Quantachrome Autosorb-1C y 300 mg de muestra. La dispersión se calculó asumiendo que la relación CO/Rh = 1.

### 3.3.3 Intercambio isotópico

Los experimentos de intercambio isotópico hidrógeno/deuterio (H/D) se realizaron con el objetivo de estudiar las diferencias en la capacidad de activación del hidrógeno de los diferentes materiales de rodio y cobalto preparados. Para ello, se empleó un reactor por el que fluye el gas de alimentación, que se compone de una mezcla de H<sub>2</sub> (4 mL min<sup>-1</sup>), D<sub>2</sub> (4 mL min<sup>-1</sup>) y Ar (17 mL min<sup>-1</sup>). La salida del reactor está conectada a un espectrómetro de masas (Balzer, Tecnovac) que registra las señales  $m/z$ : 2 (H<sub>2</sub>), 3 (HD) y 4 (D<sub>2</sub>) Antes de comenzar el experimento, se pasa un flujo de Ar (25 mLmin<sup>-1</sup>) a 25°C para estabilizar la señal de la masa, después se cambia el flujo por la mezcla H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>/Ar y se deja estabilizar de nuevo durante 30 minutos. Los experimentos se realizaron a 25, 60, 90 y 120°C.

### 3.3.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica analítica no destructiva que permite obtener espectros Raman al irradiar la muestra con un haz monocromático visible o infrarrojo de un láser de alta potencia. Durante la medida, se registra el espectro de la radiación dispersada a un ángulo concreto, casi siempre 90° y la intensidad de las líneas del espectro Raman serán como mucho un 0,001% de la intensidad de la fuente, ya que solo esta fracción de la radiación dispersada presenta una longitud de onda diferente a la del haz incidente [10].

En esta tesis doctoral se ha utilizado esta técnica para estudiar el estado del carbono en los materiales preparados. Los espectros se obtuvieron con un espectrómetro Raman Renishaw (“Reflex”) equipado con un detector CCD.

### Capítulo 3

#### 3.3.5 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

El amoníaco es una base fuerte que puede interactuar con centros ácidos de Lewis, a través de los pares de electrones solitarios del átomo de nitrógeno, y con centros ácidos de Brønsted, al aceptar un protón en la superficie). La desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) es una técnica empleada en el estudio de la acidez de los catalizadores. La fuerza relativa de estos centros ácidos en superficie se puede evaluar mediante el monitoreo de la desorción de amoníaco, ya que éste se desorberá a temperaturas más altas a medida que aumente la fuerza ácida del centro al que está quimisorbido.

Los centros ácidos de los catalizadores de rodio estudiados se determinaron mediante quimisorción de pulsos de NH<sub>3</sub> seguida de desorción de temperatura programada en un aparato TPD/2900 de Micromeritics. En primer lugar, se pretrató la muestra (alrededor de 100 mg) con una corriente de helio a 100 °C durante una hora. A continuación, el amoníaco se quimisorbió por pulsos a 100 °C hasta alcanzar el equilibrio. La muestra se purgó con una corriente de helio durante 15 minutos antes de aumentar la temperatura a 700 °C en una corriente de helio de 100 mL/min a una rampa de temperatura de 10 °C/min. La adsorción y la desorción de gas se monitorearon con un detector de conductividad térmica (TCD).

#### 3.3.6 Fisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales (área BET y tamaño de poro) de los catalizadores de rodio preparados sobre diferentes soportes se estudiaron mediante fisorción de amoníaco. Las isothermas se recogieron con un aparato Micromeritics ASAP 2420 a partir de unos 100 mg de muestra que se desgasificaron previamente a vacío. Los experimentos se llevaron a cabo a 77 K.

### 3.3.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) sirve para estudiar los cambios en la masa de una muestra determinada en función de la temperatura, normalmente a una rampa de calentamiento constante. En esta tesis, el TGA se llevó a cabo para estudiar el proceso de descomposición del precursor de rodio  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  durante la preparación del catalizador  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  por pirólisis.

El análisis se llevó a cabo en un equipo Netzsch STA 449 F3 Jupiter con alrededor de 10 mg de muestra, que se calientan desde temperatura ambiente hasta  $800^\circ\text{C}$  a una rampa de  $10\text{K}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno.

### 3.3.8 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases se basa en la separación de los componentes de una muestra que se vaporiza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce mediante el flujo de una fase móvil de gas inerte que transporta los analitos a través de la columna sin interactuar con ellos. En función de la interacción del analito con la fase estacionaria de la columna, estos aparecerán a tiempos de retención diferentes, permitiendo su identificación al compararlos con los de un patrón [9].

La cromatografía de gases es la técnica que se ha empleado para cuantificar los productos obtenidos en la reacción de hidroformilación. Los espectros se obtuvieron con un sistema Agilent Technologies 7890A GC equipado con una columna HP-5 de 30 m de largo.

### 3.3.9 Microscopía electrónica

Las imágenes de microscopía electrónica se obtienen al incidir un haz de electrones sobre la muestra, generando electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger y rayos X.

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

### Capítulo 3

La microscopía electrónica de transmisión permite obtener imágenes de alta resolución (HRTEM) a escala nanométrica a partir de los electrones transmitidos a través de la muestra atravesada por el haz de electrones.

Las muestras se prepararon por dispersión con ultrasonidos de una punta de espátula del material en 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Una gota de esta muestra se depositó sobre una rejilla de cobre o níquel recubierta de una capa agujereada de carbono (*holey carbon*). Las muestras se midieron en un microscopio JEOL JEM 2100F 200KeV del servicio de microscopía de la Universitat Politècnica de València. El equipo incluye un detector EDS X-Max 80 (Oxford Instruments) con una resolución de 127 eV y un detector de campo oscuro anular gran angular (HAADF). Los diámetros de las partículas se midieron con el software ImageJ y las distancias interplanares con el software Gatan Digital Micrograph. La distribución de los tamaños de partícula para cada catalizador se realizó a partir de la medida de al menos 200 nanopartículas y el tamaño medio se obtuvo mediante el ajuste al modelo de distribución log-normal.

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se obtuvieron a partir de los electrones secundarios y retrodispersados generados al incidir el haz de electrones sobre la muestra. Estas imágenes permitieron estudiar la morfología del catalizador 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C antes y después del tratamiento con Nafion para la producción de hidrógeno (ver Capítulo 5). Las imágenes de FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) se obtuvieron con microscopio Zeiss (Ultra 55) a 1,0 keV y las muestras se prepararon en cinta adhesiva de doble cara.

#### 3.3.10 Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de onda corta descubierta por Wilhelm Röntgen en 1898. Los fotones de rayos X se producen tras la expulsión de un electrón de un orbital interno de un átomo excitado y la consecuente transición de electrones de orbitales atómicos de



alta a baja energía. Un haz de rayos X que pasa a través de la materia está sujeto a los procesos de absorción y dispersión.

- La absorción de rayos X varía como la tercera potencia del número atómico ( $Z^3$ ) del elemento irradiado, por lo que en un material de composición heterogénea las zonas con mayor número atómico promedio atenuarán la absorción en mayor medida que aquellas con un número atómico menor. Cuando un haz de fotones de rayos X de intensidad  $I_0$  incide en una muestra, una fracción del haz pasará a través del absorbedor, y esta fracción se calcula mediante la ecuación 1 donde  $\mu$  es el coeficiente de absorción, y  $x$  la distancia que atraviesan los fotones.

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu(E)x} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

- El otro mecanismo de interacción de los rayos X con la materia es la dispersión y se caracteriza por la probabilidad de que un rayo X cambie su dirección de propagación después de difundirse a través de la muestra. Esta difusión puede ser elástica o inelástica, dependiendo de si existe un intercambio de energía entre los fotones y la materia. Si es así, el proceso se llama inelástico, donde los fotones salientes tienen una energía diferente a la de los incidentes.

La absorción es uno de los posibles efectos de la interacción de los rayos X con la materia y se emplea para medir la capacidad de un material para atenuar un haz de fotones, proporcionando información sobre la distribución de los niveles de energía de una muestra y sus propiedades electrónicas.

En XAS, un electrón de un nivel interno es excitado hacia un estado electrónico vacío por absorción de un fotón de rayos X incidente. La atenuación de la absorción se puede medir directamente mediante un experimento de transmisión, donde la atenuación del haz de fotones que pasa a través de la muestra se determina en función de la energía de los fotones incidentes. O de forma indirecta mediante la medición de los

### Capítulo 3

procesos secundarios relacionados con la absorción como los fotones de fluorescencia o los electrones Auger. En un régimen más energético (uso de rayos X duros,  $>3$  keV) se favorece la aparición de fotones de fluorescencia, mientras que en casos menos energéticos (rayos X blandos,  $<1$  keV) predomina el proceso de Auger.

Un espectro de XAS se puede dividir en dos regiones separadas por el borde de absorción ( $E_0$ ). La región que rodea el borde de absorción se conoce como XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) y comprende un rango de energía de  $E_0 \pm 50$  eV. La forma y la posición del borde de absorción son muy sensibles a las variaciones en el estado de oxidación formal, los tipos de ligandos y la geometría alrededor del absorbedor. Los espectros XANES se pueden comparar con patrones de estructura cristalina y estados de oxidación conocidos. Además, utilizando modelos se puede extraer información semicuantitativa por combinación lineal.

La segunda región de los espectros de XAS se llama EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) y comprende el rango de ( $E_0 + 50$  eV -  $E_0 + 1000$  eV), donde se producen oscilaciones pronunciadas. Estas oscilaciones, dominadas por procesos de dispersión simple, son características de la interacción entre el fotoelectrón expulsado del absorbedor con las ondas electrónicas retrodispersadas por los átomos vecinos. Las crestas en los espectros de absorción se deben a la interferencia constructiva de las ondas entrantes y salientes, mientras que los valles se caracterizan por una interferencia destructiva. El análisis de estas oscilaciones permite obtener información sobre el entorno local del absorbedor, como el número ( $N$ ) y la distancia ( $R$ ) de los átomos vecinos que lo rodean, o el factor de desorden ( $\sigma^2$ ) [11].

Los experimentos de absorción de rayos X en el borde K del rodio (23220 eV) y el borde K del cobalto (7709 eV) incluidos en los capítulos 4 y 7 de la tesis se realizaron en la línea CLÆSS del sincrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallés, España).

El haz blanco se monocromatizó con un cristal doble de Si (111) enfriado con nitrógeno líquido y se emplearon láminas de rodio o cobalto metálico situadas entre las cámaras de ionización I1 e I2 como referencia para la alineación de datos. Se recogieron varios espectros de cada muestra para asegurar su reproducibilidad y aumentar el ratio señal-ruido.

Debido a la baja carga metálica de las muestras (~1%) todas se midieron por fluorescencia con pastillas autoconsistentes de 13 mm. Se prepararon los siguientes patrones:

- De Rh:  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ .
- De Co:  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Ambos tipos de patrones se diluyeron con nitruro de boro que se midieron por transmisión. Las pastillas de las medidas *exsitu* se adhirieron al portamuestras con cinta Kapton y las de las medidas de pirólisis se colocaron en la celda multiusos desarrollada por el ITQ y ALBA (**Figura 3.3**).

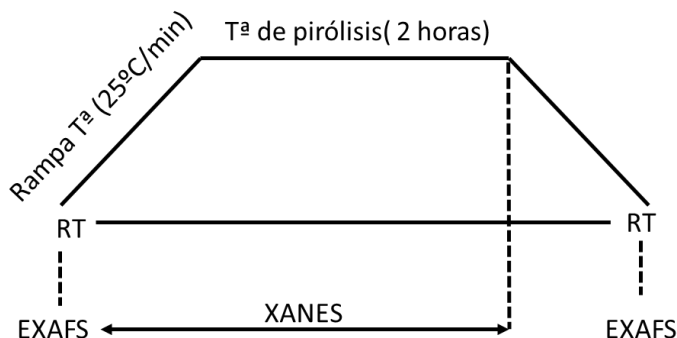


**Figura 3.3.** Imagen de la celda multiusos ITQ-ALBA empleada para registrar los espectros durante la pirólisis.

Esta celda permite el calentamiento de la muestra hasta 700°C bajo un flujo de nitrógeno, los espectros XANES se registraron durante la rampa de temperatura, de 25°C/min para simular las condiciones empleadas en el laboratorio, y durante 2 horas a 700°C. Los espectros EXAFS se

### Capítulo 3

registraron antes y después de la pirólisis a temperatura ambiente siguiendo el perfil de calentamiento que se muestra en la **Figura 3.4**.



**Figura 3.4.** Esquema del procedimiento experimental seguido durante los experimentos de pirólisis.

El paquete Larch se empleó para reducir los datos de los experimentos obtenidos por pirólisis y el paquete IFEFFIT para la reducción y extracción de  $\chi(k)$  de las muestras exsitu.

#### 3.3.11 Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia ocurre cuando los fotones de rayos X primarios son lo bastante energéticos para crear una vacante electrónica en la muestra conduciendo a su vez a la generación de una radiación secundaria, la fluorescencia, a partir de la muestra. La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica de rutina que proporciona los medios para identificar elementos mediante la medida de su longitud de onda de emisión de rayos X característica. El método permite la cuantificación de un elemento dado al medir la intensidad de la línea característica emitida y relacionar esta intensidad con la concentración elemental [12].

Las medidas de espectroscopia de fluorescencia de rayos X se realizaron con un PANalytical MiniPal4 sobre las muestras sólidas sin ningún

tratamiento previo. Los patrones de calibración se prepararon con carbón Vulcan XC 72R, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como fuente de rodio a cargas metálicas de: 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 y 2% para los materiales de rodio, y Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para los de cobalto a las cargas de: 0,2, 0,5, 1,0, 2 y 3%.

### 3.3.12 Difracción de rayos X de polvo

La difracción de rayos X de polvo (XRPD) es una técnica utilizada en la caracterización de materiales a escala nanométrica. El análisis de una muestra mediante XRD de polvo proporciona información relacionada con la identificación de las fases y el tamaño de los cristalitos que es complementaria a métodos microscópicos y espectroscópicos. La información que proporciona puede relacionarse con datos de microscopía para verificar si las observaciones microscópicas en un pequeño número de partículas son representativas de la mayoría de la muestra [13].

Los patrones de difracción de rayos X se registraron con un difractómetro CUBIX de PANalytical que opera a 45 kV y 40 mA equipado con un detector PANalytical X'Celerator. La fuente de rayos X seleccionada fue la radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406$  nm) con un rango de medición de 2,0 a 90,0° (2 $\theta$ ) y un paso de 0,020° (2 $\theta$ ). Esta técnica se ha empleado en la caracterización de los catalizadores, especialmente de aquellos preparados a mayor carga metálica, al 5% en peso. JCPDS Rh<sub>2</sub>P: 77-0300, JCPDS Rh: 05-0685, JCPDS Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 41-0541, JCPDS Co: 05-0727, JCPDS Co<sub>2</sub>P: 32-0306, JCPDS Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 42-1467.

### 3.3.13 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X es la técnica analítica más ampliamente utilizada en la caracterización de superficies químicas de materiales nanométricos. Es una técnica no destructiva útil en la elucidación de la estructura electrónica, la composición elemental y los estados de oxidación de los elementos presentes en el material [14]. El principio en el que se basa es el efecto fotoeléctrico, que se produce cuando

### Capítulo 3

fotones con una energía  $h\nu$  inciden sobre la muestra y causan la emisión de fotoelectrones de varios niveles energéticos de los elementos que componen el material. La intensidad de estos fotoelectrones viene dada por su energía cinética ( $KE$ , *Kinetic Energy*) que a su vez depende de la energía de ligadura ( $BE$ , *Binding Energy*) del electrón antes del proceso de fotoionización y  $\phi$ , que es la función trabajo (Ec. 3.4). La energía de ligadura del electrón no depende solo del elemento y del nivel interno del que procede, sino también del estado químico del elemento del compuesto, esta dependencia se conoce como desplazamiento químico [15].

$$KE = h\nu - (BE + \phi) \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Los espectros de fotoelectrones de rayos X de los materiales de Rh y Co se obtuvieron con un espectrómetro SPECS equipado con un detector multicanal Phoibos 150 MCD-9 utilizando radiación Mg  $K\alpha$  (1253,6 eV) no monocromática. Los espectros se registraron bajo una presión de  $10^{-9}$  mbar con una potencia de rayos X de 100 W y una energía de paso del analizador de 30 eV.

Los espectros se procesaron con el software CASA y las energías de enlace ( $BE$ ) se calibraron con respecto al pico C 1s a 284,5 eV.

### 3.4 Referencias

- [1] S. Gutiérrez-Tarriño, S. Rojas-Buzo, C.W. Lopes, G. Agostini, J.J. Calvino, A. Corma, P. Oña-Burgos, Cobalt nanoclusters coated with N-doped carbon for chemoselective nitroarene hydrogenation and tandem reactions in water, *Green Chem.* 23 (2021) 4490–4501.
- [2] P.W.M. J. Niklas Hausmann, Brian Traynor, Rupert J. Myers, Matthias Driess, The pH of Aqueous NaOH/KOH Solutions: A Critical and Non-trivial Parameter for Electrocatalysis, *ACS Energy Lett.* 6 (2021) 3567–3571.
- [3] S. Duran, M. Elmaalouf, M. Odziomek, J.Y. Piquemal, M. Faustini, M. Giraud, J. Peron, C. Tard, Electrochemical Active Surface Area Determination of Iridium-Based Mixed Oxides by Mercury Underpotential Deposition, *ChemElectroChem.* 8 (2021) 3519–3524.
- [4] E. Randin, J. P.; Yeager, Differential Capacitance Study of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 711–714.
- [5] H. Oda, A. Yamashita, S. Minoura, M. Okamoto, T. Morimoto, Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor, *J. Power Sources.* 158 (2006) 1510–1516.
- [6] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources.* 157 (2006) 11–27.
- [7] L. Daniel, A. Bonakdarpour, R. Govindarajan, D.P. Wilkinson, Modified New Microporous Carbon Layer Structure for Improved PEM Fuel Cell Performance with Low-Pt Catalyst Loadings, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 104513.
- [8] M.J. Lázaro, L. Calvillo, V. Celorrio, J.I. Pardo, S. Perathoner, R. Moliner, Study and application of carbon black vulcan XC-72R in polymeric electrolyte fuel cells, in: *Carbon Black Prod. Prop. Uses*, 2011: pp. 41–68.
- [9] S.R.C. Douglas A. Skoog, F. James Holler, *Principios de análisis instrumental*, 2008.
- [10] F. Sabaté Fornons, *Estudio, síntesis y caracterización de óxidos de*

### *Capítulo 3*

manganeso de tipo criptomelana y aplicaciones catalíticas, (2021).

- [11] C.W. Lopes, Characterization of metallic species on porous materials by in situ XAS, 2018.
- [12] E. Lifshin, X-ray Characterization of Materials, (1999).
- [13] C.F. Holder, R.E. Schaak, Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials, ACS Nano. 13 (2019) 7359–7365.
- [14] S. Mourdikoudis, R.M. Pallares, N.T.K. Thanh, Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties, Nanoscale. 10 (2018) 12871–12934.
- [15] D.D. Sarma, P.K. Santra, S. Mukherjee, A. Nag, X-ray photoelectron spectroscopy: A unique tool to determine the internal heterostructure of nanoparticles, Chem. Mater. 25 (2013) 1222–1232.



## **Capítulo 4.**

# **Síntesis y caracterización de nanopartículas de Rh y Rh<sub>2</sub>P soportadas**



# Índice

4.1	Introducción.....	77
4.2	Objetivos.....	83
4.3	Resultados y discusión.....	84
4.3.1	Síntesis de catalizadores.....	84
4.3.2	Caracterización de los materiales soportados sobre carbón .....	85
4.3.2.1	Fluorescencia de rayos X.....	85
4.3.2.2	Microscopía electrónica y análisis EDX.....	86
4.3.2.3	Efecto del método de síntesis y el contenido metálico.....	86
4.3.2.4	Difracción de rayos X.....	93
4.3.2.5	Intercambio isotópico, espectroscopia Raman y quimisorción de CO.....	95
4.3.2.6	XPS.....	100
4.3.2.7	XAS.....	102
4.3.3	Estudio de la temperatura de pirólisis del material.....	108
4.3.3.1	Microscopía electrónica.....	108
4.3.3.2	Análisis termogravimétrico.....	111
4.3.3.3	XAS in-situ.....	112
4.3.4	Óxidos inorgánicos.....	114
4.3.4.1	Microscopía electrónica.....	114
4.3.4.2	Difracción de rayos X.....	116
4.4	Conclusiones.....	118
4.5	Referencias.....	119

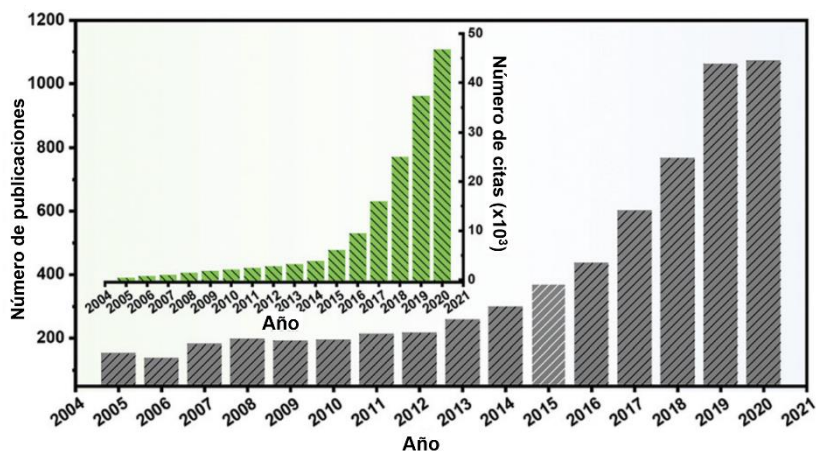


## 4.1 Introducción

Los elementos de los bloques *d* y *f* pueden reaccionar con el fósforo para formar una clase de compuestos conocidos como fosfuros. En estas especies, el fósforo puede adoptar cualquier estado de oxidación entre 0 y -3, lo que da lugar a una gran variedad de configuraciones estructurales [1,2].

Los minerales naturales basados en fosfuros podrían tener su origen en meteoritos de hierro que impactaron contra la Tierra [3]. Sin embargo, el descubrimiento de los fosfuros metálicos artificiales se sitúa en Berlín en 1746, cuando Andreas Marggraf tras aislar Zn puro, descubrimiento por el que más se le conoce, sintetizó fosfuro de zinc [4–6]. A finales de ese mismo siglo, Bertrand Pelletier preparó una serie de 20 fosfuros metálicos añadiendo fósforo blanco a Ag y Ni calentados cerca de su punto de fusión [5]. Sin embargo, el potencial de estos compuestos no se estudió hasta casi 200 años después cuando en los años 60 los fosfuros comenzaron a emplearse en el sector de la metalurgia y como pesticidas [5–7]; por otra parte el  $\text{NiP}_{0,584}$  se postuló como un catalizador activo en la reducción del nitrobenzeno a anilina [4]. Los fosfuros de metales de transición han emergido en los últimos años como materiales útiles para ser empleados como catalizadores. El interés hacia ellos ha experimentado un crecimiento significativo, como se observa con el aumento del número de artículos y citas en el período entre 2005-2020 (**Figura 4.1**) [8].

## Capítulo 4



**Figura 4.1.** Número de publicaciones y citas (en la inserción) de los fosforos metálicos del año 2005 al 2020 [8].

Las propiedades de los fosforos metálicos ( $M_xP_y$ ) vienen determinadas por la naturaleza del enlace M-P, que a su vez depende de dos factores principales [2,4]:

- La diferencia de electronegatividad entre el P y el metal.
- El ratio M:P.

Teniendo en cuenta que la electronegatividad del P es +2,1, ligeramente superior a la de la mayoría de elementos metálicos, la incorporación de P limitará la deslocalización electrónica en el metal, lo que conlleva una transferencia electrónica del metal hacia el P [9].

Para los metales alcalinos, los alcalinotérreos, y algunos metales de transición como el Zn, la gran diferencia de electronegatividad entre el metal y el P resulta en un alto carácter iónico del enlace M-P, que hace que los fosforos  $M_xP_y$  sean más fáciles de hidrolizar [10]. En los fosforos de metales de transición, sin embargo, una diferencia pequeña en la electronegatividad únicamente producirá una carga parcial positiva en el metal ( $\delta^+$ ) y negativa en el fósforo ( $\delta^-$ ). Es por ello, que el enlace M-P engloba una combinación de características covalentes o metálicas e iónicas en la mayoría de los casos [11]. La fuerza relativa del enlace M-P

también confiere al fósforo una estabilidad tanto térmica como química, además de dureza [12].

En cuanto al ratio M:P, existen dos tipos de fosfuros metálicos:

1) Los fosfuros ricos en fósforo ( $M_xP_y$ , donde  $x:y < 1$ ), también conocidos como polifosfuros, no presentan enlaces M-M, sobre todo cuando  $x:y < 1/2$ , lo que resulta en una conductividad eléctrica escasa [13]. La mayoría de los átomos de P se encuentran en forma de cadenas oligoméricas y clústeres. El aumento del contenido en fósforo implica una mayor reactividad junto con una menor estabilidad térmica y menor conductividad. Como consecuencia, a altas temperaturas pueden descomponer para dar fósforo elemental y un fosfuro rico en metal [2].

2) En los fosfuros ricos en metal ( $M_xP_y$ , donde  $x:y \geq 1$ ), los electrones no están tan restringidos alrededor de los átomos de fósforo, ya que existen interacciones M-M intensas que producen un carácter metálico e incluso superconductor de los fosfuros [14]. Estas especies tienen propiedades físicas similares a las de otros compuestos como carburos, nitruros, boruros y siliciuros metálicos. Todos ellos combinan las propiedades de los metales y las cerámicas, por lo que son buenos conductores del calor y la electricidad, son duros y fuertes con una gran estabilidad térmica y química [1].

Entre los fosfuros, los de rodio se encuentran entre los más investigados en el campo de la catálisis heterogénea. Las nanopartículas de  $Rh_2P$  se han usado principalmente en reacciones con participación de hidrógeno, como por ejemplo la hidrodeshidrogenación [15,16], hidrodeshidrosulfuración [17–20], la reacción de evolución del hidrógeno [21–23] y la hidroformilación [24,25].

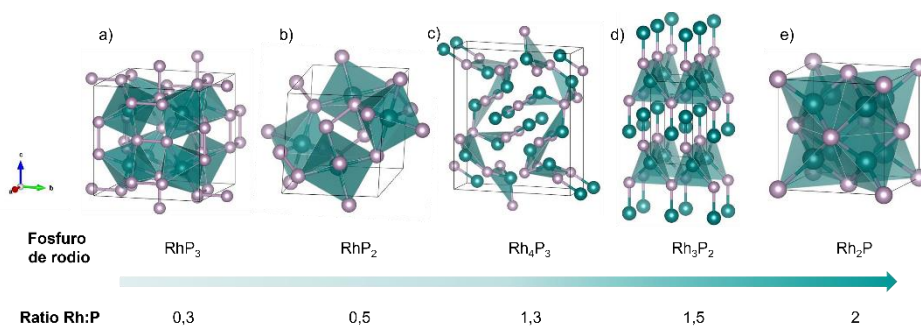
Existen 5 especies de fosfuro de rodio diferentes (**Figura 4.2**), que van de los ricos en fósforo,  $RhP_3$  y  $RhP_2$ , a los ricos en metal,  $Rh_4P_3$ ,  $Rh_3P_2$ , y  $Rh_2P$  [26]:

## Capítulo 4

- El  $\text{RhP}_3$  (**Figura 4.2a**) es un fosfuro isomórfico con los compuestos  $\text{IrP}_3$  y  $\text{PdP}_3$ , que cristalizan con la estructura  $\text{CoAs}_3$ , donde los átomos de fósforo están coordinados entre sí formando octaedros alrededor de un átomo de rodio central. Los octaedros a su vez se encuentran unidos mediante anillos cuadrados de  $\text{P}_4^{4-}$  [26,27].
- La especie  $\text{RhP}_2$  (**Figura 4.2b**), al igual que el  $\text{IrP}_2$ , cristaliza en la estructura  $\text{CoSb}_2$ , en la que el metal también se encuentra en el interior de una estructura octaédrica de átomos de fósforo, pero estos se unen entre sí mediante dímeros  $\text{P}_2$  [26,28].
- Los compuestos  $\text{Rh}_3\text{P}_2$  (**Figura 4.2c**) y  $\text{Rh}_4\text{P}_3$  cristalizan en estructuras específicas. En el caso de la primera, esta se caracteriza por la coordinación del fósforo en forma de tetraedros y pirámides cuadradas, cuyos planos están compartidos entre ambas estructuras [26,29].
- En cuanto a la especie  $\text{Rh}_4\text{P}_3$  (**Figura 4.2d**), los átomos de fósforo se coordinan formando pirámides cuadradas que albergan al átomo de rodio en su interior [26,30].
- Finalmente, la especie  $\text{Rh}_2\text{P}$  (**Figura 4.2e**), es el fosfuro de rodio con mayor contenido metálico. Éste presenta una estructura de tipo antifluorita  $\text{CaF}_2$  en la que los átomos de fósforo constituyen una red cúbica centrada en las caras con los átomos de rodio ocupando los huecos tetraédricos.

Un incremento del ratio metal:fósforo se traduce en un aumento de las propiedades metálicas de los fosfuros. Esto se observa especialmente en la distancia Rh-Rh, que será más cercana a la del Rh metálico en los fosfuros ricos en metal. La distancia entre los átomos de Rh en  $\text{Rh}_4\text{P}_3$  está entre 0,280 y 0,294 nm, y en  $\text{Rh}_3\text{P}_2$ , entre 0,282 y 0,285 nm, mientras que en  $\text{Rh}_2\text{P}$  es sólo de 0,276 nm, ligeramente superior a la del rodio metálico, que es de 0,270 nm [26].





**Figura 4.2.** Estructuras cristalinas, fórmulas químicas y ratios Rh:P de los distintos fosfuros de rodio. a)  $RhP_3$ , b)  $RhP_2$ , c)  $Rh_4P_3$ , d)  $Rh_3P_2$ , e)  $Rh_2P$ . Los átomos de rodio se muestran en verde y los de fósforo en morado. La flecha indica un mayor carácter metálico.

La síntesis de fosfuros metálicos se puede clasificar en función del precursor de fósforo empleado, dando lugar a dos categorías principales según si la fuente es orgánica o inorgánica, que a su vez se pueden subdividir en otras más específicas [4,31]:

- Hipofosfitos y fosfatos inorgánicos: los hipofosfitos, como el  $NaH_2PO_2$  y el  $NH_4H_2PO_2$ , generan  $PH_3$  *in situ* al someterlos a temperaturas superiores a los  $250^\circ C$  [32]. Aunque este gas puede reaccionar con una gran variedad de precursores metálicos, presenta la desventaja de ser altamente tóxico. Los fosfatos metálicos en presencia de atmósfera reductora dan fosfuros a partir de  $650^\circ C$ , sin embargo, estos suelen presentar una morfología irregular [33].
- Fósforo elemental: mediante síntesis hidrotermal o solvotermal en autoclave a temperaturas relativamente bajas (menores de  $200^\circ C$ ), el fósforo rojo y el fósforo negro tratados con sales metálicas constituyen otra estrategia de síntesis sencilla de fosfuros metálicos [34].
- Compuestos orgánicos fosforados: este grupo incluye las alquifosfinas, como la trioctilfosfina o la tributilfosfina, y las arilfosfinas, como la trifenilfosfina. La combinación de estas

## Capítulo 4

especies con complejos de metales de transición da lugar los fosfuros mediante descomposición térmica.

- Fuentes de fósforo no adicionales: en este apartado se incluyen los precursores que contienen tanto el metal como el fósforo, y en la mayoría de los casos también carbono. Ejemplos de este tipo de fuentes serían complejos metal-fósforo y MOFs, que tras un tratamiento de pirólisis darían lugar al fosfuro deseado. La combinación de los fosfuros metálicos con el carbono puede generar nanopartículas encapsuladas, evitando la agregación de las nanoestructuras y aumentando la dispersión [4]. Además, la presencia de carbono incrementa la conductividad eléctrica del material [10].

En cuanto a los métodos de preparación de nanopartículas de  $M_xP_y$  soportadas, los procedimientos se distinguen por el orden de incorporación de los precursores:

- Impregnación húmeda de las fuentes de metal y de fósforo: en este método se realiza una impregnación del soporte con una disolución que contiene los precursores tanto de metal como de fósforo. Tras el secado de la muestra y el posterior tratamiento térmico, se obtendría el correspondiente fosfuro. Este método permite la preparación de un gran número de fosfuros, con diferentes ratios M:P sobre diferentes soportes.
- Incorporación del fósforo al metal soportado: en primer lugar, se incorpora el metal al soporte, normalmente por impregnación húmeda, seguida del secado y la reducción del metal. Una vez obtenido el metal soportado, se añade el precursor de fósforo al material para obtener el fosfuro mediante un tratamiento térmico.
- Deposición de nanopartículas de fosfuro metálico sobre el soporte: las nanopartículas son obtenidas previamente por métodos coloidales y se depositan posteriormente sobre el soporte.

Aunque la síntesis de NPs de Rh<sub>2</sub>P ha sido abordada empleando diferentes estrategias basadas en el empleo de un precursor de rodio junto con una fuente de fósforo, obtener únicamente especies fosfuro es difícil [24,25].

## 4.2 Objetivos

En este capítulo se presenta un estudio de las nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P y Rh soportadas que se emplearán como catalizadores en las reacciones de los capítulos 5 y 6: la reacción de evolución del hidrógeno y la hidroformilación de olefinas. Para ello, se ha realizado una caracterización de los materiales que permita establecer relaciones estructura-actividad. Los objetivos son los siguientes:

- Sintetizar nanopartículas de fosfuro de rodio soportadas a través de una síntesis directa, selectiva y reproducible. Para ello, se contrastarán dos métodos diferentes: a partir de un único precursor de fósforo y rodio y a partir de dos precursores separados.
- Sintetizar nanopartículas de rodio metálico soportadas para comprobar el efecto del ligando fosforado en aspectos como la composición o el tamaño de partícula.
- Además de estos parámetros se estudiarán otros como la carga metálica, la temperatura de pirólisis, el uso de diferentes soportes y la presencia de parches de carbón alrededor de las nanopartículas que serán esenciales en la actividad y estabilidad de los materiales.

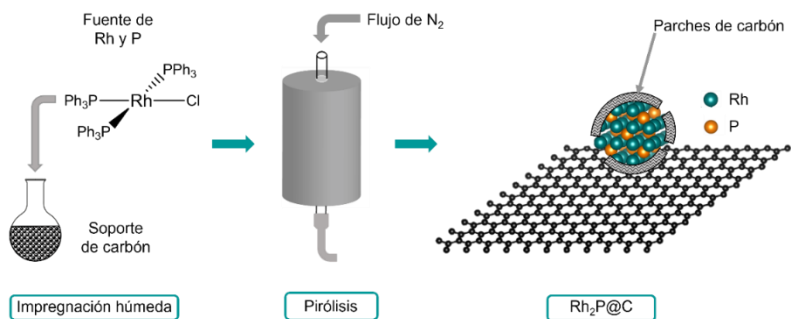
## 4.3 Resultados y discusión

### 4.3.1 Síntesis de catalizadores

La preparación de los materiales se ha llevado a cabo siguiendo los procedimientos experimentales descritos en el capítulo 3 para la síntesis de nanopartículas de  $\text{Rh}_2\text{P}$  o  $\text{Rh}$  metálico soportadas sobre carbón. Los procedimientos de preparación de las nanopartículas soportadas de  $\text{Rh}_2\text{P}$  se diferencian en los precursores empleados: en uno se utiliza una fuente común de fósforo y rodio, y en otro se añade un compuesto orgánico fosforado a la sal de rodio. En cuanto a las nanopartículas de rodio metálico, se emplea una sal de rodio sin adición de otros ligandos.

A continuación, se describe la nomenclatura de los materiales sintetizados:

- $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$ : se emplea el complejo de Wilkinson ( $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ) como fuente de metal y de fósforo (**Figura 4.3**). El material se preparó a diferentes cargas metálicas (5, 1, 0,5 y 0,3%) para dar los materiales 5% $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$ , 1% $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$ , 0,5% $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  y 0,3% $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$ .



**Figura 4.3.** Proceso de preparación de  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  a partir del complejo de Wilkinson como única fuente de Rh y P.

- $\text{Rh}_2\text{P-2@C}$ : se emplean  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{PPh}_3$  como precursores de Rh y P, respectivamente. Se preparan al 1 y 5% en peso de Rh para

obtener los materiales 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C y 5%Rh<sub>2</sub>P-2@C, respectivamente.

- Rh@C: las nanopartículas de Rh<sup>0</sup> soportadas se sintetizaron con fines comparativos para contrastar el efecto de la presencia de ligandos electrón-donantes. Para ello a partir del complejo RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O se obtuvieron los materiales 1%Rh@C y 5%Rh@C al 1 y 5% en peso de Rh, respectivamente.
- Rh-N@C: partiendo del precursor RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O y terpiridina como ligando, se obtuvo este material con un contenido metálico del 1% [35,36].

La estrategia de síntesis de nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P a partir RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se ha aplicado a otros soportes además del carbón, componiendo la siguiente familia de catalizadores basados en nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P soportadas sobre óxidos inorgánicos:

- 1%Rh<sub>2</sub>P-1@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 1%Rh<sub>2</sub>P-1@CeO<sub>2</sub>
- 1%Rh<sub>2</sub>P-1@La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 1%Rh<sub>2</sub>P-1@ZnO

### 4.3.2 Caracterización de los materiales soportados sobre carbón

Todos los catalizadores sintetizados se han caracterizado mediante el uso de diversas técnicas, que han sido imprescindibles para poder identificar y justificar las diferencias observadas en su comportamiento catalítico en base a parámetros como el tamaño de partícula, la cristalinidad o la presencia de distintas fases de Rh.

#### 4.3.2.1 Fluorescencia de rayos X

El contenido metálico de los materiales soportados sobre carbón se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX), ya que la digestión ácida necesaria para el análisis por otras técnicas de análisis como ICP-OES es difícil de conseguir cuando se trata de materiales principalmente

## Capítulo 4

compuestos por carbón. Los resultados obtenidos por FRX se muestran en la **Tabla 4.1**.

**Tabla 4.1.** Porcentajes en peso obtenidos mediante FRX para los materiales de Rh soportados sobre carbón.

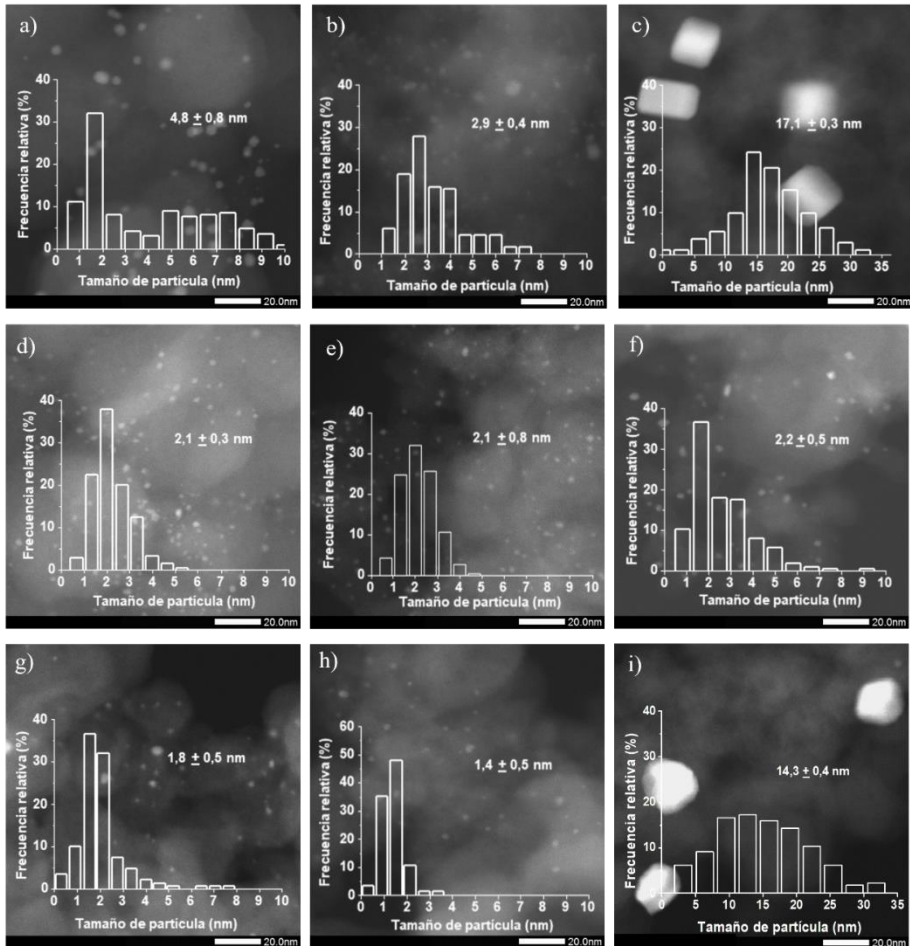
	1%Rh <sub>2</sub> P-1@C	1%Rh <sub>2</sub> P-2@C	1%Rh@C	1%Rh-N@C
% peso de Rh	0,581	0,422	0,426	0,414

### 4.3.2.2 Microscopía electrónica y análisis EDX

La microscopía electrónica de transmisión de barrido en modo campo oscuro anular gran angular (del inglés *High-Angular Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy* HAADF-STEM) se utilizó para estudiar los tamaños de partícula y la distribución de éstos en todos los catalizadores, ya que estas características tienen un efecto importante en la actividad catalítica. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (en inglés, *High-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) se aplicó para estudiar la cristalinidad de las nanopartículas y la obtención de las distancias interplanares características de cada especie cristalina. La espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (del inglés *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) permitió la obtención de los porcentajes en peso de Rh y P para determinar la especie de rodio formada.

### 4.3.2.3 Efecto del método de síntesis y el contenido metálico

En la **Figura 4.4** se muestran imágenes HAADF-STEM representativas de los materiales Rh<sub>2</sub>P-1@C, Rh<sub>2</sub>P-2@C, Rh@C y Rh-N@C, que se tomaron con la finalidad de conocer en qué medida afecta la elección de los precursores del método de síntesis al tamaño de partícula. Los tamaños medios para los catalizadores 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C y 1%Rh@C son muy parecidos entre sí: 2,1 nm, 2,1 nm y 2,2 nm, respectivamente (**Tabla 4.2**).



**Figura 4.4.** Imágenes HAADF-STEM e histogramas para el diámetro de las partículas de: a) 5%Rh<sub>2</sub>P-1@C, b) 5%Rh<sub>2</sub>P-2@C, c) 5%Rh@C, d) 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, e) 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C, f) 1%Rh@C; imágenes HRTEM g) 0,5%Rh<sub>2</sub>P-1@C, h) 0,3%Rh<sub>2</sub>P-1@C, e i) 1%Rh-N@C.

Según los tamaños obtenidos, a bajas concentraciones de metal, la incorporación del fósforo no tiene ningún efecto en el tamaño de partícula (**Figuras 4.4d, 4.4e y 4.4f**). Sin embargo, a mayor contenido metálico, la presencia de fósforo inhibe el crecimiento de las partículas, ya que en el material 5%Rh@C (**Figura 4.4c**), éstas presentan un diámetro de 17,1 nm de media, con algunas de hasta 30 nm. Por su parte, los materiales

## Capítulo 4

5%Rh<sub>2</sub>P-1@C y 5%Rh<sub>2</sub>P-2@C (**Figuras 4.4a** y **4.4b**) experimentaron un crecimiento mucho menos pronunciado.

Los métodos de preparación de los catalizadores basados en la especie Rh<sub>2</sub>P aquí presentados resultan en una mejor dispersión del metal que otros descritos anteriormente que utilizan ácido fosfórico como fuente de fósforo [24]. En comparación con el ácido fosfórico, la trifenilfosfina es más fácil de reducir, lo que significa que el fosfuro se formará a una temperatura más baja [25]. Este crecimiento controlado ya se había observado anteriormente en bibliografía para materiales de cobalto y ligandos nitrogenados que promovían la formación de NPs más pequeñas que aquellas sin ligandos electrodonantes [37]. A pesar de los buenos resultados obtenidos anteriormente con la incorporación del nitrógeno al material de cobalto, el catalizador 1%Rh-N@C presenta un tamaño medio casi siete veces superior que su equivalente no nitrogenado, 1%Rh@C, obtenido a la misma carga metálica.

Dada la importancia del tamaño de partícula en la reactividad de una reacción, los materiales obtenidos a partir del complejo de Wilkinson se han preparado a varias cargas metálicas: al 5%, 1%, 0,5% y 0,3% en peso de rodio. En la **Figura 4.4** se muestran las imágenes de HAADF-STEM, con unos tamaños medios de partícula de 4,8, 2,1, 1,8 y 1,3 nm (**Tabla 4.2**), respectivamente. Se observa un descenso gradual del diámetro medio de los materiales al disminuir el contenido en Rh, siendo el más pequeño y el que tiene un rango de tamaños más reducido el preparado a la carga del 0,3% de Rh.

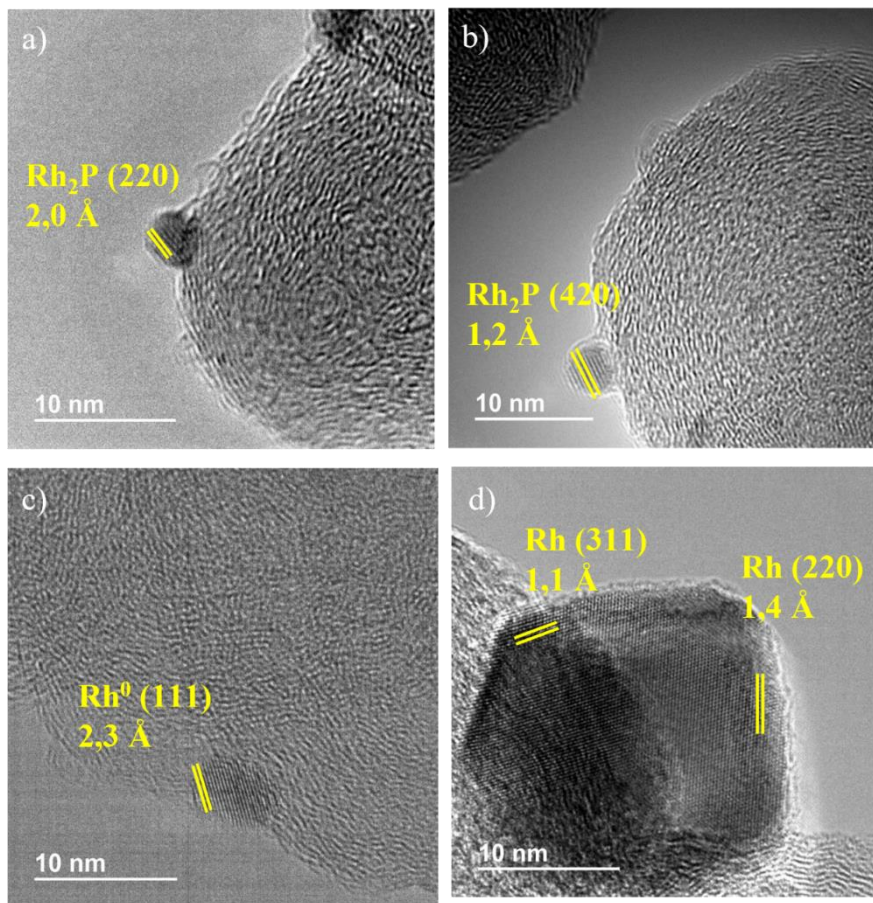


**Tabla 4.2.** Tamaños medios de partícula para los diferentes materiales de rodio.

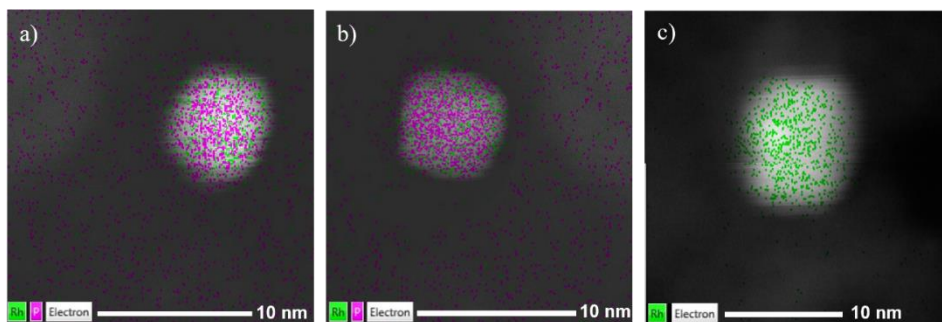
<b>Material</b>	<b>Tamaños medios de partícula (nm)</b>
<b>1%Rh<sub>2</sub>P-1@C</b>	2,1 ± 0,3
<b>1%Rh<sub>2</sub>P-2@C</b>	2,1 ± 0,8
<b>1%Rh@C</b>	2,2 ± 0,5
<b>5%Rh<sub>2</sub>P-1@C</b>	4,8 ± 0,8
<b>5%Rh<sub>2</sub>P-2@C</b>	2,9 ± 0,4
<b>5%Rh@C</b>	17,1 ± 0,3
<b>0,5%Rh<sub>2</sub>P-1@C</b>	1,8 ± 0,5
<b>0,3%Rh<sub>2</sub>P-1@C</b>	1,4 ± 0,8
<b>1%Rh-N@C</b>	14,3 ± 0,4

Se tomaron imágenes de HRTEM para medir las distancias interplanares de las nanopartículas e identificar la fase cristalina de cada uno de los materiales (**Figura 4.5**). Las distancias obtenidas para 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C son de 1,4 Å, 2,0 Å y 2,8 Å, correspondientes a los planos (400), (220) y (200) de Rh<sub>2</sub>P, respectivamente. Para confirmar que la especie obtenida no depende de la carga de metal utilizada, se comprobó que la fase de Rh es la misma tanto al 1% como al 5% de metal midiendo las distancias entre los planos de 5%Rh<sub>2</sub>P-1@C. Los valores obtenidos fueron de 2,0 Å (220) y 2,8 Å (200), que coinciden con los del material 1%Rh<sub>2</sub>P@C. Las medidas de los planos de 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C proporcionaron valores de 2,8 Å y 1,2 Å, que se corresponden con los planos (200) y (420) de la especie Rh<sub>2</sub>P. Las imágenes de HRTEM de 1%Rh@C muestran distancias de 2,3 Å entre los planos que constituyen la nanopartícula correspondiente al plano (111) de Rh metálico. Por su parte, las partículas presentes en 1%Rh-N@C también son cristales de Rh<sup>0</sup> con distancias de 1,1 Å y 1,4 Å para los planos (311) y (220), respectivamente.

Capítulo 4



**Figura 4.5.** Imágenes HRTEM de: a) 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, b) 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C, c) 1%Rh@C, y d) 1%Rh-N@C.



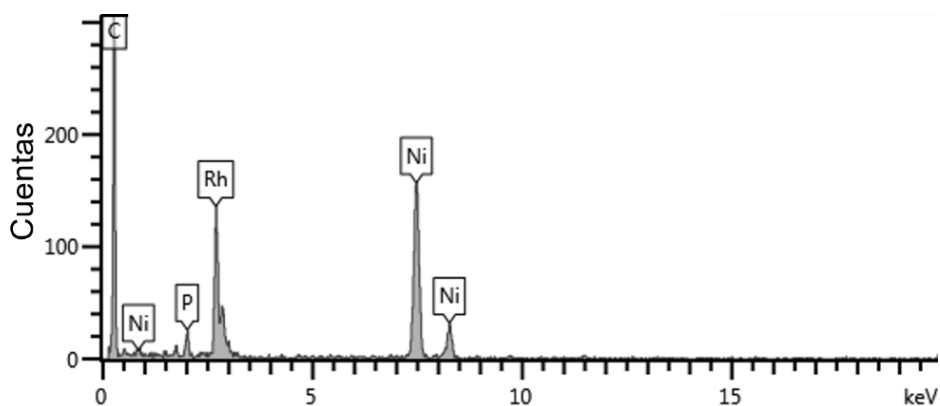
**Figura 4.6.** Mapas elementales superpuestos sobre imágenes HAADF-STEM de: a) 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, b) 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C y c) 1%Rh@C.

El análisis por EDX (**Figuras 4.6 y 4.7**) reveló la presencia conjunta de fósforo y rodio en las nanopartículas de 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C y 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C. Los porcentajes en peso obtenidos para cada elemento se exponen en la **Tabla 4.3**. Existen cinco especies de fosfuro de rodio con posibilidades de formarse (Rh<sub>2</sub>P, RhP<sub>2</sub>, Rh<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Rh<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, RhP<sub>3</sub>) y los porcentajes obtenidos para la composición permiten descartar las especies RhP<sub>2</sub> y RhP<sub>3</sub> con porcentajes en peso teóricos de Rh del 62,4% y el 52,5% respectivamente, muy alejados de los obtenidos aquí experimentalmente. En cuanto a Rh<sub>3</sub>P<sub>2</sub> y Rh<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, los porcentajes de Rh y P son respectivamente, 83% y 17% para el Rh<sub>3</sub>P<sub>2</sub>; y 82% y 18% para el Rh<sub>4</sub>P<sub>3</sub>. Estos valores son cercanos a los obtenidos, sin embargo, los valores presentados se aproximan más a los porcentajes teóricos de la especie Rh<sub>2</sub>P (13,1% de P y 86,9% de Rh). Además, los resultados obtenidos en las otras técnicas aplicadas descartan la presencia de otros fosfuros de rodio en los materiales.

## Capítulo 4

**Tabla 4.3.** Porcentajes en peso de Rh y P obtenidos mediante análisis EDX y ratios molares.

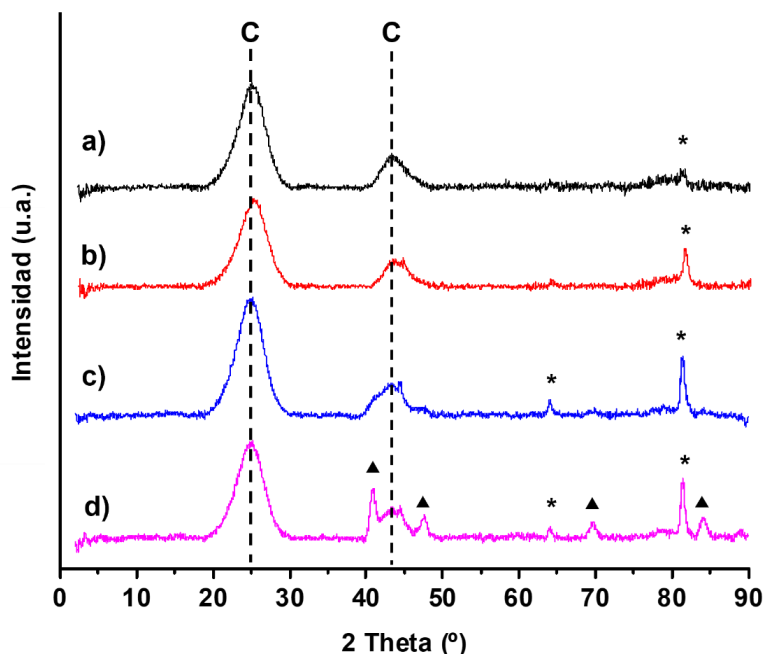
Muestra	Porcentaje en peso de fósforo en la partícula (%)	Porcentaje en peso de rodio en la partícula (%)	Ratio molar Rh:P
5%Rh <sub>2</sub> P-1@C	14,3	85,7	1,8:1
1%Rh <sub>2</sub> P-1@C	12,2	87,8	2,1:1
5%Rh <sub>2</sub> P-2@C	24,0	76,0	1,0:1
1%Rh <sub>2</sub> P-2@C	14,3	85,7	1,8:1
1%Rh@C	0	100	-
1%Rh-N@C	0	100	-



**Figura 4.7.** Espectro EDX del material 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C.

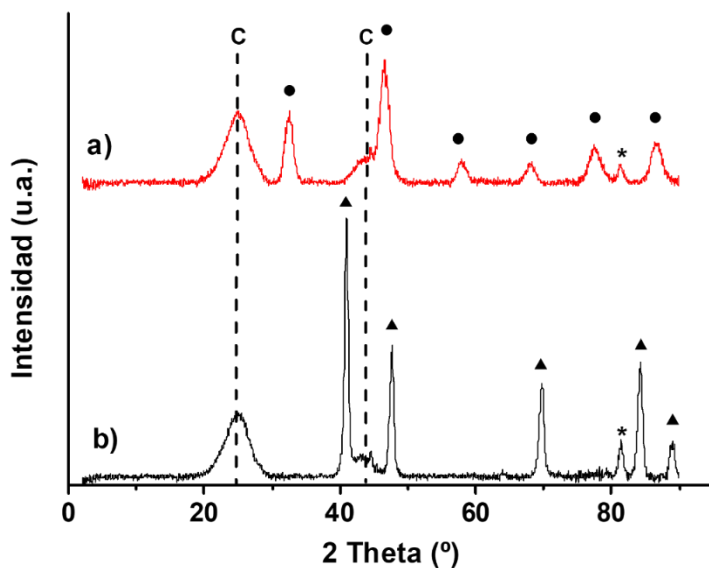
### 4.3.2.4 Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de polvo se obtuvieron para todos los materiales al 1% en peso de rodio. Sin embargo, a este nivel de carga metálica los picos de difracción relacionados con las especies de Rh no son observables (**Figura 4.8**). Esto se debe a que las partículas formadas presentan tamaños menores de 4-5 nm de diámetro [42]; por lo que en un intento de incrementar el tamaño de las nanopartículas para poder observar los picos de difracción, los materiales se prepararon al 5% en peso de rodio. El único catalizador con picos de difracción observables a baja carga de rodio es el 1%Rh-N@C, como consecuencia de un tamaño de partícula superior al resto. Los picos observados para 1%Rh-N@C (**Figura 4.8d**) se sitúan a 40,8, 47,7, 69,7 y 84,2° (señalados con un triángulo negro), y se corresponden con los planos cristalinos (111), (200), (220) y (311), de la estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) del rodio metálico [43].



**Figura 4.8.** Difractogramas XRPD para: a) 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, b) 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C, c) 1%Rh@C, d) 1%Rh-N@C. Las señales del portamuestras están marcadas con un asterisco y las correspondientes al Rh metálico con ▲.

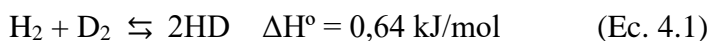
Al aumentar la carga metálica de los materiales, los picos característicos de la estructura *fcc* de Rh<sup>0</sup> a 41,0, 47,8, 69,7 y 84,6° también son apreciables en el difractograma de 5%Rh@C (**Figura 4.9b**) [43]. El pico que aparece en todas las muestras a 25,0°, independientemente del contenido metálico, se corresponde con el plano (002) del grafito, y el pico ancho entre 40-46° con el plano (100) del grafito desordenado. Esto confirma que el soporte tiene una estructura turbostrática, que es una mezcla entre carbón grafítico y amorfo, algo típico de los negros de carbono [44–46]. Por otro lado, el material 5%Rh<sub>2</sub>P-1@C (**Figura 4.9a**) muestra picos a 32,4, 46,6, 57,9, 68,1, 77,6 y 86,9° de los planos (200), (220), (222), (400), (420) y (422) de la especie Rh<sub>2</sub>P, en consonancia con los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica [21,47]. Los difractogramas de XRPD han permitido corroborar la especie de rodio obtenida para cada material.



**Figura 4.9.** Difractogramas XRPD para: a) 5%Rh<sub>2</sub>P-1@C y b) 5%Rh@C. Las señales marcadas con un asterisco se deben al portamuestras, las marcadas con ● a Rh<sub>2</sub>P y con ▲ a Rh metálico.

### 4.3.2.5 Intercambio isotópico, espectroscopia Raman y quimisorción de CO

El equilibrio isotópico  $H_2/D_2$  es una reacción endotérmica (Ec. 4.1) ampliamente utilizada en catálisis para estudiar y caracterizar las superficies catalíticas [48]. Los metales de transición pertenecientes a los grupos 8-10 (Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) son capaces de actuar como catalizadores en reacciones de deuterización bajo condiciones muy suaves [49]. En concreto, el complejo de Wilkinson,  $RhCl(PPh_3)_3$ , usado en esta tesis como precursor del catalizador 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, ha sido ampliamente utilizado en reacciones de hidrogenación y presenta buenos resultados en la activación de D<sub>2</sub> y la transferencia de hidrógeno [50].



Los experimentos de intercambio isotópico de hidrógeno/deuterio (H/D) de las muestras 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C, 1%Rh@C y 1%Rh-N@C se llevaron a cabo para relacionar la composición del material con la actividad catalítica en reacciones que involucran hidrógeno, como son la hidroformilación o la reacción de evolución del hidrógeno, que se tratarán con más detalle en los capítulos siguientes.

Estos ensayos permitieron obtener las señales místicas HD e H<sub>2</sub>, y los ratios entre las mismas. En este caso se registraron a dos valores de temperatura: ambiente y a 60°C (**Tabla 4.4**). De esta forma ha sido posible profundizar en el efecto que tiene la presencia de heteroátomos como el fósforo y el nitrógeno en la reacción. A las dos temperaturas estudiadas, el catalizador que más rápidamente disocia el hidrógeno es el preparado a partir del complejo de Wilkinson, 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C. A 60°C, los materiales que contienen fósforo (1%Rh<sub>2</sub>P-1@C y 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C) presentan ratios HD/H<sub>2</sub> superiores a 1%Rh@C, lo que sugiere que en igualdad de condiciones (en términos de tamaño de partícula y composición del soporte) la especie Rh<sub>2</sub>P es más activa en esta reacción que el Rh metálico. De todos los materiales, el que muestra una menor velocidad de formación de HD es 1%Rh-N@C, incluso por debajo de 1%Rh@C. Teniendo en

## Capítulo 4

cuenta que ambos materiales están formados por Rh metálico, la presencia de N parece inhibir la actividad en la reacción al promover un tamaño de partícula muy superior.

**Tabla 4.4.** Ratios de las masas HD/H<sub>2</sub> para los catalizadores basados en rodio.

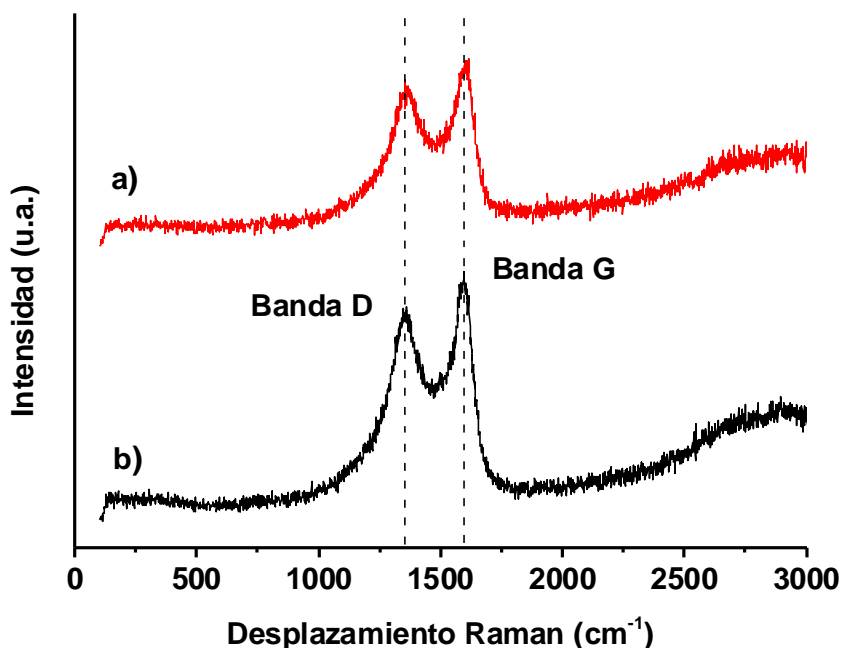
	1%Rh <sub>2</sub> P-1@C	1%Rh <sub>2</sub> P-2@C	1%Rh@C	1%Rh-N@C
25°C	0,245	0,140	0,101	0,018
60°C	0,547	0,363	0,190	0,030

La espectroscopia Raman se ha utilizado para estudiar la naturaleza del carbón presente en los materiales. En primer lugar, se han registrado los espectros Raman del material 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C antes y después del tratamiento pirolítico (**Figura 4.10**) para comprobar el grado de desorden del carbón inicial y si éste experimenta alguna modificación. Los diferentes alótropos del carbón suelen presentar las bandas G y D en sus espectros Raman. La primera suele situarse en un rango de 1500 a 1630 cm<sup>-1</sup> y se debe a la vibración en el plano de enlaces C-C con hibridación sp<sup>2</sup> [51], mientras que la banda D se sitúa alrededor de 1355 cm<sup>-1</sup> y aparece cuando existe desorden en el grafito [52,53]. En los espectros Raman de la **Figura 4.10**, tanto antes como después de la pirólisis, se observa la banda G a un desplazamiento de 1590 cm<sup>-1</sup> y la D a 1350 cm<sup>-1</sup>, siendo estas posiciones características del negro de carbono [54].

La posición de la banda G indica que se trata de una estructura entre grafitica y nanografitica, cuyas posiciones de la banda G son 1580 cm<sup>-1</sup> y 1600 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, están muy alejadas de los 1510 cm<sup>-1</sup> del carbón amorfo [52]. No se observa ningún pico relacionado con la banda 2D situada entre 2500 y 2800 cm<sup>-1</sup> que se debe a una mayor presencia de cristalitos grafiticos y menor de defectos [55]. El ratio entre las intensidades de las bandas D y G (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) se utiliza para determinar el grado de grafitización, obteniendo valores más bajos para aquellos carbones con estructuras más ordenadas [55,56]. A modo comparativo, el ratio I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> para



el carbón gráfico comercial suele situarse entre 0-0,15 [57,58]. Los valores obtenidos para los ratios  $I_D/I_G$  de 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C antes y después de la pirólisis son 0,86 y 0,89, respectivamente, lo que indica la presencia de carbono gráfico en comparación con otros materiales carbonosos encontrados en bibliografía que también presentan valores alrededor de 0,9 [57]. De estos resultados se deduce que la pirólisis no deteriora la estructura del carbón del soporte y que favorece ligeramente su grafitización.



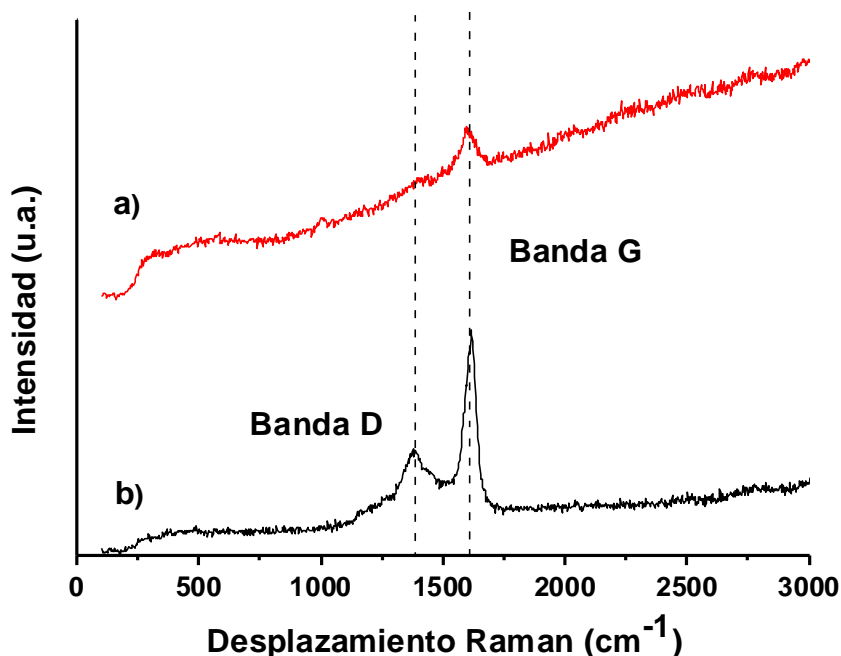
**Figura 4.10.** Espectros Raman de 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C registrados por excitación a 514 nm antes (a) y después de la pirólisis (b).

Además del carbón presente en el soporte, existe otra fuente de este elemento en los materiales, los grupos fenilo procedentes de los ligandos trifenilfosfina del precursor RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Para llevar a cabo este ensayo se utilizó como soporte del material un óxido inorgánico para dar el material 1%Rh<sub>2</sub>P-1@CeO<sub>2</sub> en el que la única fuente de carbón son los grupos fenilo del complejo de partida.

Durante la etapa de pirólisis, además de la formación de las nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P, estos grupos aromáticos experimentan un proceso de

## Capítulo 4

grafitización en el que se forman parches de carbón grafitico alrededor de las partículas. Este proceso está promovido por el metal de las nanopartículas, en este caso rodio, cuya encapsulación en carbón las protege de la agregación [59,60]. En el espectro Raman del material sobre  $\text{CeO}_2$  sin pirolizar (**Figura 4.11a**) se observa la banda G a  $1595 \text{ cm}^{-1}$  debida a la presencia de los anillos aromáticos del ligando, ya que esta banda se da en todos los carbonos  $\text{sp}^2$ , como en los anillos de grafito, pero también en moléculas aromáticas y olefínicas [53]. Tras la pirólisis (**Figura 4.11b**), se aprecia el incremento de la intensidad de la señal correspondiente a la banda G a  $1608 \text{ cm}^{-1}$  y la aparición de la banda D a un desplazamiento de  $1376 \text{ cm}^{-1}$ . Al igual que en los materiales soportados sobre carbón, no se observa ningún pico de la banda 2D. En este caso el ratio  $I_D/I_G$  obtenido es de 0,47, que indica un alto grado de grafitización en el material [57]. La formación de esta capa de carbón grafitico podría ser clave en la estabilización de las nanopartículas durante las reacciones catalíticas y frente a la sobreexposición en contacto con el aire [61,62].



**Figura 4.11.** Espectros Raman de  $1\% \text{Rh}_2\text{P}@\text{CeO}_2$  registrados por excitación a  $325 \text{ nm}$  antes (a) y después de pirólisis (b).

Para estudiar como se disponen las partículas sobre la superficie del material, se midió la dispersión metálica, que se define como el ratio entre el número de átomos superficiales ( $N_S$ ) y el número de átomos totales ( $N_T$ ) (Ec. 4.2). En términos generales un material con una mayor dispersión metálica, tendrá más átomos en superficie y por tanto, presentará una actividad catalítica superior [63]. La quimisorción de CO se usa para evaluar la dispersión de los metales nobles sobre el soporte, asumiendo una adsorción con estequiometría 1:1 entre la molécula de CO y cada átomo superficial [64].

$$D (\%) = \frac{N_S}{N_T} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 4.2})$$

En este caso la quimisorción de CO ha revelado una dispersión metálica considerablemente menor para los materiales 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C y 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C con respecto a 1%Rh@C y a la determinada teóricamente (**Tabla 4.5**). Se ha demostrado de esta manera que las nanopartículas preparadas a partir de ligandos orgánicos quedan parcialmente recubiertas por la capa de carbón gráfico detectada mediante espectroscopia Raman, siendo este efecto más marcado para aquellas obtenidas con el complejo de Wilkinson.

Por su parte el catalizador 1%Rh@C, sin ligandos orgánicos en el precursor, presenta una dispersión acorde a su tamaño. Las dispersiones teóricas se han obtenido considerando nanopartículas esféricas del tamaño observado en HAADF-STEM para cada material y considerando las estructuras cristalinas correspondientes al Rh metálico y a la especie Rh<sub>2</sub>P.

**Tabla 4.5.** Dispersiones teóricas y experimentales obtenidas por quimisorción de CO.

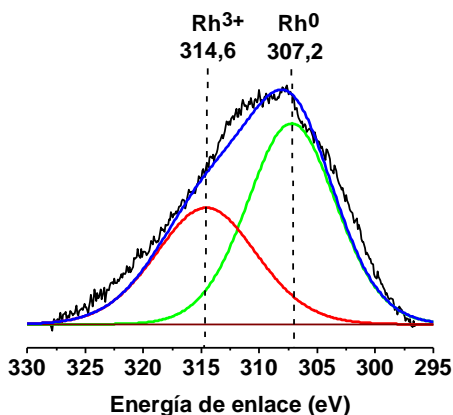
	1%Rh <sub>2</sub> P-1@C	1%Rh <sub>2</sub> P-2@C	1%Rh@C
<b>Dispersión experimental (%)</b>	8,4	19,8	26,0
<b>Dispersión teórica (%)</b>	39,1	39,1	26,9

### 4.3.2.6 XPS

La caracterización por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy* XPS) se ha utilizado para obtener información sobre la composición química y el estado de oxidación de los elementos en la superficie los materiales [42].

Sin embargo, para los catalizadores analizados las señales en los espectros eran difíciles de detectar independientemente del contenido metálico. La relación señal/ruido (S/N) es un parámetro utilizado para determinar la calidad de los datos obtenidos por XPS que se define como el ratio entre la altura del pico de interés y la del ruido medido a unos 7 eV por encima de la energía cinética del máximo [42,65]. Los picos con altos valores S/N proporcionan una información más precisa que aquellos con relaciones S/N menores. Para las muestras analizadas, se han obtenido valores S/N de alrededor de 1,1; esto puede ser debido a una alta dispersión de los centros metálicos que hace que la fracción de metal expuesto sea demasiado baja para obtener una señal significativa [42]. Otro factor a tener en cuenta es que la técnica XPS tiene una sensibilidad superficial con un alcance de entre 5 y 10 nm de profundidad, por lo que una menor intensidad de las señales también puede deberse al apantallamiento del carbón alrededor de las nanopartículas [66].

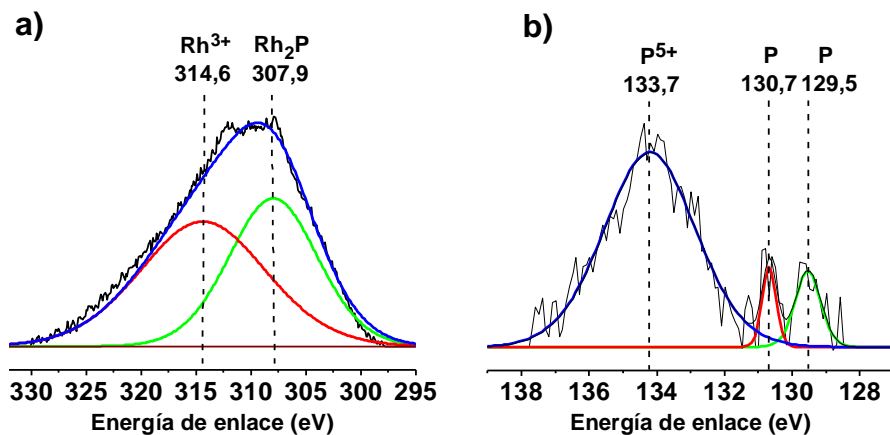
A pesar de estos inconvenientes, se logró conseguir información acerca del estado electrónico de los materiales. Para 1%Rh@C (**Figura 4.12**), el pico a una energía de enlace (*Binding Energy*, BE) de 307,2 eV se le asigna al Rh  $3d_{5/2}$  de Rh metálico y el pico a 314,6 eV al Rh  $3d_{3/2}$  de Rh<sup>3+</sup> de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formado en la superficie debido al contacto con el aire.



**Figura 4.12.** Espectro XPS de 1%Rh@C.

Para el material 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, en la región de Rh del espectro de XPS (**Figura 4.13a**) sólo aparecen dos picos 3d característicos con energías de enlace de 307,9 y 314,6 eV. La energía de ligadura de Rh<sup>0</sup> se sitúa normalmente entre 307,0-307,4 eV [17], mientras que la de Rh<sup>3+</sup> en Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suele ser de aproximadamente 308,5 eV, esto significa que el valor de BE a 307,9 eV es demasiado alto para tratarse de Rh en estado metálico y demasiado bajo para ser Rh<sup>3+</sup>. Puesto que la energía de enlace está desplazada hacia valores más altos, se deduce que el Rh presente en Rh<sub>2</sub>P tiene una carga parcial positiva (Rh<sup>δ+</sup>). El pico a 314,6 eV se asigna a Rh<sup>3+</sup> 3d<sub>3/2</sub>.

En la región del 2p del fósforo (**Figura 4.13b**), aparecen tres picos. Dos de ellos sobresalen ligeramente del ruido de fondo y tienen energías de ligadura de 129,5 y 130,7 eV que se asignan a 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente (**Figura 4.13b**) [17,22]. La banda de P 2p<sub>3/2</sub> tiene una energía de ligadura de 130,2 eV en su estado neutro [23], lo que sugiere que el pico a 129,5 eV se debe a que el P está cargado negativamente de forma parcial (P<sup>δ-</sup>) en Rh<sub>2</sub>P [21]. Los resultados de XPS indican que en la especie Rh<sub>2</sub>P el Rh está cargado positivamente y el P negativamente, por lo que puede estar produciéndose una transferencia de carga del Rh al P. El tercer pico en la región de P 2p a 133,7 eV se asigna a las especies de P oxidadas que se forman en la superficie de la partícula cuando esta queda expuesta al aire, como ocurre con el Rh<sup>3+</sup>.



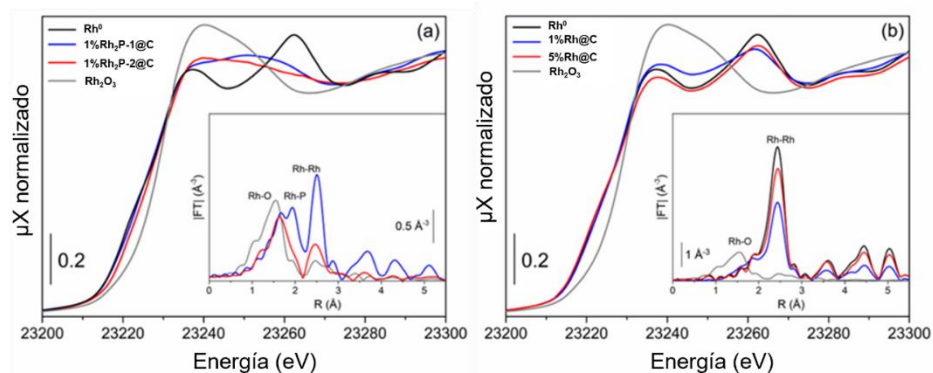
**Figura 4.13.** Espectros XPS para 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C en las regiones de: a) Rh 3d y b) P 2p.

#### 4.3.2.7 XAS

Los materiales desarrollados se han caracterizado mediante Espectroscopia de Absorción de Rayos X (del inglés *X-ray Absorption Spectroscopy*, XAS) en el borde K del Rh para comprender la estructura electrónica de los átomos de Rh y su entorno en los catalizadores preparados por diferentes métodos sintéticos. A primera vista, los espectros XANES de los catalizadores que contienen Rh y P muestran diferentes perfiles en comparación con la lámina de Rh (**Figura 4.14**), descartando la presencia de nanopartículas de Rh metálico en estas muestras.

La posición del borde de absorción del catalizador preparado a partir del complejo de Wilkinson (**Figura 4.14a**), es decir, 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, está desplazada 0,5 eV hacia energías más altas con respecto a la lámina de Rh situada a 23220 eV, indicando que los átomos de Rh presentan un estado de oxidación positivo ( $\delta^+$ ), tal y como se había detectado en los resultados de XPS. Por otro lado, el catalizador preparado con la mezcla de RhCl<sub>3</sub> y

$\text{PPh}_3$ , 1% $\text{Rh}_2\text{P-2@C}$  (**Figura 4.14a**), exhibe un espectro intermedio entre  $\text{Rh}_2\text{P}$  y  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , con un borde de absorción desplazado 1,4 eV hacia energías más altas con respecto al catalizador 1% $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  debido a la presencia de una fase oxidada en la muestra.



**Figura 4.14.** Espectros XANES al borde K del rodio normalizados. (a) Para los catalizadores 1% $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  y 1% $\text{Rh}_2\text{P-2@C}$  y (b) para el catalizador 1% $\text{Rh@C}$ . Las inserciones de las figuras se corresponden con los módulos de la transformada de Fourier de los espectros de EXAFS ponderada por  $k^2$ .

En cuanto al catalizador 1% $\text{Rh@C}$ , su espectro cerca del borde (**Figura 4.14b**) es similar al del patrón de  $\text{Rh}^0$  pero con una menor intensidad de las dos primeras oscilaciones después del borde, lo que se relaciona con una fase cristalina cúbica centrada en las caras del Rh y con la limitación del tamaño de los cristales en los materiales nanoestructurados. En el espectro de 1% $\text{Rh@C}$  se observa un ligero aumento de la línea blanca en comparación con los espectros de  $\text{Rh}^0$  y 5% $\text{Rh@C}$ , lo que sugiere una mayor oxidación de los átomos de Rh. El concepto de “línea blanca” es un término que hace referencia a la pronunciada subida que se observa en el espectro XAS causada por una absorción intensa cerca del borde debida a la transición de electrones hacia orbitales vacíos. Su nombre se originó cuando los espectros aún se registraban en papel fotográfico, en los que esta gran absorción aparecía como una línea blanca [67].

El espectro EXAFS (estructura fina de absorción de rayos X extendida, del inglés *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) de 1% $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  (inserción de la **Figura 4.14a**) muestra principalmente tres contribuciones

## Capítulo 4

a 1,94, 2,49 y 3,65 Å relacionados con los enlaces Rh-P, Rh-Rh y Rh-Rh. La muestra 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C (inserción de la **Figura 4.14a**) también presenta dos contribuciones a la magnitud de la transformada de Fourier |FT| correspondientes con los enlaces Rh-P y Rh-Rh a 1,9 Å y 2,45 Å, respectivamente, sin embargo además de estas, presenta una tercera contribución del enlace Rh-O de la fase Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1,60 Å.

En la **Tabla 4.6** se pueden encontrar más detalles sobre los parámetros de ajuste de EXAFS. NC es el número de coordinación; R es la distancia interatómica entre los átomos de Rh centrales y los átomos coordinados a su alrededor;  $\sigma^2$  es el factor Debye-Waller (una medida del desorden térmico y estático);  $\Delta E_0$  es la corrección de la energía en el origen (la diferencia entre el valor 0 de la energía cinética de la muestra y el del modelo teórico); Factor R se usa para evaluar la aptitud del ajuste, que será mayor a valores más bajos de este parámetro. De éstos, los más relacionados con el tamaño de partícula son el número de coordinación, la distancia de enlace y el factor Debye-Waller ( $\sigma^2$ ). En general, una disminución del tamaño de partícula es la causa de un número de coordinación menor, que a su vez provoca una contracción de la longitud de enlace. Sin embargo, esta reducción del número de coordinación también puede estar asociada con un incremento del número de sitios vacantes en la celdilla unidad y un aumento del desorden [68]. Considerando que las imágenes HAADF-STEM de los materiales 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C y 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C muestran tamaños de partícula muy similares, la formación de una estructura cristalina con mayor presencia de huecos vacantes para el material 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C podría ser la causa para este número de coordinación menor. En concreto, parece tratarse de vacantes en las posiciones de P, ya que disminuye el número de coordinación del enlace Rh-P, mientras que el del enlace Rh-Rh se mantiene entre 2,9-3,0 para los dos materiales.

La magnitud de la transformada de Fourier (inserción de la **Figura 4.14b**) de la muestra 1%Rh@C, presenta además de su contribución principal del enlace Rh-Rh situada entre 2-3 Å, un hombro a 1,7 Å que se relaciona con



la contribución Rh-O. También se observan picos en EXAFS considerablemente aplanados cuando se compara el espectro de la muestra con el del Rh<sup>0</sup> del patrón, respaldando los resultados obtenidos de las imágenes STEM que mostraban un carácter nanométrico de las especies de Rh. Los picos del catalizador 5%Rh@C presentan una mayor intensidad además de un incremento del número de coordinación (**Tabla 6**), lo que indica un mayor tamaño de las partículas en este material con respecto a su equivalente de menor contenido metálico, tal y como se observó en el análisis microscópico.

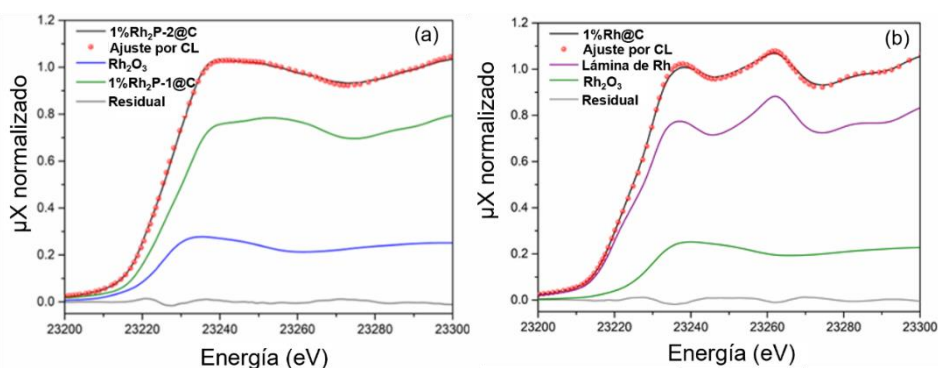
## Capítulo 4

**Tabla 4.6.** Resumen de los parámetros optimizados mediante ajuste de los datos EXAFS de los materiales basados en rodio.<sup>[a]</sup>

Muestra	NC	Enlace	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	Factor R
Lámina de Rh	12	Rh-Rh	2,687 ± 0,003	0,0040 ± 0,0003	4,1 ± 0,5	0,0136
1%Rh <sub>2</sub> P-1@C	4,2 ± 0,6	Rh-P	2,348 ± 0,012	0,0096 ± 0,0020	3,3 ± 1,0	0,0326
	3,0 ± 0,6	Rh-Rh	2,737 ± 0,006	0,0039 ± 0,0008		
	5,5 ± 2,5	Rh-Rh	3,884 ± 0,018	0,0076 ± 0,0032		
5%Rh <sub>2</sub> P-1@C	4,5 ± 0,5	Rh-P	2,363 ± 0,009	0,0081 ± 0,0015	3,3 ± 0,7	0,0152
	4,2 ± 0,4	Rh-Rh	2,743 ± 0,004	0,0042 ± 0,0005		
	5,6 ± 1,5	Rh-Rh	3,891 ± 0,008	0,0055 ± 0,0015		
5%Rh <sub>2</sub> P-2@C	4,2 ± 0,5	Rh-P	2,318 ± 0,009	0,0117 ± 0,0019	0,6 ± 0,8	0,0310
	2,7 ± 0,5	Rh-Rh	2,727 ± 0,006	0,0063 ± 0,0010		
	2,6 ± 1,4	Rh-Rh	3,883 ± 0,019	0,0073 ± 0,0037		
1%Rh <sub>2</sub> P-2@C	2,4 ± 0,4	Rh-O	2,015 ± 0,015	0,0043 ±	5,0 ± 1,6	0,0144
	0,7 ± 0,2	Rh-P	2,306 ± 0,024	0,0023		
	2,9 ± 0,6	Rh-Rh	2,706 ± 0,014	0,0101 ± 0,0019		
1%Rh@C	1,9 ± 0,9	Rh-O	2,020 ± 0,024	0,0107 ± 0,0093	3,6 ± 0,5	0,0090
	7,7 ± 0,4	Rh-Rh	2,684 ± 0,003	0,0045 ± 0,0003		
5%Rh@C	10,5 ± 0,7	Rh-Rh	2,690 ± 0,002	0,0043 ± 0,0003	3,6 ± 0,5	0,0168

<sup>[a]</sup>Los ajustes de las muestras que contienen Rh<sub>2</sub>P se realizaron en los intervalos  $\Delta R = 1,3-4,0 \text{ \AA}$  y  $\Delta k = 3,0-16,0 \text{ \AA}^{-1}$  (excepto para la muestra 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C que se ajustó a un intervalo entre  $3,0-16,0 \text{ \AA}^{-1}$ ) sobre la transformada de Fourier de las funciones  $\chi(k)$  ponderadas por  $k^1k^2k^3$ . Las muestras basadas en nanopartículas de Rh se ajustaron a un intervalo  $\Delta R = 1,0-3,0 \text{ \AA}$  y al mismo  $\Delta k$  que las muestras basadas en Rh<sub>2</sub>P.  $S_0^2 = 0,89$ .

Con el objetivo de conocer la composición exacta de cada fase presente en los catalizadores que han mostrado presencia de óxido de rodio, se realizó un ajuste mediante combinación lineal. Este análisis permitió estimar que el catalizador 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C está compuesto en un 76% de Rh<sub>2</sub>P y en un 24% de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figura 4.15a**), y que el material 1%Rh@C preparado a partir del mismo precursor metálico presenta valores similares, con un 21% de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un 79% de Rh metálico (**Figura 4.15b**). Los resultados cuantitativos confirman que se forma una única fase de Rh<sub>2</sub>P en el material de 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, lo que va en consonancia con los datos cristalográficos, mientras que el material 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C consiste en una mezcla de fases de rodio, en concreto Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Rh<sub>2</sub>P. Por lo tanto, el empleo de un precursor metálico con enlaces metal-ligando predeterminados dirige la formación de materiales más uniformes en cuanto a la pureza de la fase metálica obtenida.



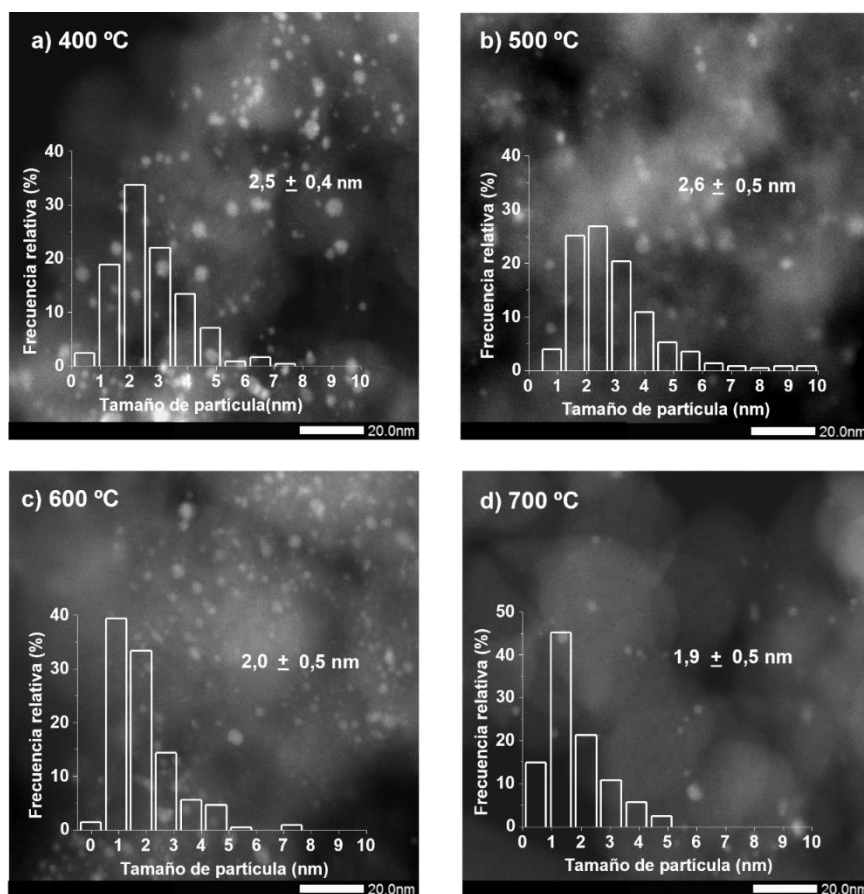
**Figura 4.15.** Ajuste mediante combinación lineal: (a) entre Rh<sub>2</sub>P y Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la muestra 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C y (b) entre la lámina de Rh y Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para 1%Rh@C.

### 4.3.3 Estudio de la temperatura de pirólisis del material

#### 4.3.3.1 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica se utilizó para ver si existen diferencias en la composición, la cristalinidad, la dispersión y el tamaño de las nanopartículas de fosfuro de rodio en función de la temperatura de pirólisis empleada. El material preparado a partir del complejo de Wilkinson se sintetizó a cinco temperaturas de pirólisis diferentes (400, 500, 600, 700 y 800°C) manteniendo invariables el resto de parámetros.

Según las imágenes de HAADF-STEM (**Figura 4.16**), la pirólisis a temperaturas más altas en el rango de 600 a 800 °C no fomenta la formación de nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P grandes, ya que los diámetros medios obtenidos son de 2,0, 1,9 y 2,1 nm. Mientras que los tamaños observados para las nanopartículas de los materiales pirolizados a 400°C y 500°C son ligeramente superiores 2,5 y 2,6 nm, respectivamente. Esto es consistente con otro trabajo en el que se prepararon nanopartículas de cobalto soportadas a diferentes temperaturas de pirólisis (400-800 °C) y no sólo no se encontraron evidencias de crecimiento de las partículas a la temperatura más alta, si no que la formación de agregados era mucho más notable cuando el material se pirolizaba a menor temperatura [37]. Sin embargo, en otro trabajo sobre nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P, en el que en lugar de una pirólisis se realiza una reducción bajo H<sub>2</sub> en Ar a temperaturas que van de los 250°C a los 900°C, se obtuvieron partículas de Rh<sub>2</sub>P de 2 a 5 nm en el rango inferior de temperaturas, mientras que a 900 °C, el diámetro medio subió hasta los 12 nm [24]. En las condiciones a las que se han sintetizado las nanopartículas en esta tesis, se aprecia que a menor temperatura las nanopartículas son ligeramente más grandes, sin embargo, se puede afirmar que la temperatura de pirólisis no tiene una influencia significativa en el tamaño.



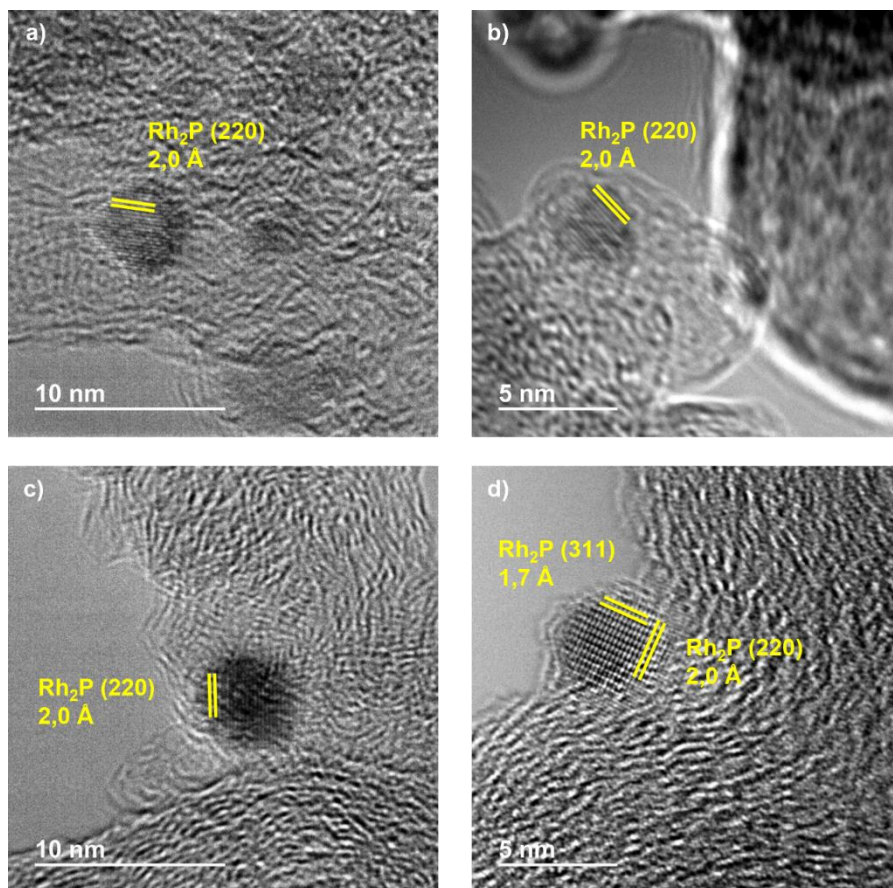
**Figura 4.16.** Imágenes HAADF-STEM y distribuciones del tamaño de partícula para los materiales preparados a partir del complejo de Wilkinson a diferentes temperaturas de pirólisis: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C y d) 700°C.

En cuanto a la cristalinidad y la composición (**Tabla 4.7**), a partir de 400°C y a cualquiera de las temperaturas estudiadas se observan planos cristalinos en las nanopartículas (**Figura 4.17**). Las distancias interplanares coinciden con las del plano (220) del fosforo  $\text{Rh}_2\text{P}$ , indicando que a partir de esta temperatura ya se obtendrían nanopartículas de esta especie.

En la **Figura 4.17d**, en el material  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  preparado a 700°C se puede apreciar una capa de carbón de 0,2 nm recubriendo la nanopartícula. La observación de este tipo de estructuras alrededor de las partículas resulta

## Capítulo 4

difícil de detectar debido a la alta sensibilidad del carbón al haz de electrones, ya que la exposición de la muestra orgánica al haz durante tiempos prolongados provoca alteraciones en su estructura [69].



**Figura 4.17.** Imágenes de HRTEM de los materiales Rh<sub>2</sub>P-1@C obtenidos a diferentes temperaturas de pirólisis: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C y d) 700°C.

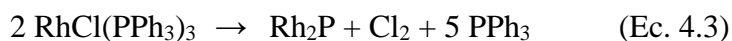
**Tabla 4.7.** Porcentajes en peso de Rh y P obtenidos mediante análisis EDX y ratios molares.

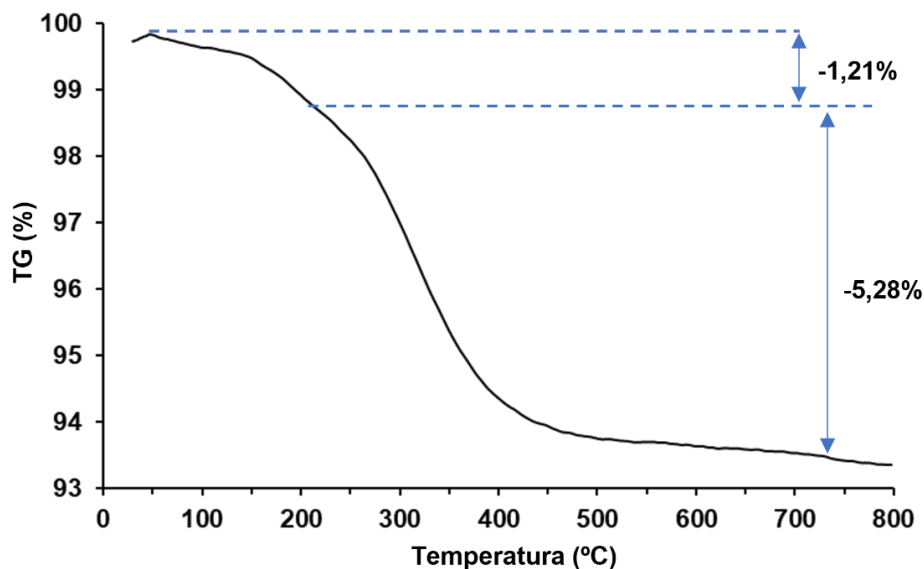
Muestra	Porcentaje en peso de fósforo (%)	Porcentaje en peso de rodio (%)	Ratio molar Rh:P
<b>Rh<sub>2</sub>P-1@C-400</b>	15,6	84,4	1,6:1
<b>Rh<sub>2</sub>P-1@C-500</b>	16,8	83,4	1,5:1
<b>Rh<sub>2</sub>P-1@C-600</b>	16,4	83,6	1,5:1
<b>Rh<sub>2</sub>P-1@C-700</b>	12,3	87,7	2,1:1

#### 4.3.3.2 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó bajo atmósfera de nitrógeno para reproducir las condiciones a las que se forma el catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C. El material impregnado con el complejo de Wilkinson muestra dos pérdidas de masa principales durante el tratamiento térmico (**Figura 4.18**). La primera de ellas, con una disminución del 1,21% del peso, ocurre en torno a los 150°C y estaría causada por la eliminación de los restos de disolvente de la impregnación y agua presentes en la muestra, así como a la del ligando cloruro.

La segunda pérdida de masa empieza a producirse en torno a los 230°C y se prolonga hasta los 400°C aproximadamente, donde la curva comienza a aplanarse. Cabe señalar, que es a esta temperatura a la que se observan nanopartículas cristalinas de Rh<sub>2</sub>P, por lo que según estos resultados, la temperatura mínima a la que se forman las partículas de Rh<sub>2</sub>P es de 400°C. En este segundo tramo, el tratamiento de pirólisis produce una disminución del 5,28% del peso de la muestra, lo cual según la Ec. 4.3 se correspondería con la pérdida de 5 moléculas de trifenilfosfina.





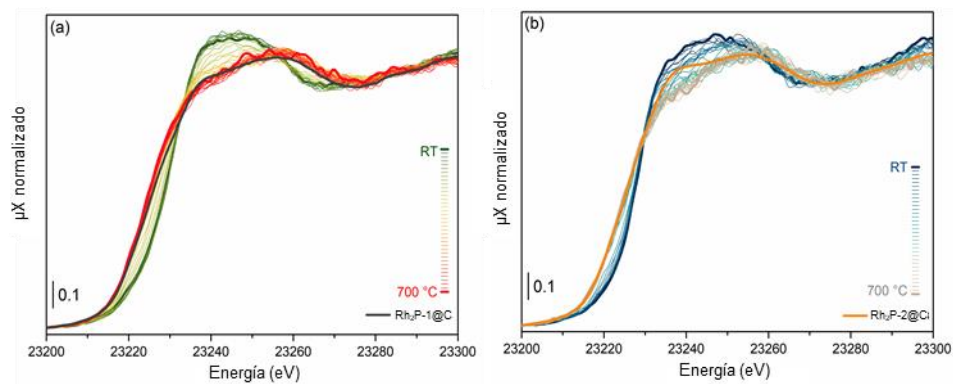
**Figura 4.18.** Análisis termogravimétrico para la muestra Rh<sub>2</sub>P-1@C durante el calentamiento bajo atmósfera de nitrógeno.

### 4.3.3.3 XAS in-situ

Además de los ensayos *ex-situ*, la técnica XAS se ha acoplado al proceso de pirólisis para obtener información acerca de la descomposición de los precursores metálicos: el complejo de Wilkinson en el material 1%Rh<sub>2</sub>P@C-1, y RhCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O y PPh<sub>3</sub> en 1%Rh<sub>2</sub>P@C-2. En la **Figura 4.19** se muestran los espectros XANES de los materiales basados en Rh<sub>2</sub>P obtenidos *ex-situ* a 800°C junto con los preparados mediante pirólisis *in-situ* bajo atmósfera de N<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 700°C, la temperatura máxima permitida en la celda de medida. Inicialmente, los sistemas están compuestos por sus precursores metálicos, el complejo de Wilkinson y el complejo RhCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (espectros verde oscuro y azul marino en las **Figuras 4.19a** y **4.19b**, respectivamente). Al incrementar la temperatura, la posición del borde de absorción se desplaza hacia energías más bajas, y la intensidad de la línea blanca disminuye, indicando la

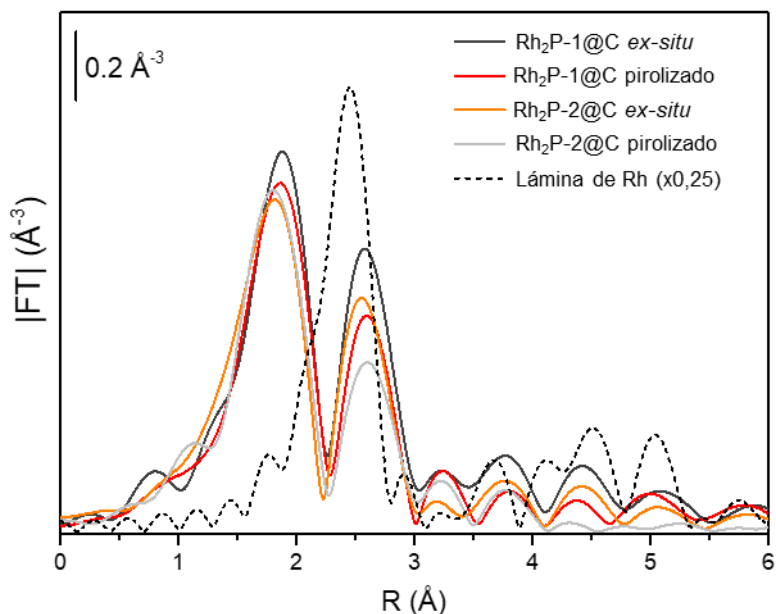


reducción de los átomos de Rh a un estado metálico. A 700°C, ambos catalizadores 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C y 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C presentan espectros similares a sus análogos obtenidos *ex-situ*, excepto que 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C muestra una señal en torno a 23237,5 eV, que se atribuye a una oxidación parcial del Rh. No se apreciaron cambios en los espectros de ninguno de los dos materiales cuando los materiales regresaron a temperatura ambiente.



**Figura 4.19.** Espectros XANES en el borde K del Rh para: (a) 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C y (b) 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C *ex-situ* y registrados durante el proceso pirolítico.

Los datos EXAFS ponderados por  $k^2$  se trataron con la transformada de Fourier y los resultados se muestran en la **Figura 4.20**. Ambas muestras presentan principalmente dos picos relacionados con las contribuciones Rh-P y Rh-Rh. Solamente se observan ligeras diferencias en los números de coordinación de las dos muestras con una reducción de los vecinos más pronunciada en el catalizador Rh<sub>2</sub>P-2@C obtenido mediante pirólisis *in situ*. Estas diferencias observadas entre los dos materiales preparados tanto *in situ* como *ex-situ* señalan una red con más defectos en Rh<sub>2</sub>P-2@C que en Rh<sub>2</sub>P-1@C.



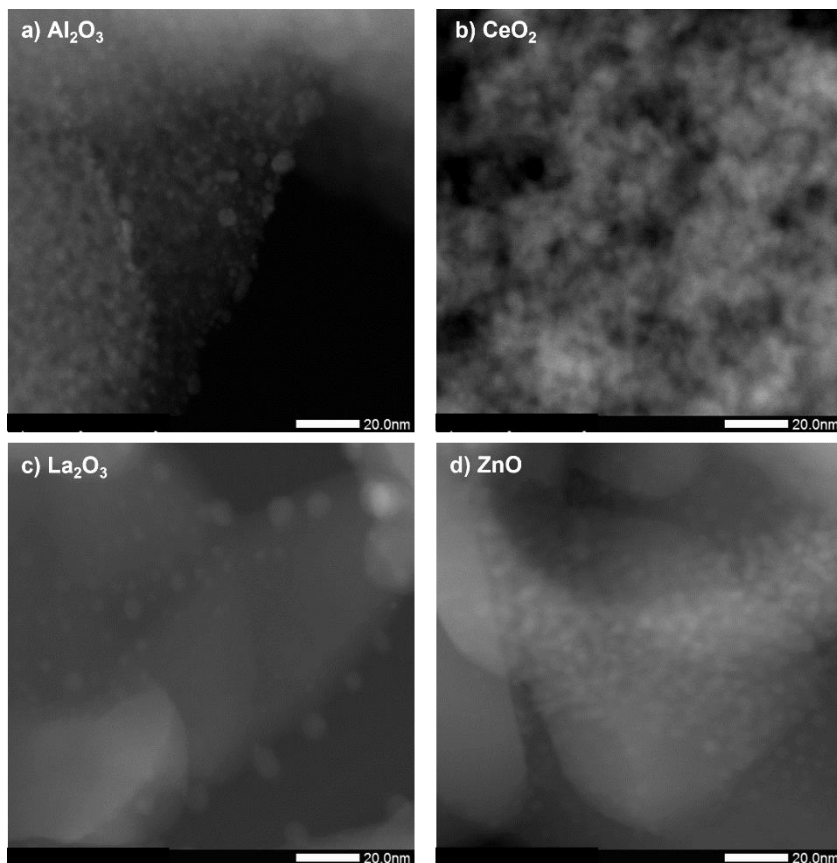
**Figura 4.20.** Módulos de la transformada de Fourier ponderados por  $k^2$  de los catalizadores basados en  $Rh_2P$  preparados in-situ y ex-situ.

### 4.3.4 Óxidos inorgánicos

#### 4.3.4.1 Microscopía electrónica

Las nanopartículas de  $Rh_2P$ , además de sobre carbón, se han soportado sobre diferentes óxidos inorgánicos para estudiar el efecto de la interacción metal-soporte (**Figura 4.21**). En primer lugar, de los soportes analizados, los que favorecen la formación de nanopartículas más pequeñas son el óxido de alúmina y el de zinc, que presentan tamaños medios muy similares, de  $1,6 \pm 0,3$  nm y  $1,8 \pm 0,3$  nm, respectivamente. De ellos, el primero muestra una mayor cantidad de partículas de más de 7 nm que no se han observado sobre el óxido de zinc. El óxido de lantano por su parte presenta un diámetro de partícula ligeramente superior a los ya mencionados, con un tamaño medio de  $2,7 \pm 0,2$  nm. Sin embargo, a pesar de que el lantano y el cerio tienen números atómicos consecutivos ( $Z = 57$

y  $Z = 58$ ), en el material preparado sobre óxido de cerio no se ha logrado distinguir ninguna partícula.



**Figura 4.21.** Imágenes HAADF-STEM para los materiales preparados a partir del complejo de Wilkinson sobre diferentes soportes: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{CeO}_2$ , c)  $\text{La}_2\text{O}_3$ , d)  $\text{ZnO}$ .

El análisis EDX de las partículas ha permitido obtener el porcentaje en peso tanto de rodio como de fósforo para así determinar que la especie de rodio presente en estos materiales también es  $\text{Rh}_2\text{P}$  (**Tabla 4.8**).

## Capítulo 4

**Tabla 4.8.** Porcentajes en peso de Rh y P obtenidos mediante análisis EDX y ratios molares para los catalizadores preparados sobre óxidos inorgánicos.

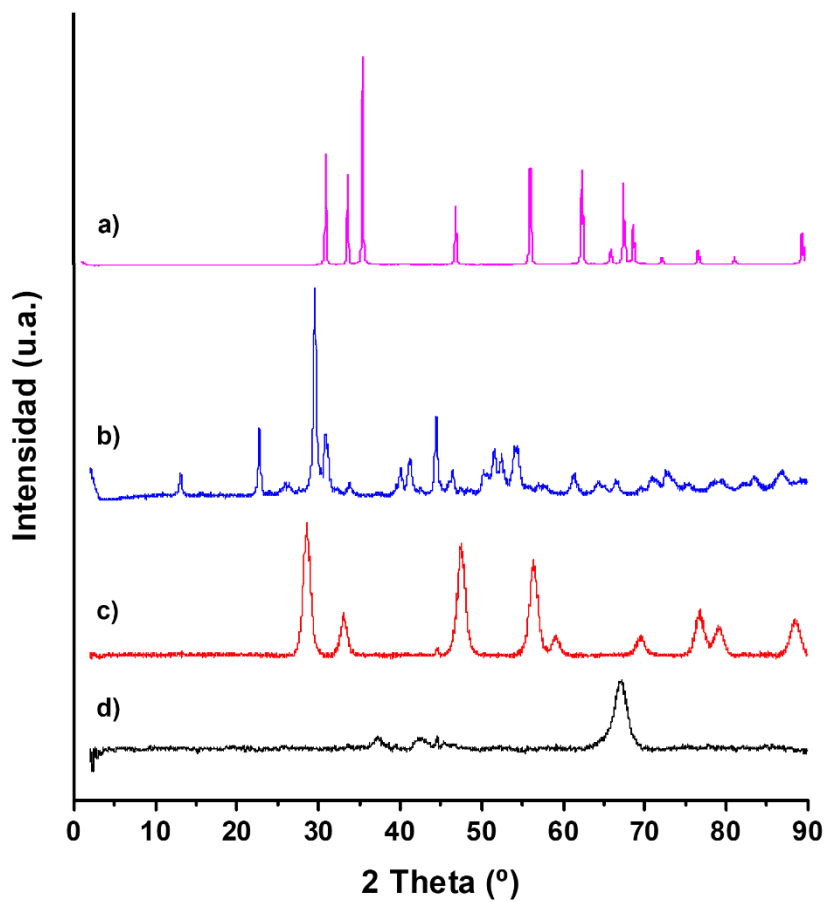
Muestra	Porcentaje en peso de fósforo (%)	Porcentaje en peso de rodio (%)	Ratio molar Rh:P
<b>Rh<sub>2</sub>P-1@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <sup>a</sup>	12,6	87,4	2,1:1
<b>Rh<sub>2</sub>P-1@CeO<sub>2</sub></b> <sup>b</sup>	20,1	78,9	1,2:1
<b>Rh<sub>2</sub>P-1@La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <sup>a</sup>	13,2	86,8	2,0:1
<b>Rh<sub>2</sub>P-1@ZnO</b> <sup>a</sup>	14,1	85,9	1,8:1

<sup>a</sup> Los datos se obtuvieron por análisis EDX puntual. <sup>b</sup> El análisis EDX se hizo por mapeo en lugar de puntual al no detectar ninguna partícula.

### 4.3.4.2 Difracción de rayos X

En los difractogramas de rayos X de los materiales soportados sobre óxidos inorgánicos no se observa ningún pico de difracción de especies de Rh debido al bajo contenido metálico, a la alta dispersión de las nanopartículas y al tamaño de éstas. Los picos que aparecen en los patrones de difracción se deben a los correspondientes soportes, tal y como se observa en la **Figura 4.22**.

Comenzando por el material Rh<sub>2</sub>P@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los picos observados en su difractograma a 37,3, 39,3, 44,5 y 67,4° corresponden con los planos (311), (222), (400) y (511) de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [70]. Para el catalizador Rh<sub>2</sub>P@ZnO, los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (104) y (203) del soporte muestran picos de difracción a 31,7, 34,4, 36,3, 47,6, 56,5, 62,9, 66,6, 67,9, 69,1, 72,6, 77,1, 81,5 y 89,7° [71]. En el caso del material Rh<sub>2</sub>P@CeO<sub>2</sub>, los picos a 28,5, 33,0, 47,6, 56,4, 59,2, 69,2, 76,8, 79,1 y 88,3° se corresponden con los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) y (422) del CeO<sub>2</sub> [72].



**Figura 4.22.** Difractogramas XRPD para: a)  $\text{Rh}_2\text{P}@Z\text{nO}$ , b)  $\text{Rh}_2\text{P}@L\text{a}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{Rh}_2\text{P}@C\text{eO}_2$ , d)  $\text{Rh}_2\text{P}@A\text{l}_2\text{O}_3$ .

## 4.4 Conclusiones

En este capítulo se ha presentado la obtención y caracterización de nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P soportadas sobre carbón a partir de una única fuente de Rh y P, el complejo de Wilkinson, tras aplicar un tratamiento de pirólisis. Este método de síntesis se ha comparado con otra estrategia en la que se emplean dos fuentes separadas, que han permitido determinar que:

- En términos de tamaños de partícula y de cristalinidad no existen diferencias entre los materiales 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C y 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C, tal y como revelan las imágenes de HAADF-STEM y HRTEM.
- Mediante espectroscopia Raman se ha comprobado la presencia de parches de carbón grafitico alrededor de las nanopartículas.
- Se ha estudiado el efecto de la temperatura de pirólisis empleando técnicas como EXAFS, microscopía electrónica y análisis termogravimétrico que han permitido determinar que la especie Rh<sub>2</sub>P aparece a partir de los 400°C.
- El empleo del complejo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como único precursor permite una obtención de la especie Rh<sub>2</sub>P con menor presencia de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La naturaleza de las especies formadas se ha estudiado mediante XAS, y esto podría relacionarse con la menor velocidad de disociación del hidrógeno para Rh<sub>2</sub>P-2@C en comparación con Rh<sub>2</sub>P-1@C en el ensayo de intercambio isotópico.
- Al mismo tiempo, se ha realizado un estudio del efecto del P comparando los materiales basados en Rh<sub>2</sub>P con el de Rh metálico, y se ha extendido el método de síntesis a otros soportes, empleando óxidos inorgánicos en lugar de carbón, ampliando así la familia de catalizadores basados en nanopartículas de fosfuro de rodio.

## 4.5 Referencias

- [1] S.T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.K. Lee, Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review, *Catal. Today*. 143 (2009) 94–107.
- [2] L.I. Al-Ali, O. Elmutasim, K. Al Ali, N. Singh, K. Polychronopoulou, Transition Metal Phosphides (TMP) as a Versatile Class of Catalysts for the Hydrodeoxygenation Reaction (HDO) of Oil-Derived Compounds, *Nanomaterials*. 12 (2022) 1435-1468.
- [3] M.A. Pasek, D.S. Lauretta, Aqueous corrosion of phosphide minerals from iron meteorites: A highly reactive source of prebiotic phosphorus on the surface of the early earth, *Astrobiology*. 5 (2005) 515–535.
- [4] Y. Shi, M. Li, Y. Yu, B. Zhang, Recent advances in nanostructured transition metal phosphides: Synthesis and energy-related applications, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 4564–4582.
- [5] S. Carencó, D. Portehault, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, Nanoscaled metal borides and phosphides: Recent developments and perspectives, *Chem. Rev.* 113 (2013) 7981–8065.
- [6] N.P. Sweeny, C.S. Rohrer, O.W. Brown, Dinickel phosphide as a heterogeneous catalyst for the vapor phase reduction of nitrobenzene with hydrogen to aniline and water, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 799–800.
- [7] H.G. Von Schnering, W. Höhle, Bridging Chasms with Polyphosphides, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243–273.
- [8] S.H. Li, M.Y. Qi, Z.R. Tang, Y.J. Xu, Nanostructured metal phosphides: From controllable synthesis to sustainable catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 7539–7586.
- [9] P.E.R. Blanchard, A.P. Grosvenor, R.G. Cavell, A. Mar, X-ray photoelectron and absorption spectroscopy of metal-rich phosphides  $M_2P$  and  $M_3P$  ( $M = Cr-Ni$ ), *Chem. Mater.* 20 (2008) 7081–7088.

## Capítulo 4

- [10] Y. Shi, B. Zhang, Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 1529–1541.
- [11] Z. Yang, L. Liu, X. Wang, S. Yang, X. Su, Stability and electronic structure of the Co-P compounds from first-principle calculations, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 165–171.
- [12] J.F. Callejas, C.G. Read, C.W. Roske, N.S. Lewis, R.E. Schaak, Synthesis, Characterization, and Properties of Metal Phosphide Catalysts for the Hydrogen-Evolution Reaction, *Chem. Mater.* 28 (2016) 6017–6044.
- [13] J.H. Chen, K.H. Whitmire, A structural survey of the binary transition metal phosphides and arsenides of the d-block elements, *Coord. Chem. Rev.* 355 (2018) 271–327.
- [14] Y. Zhu, P. Lu, F. Li, Y. Ding, Y. Chen, Metal-Rich Porous Copper Cobalt Phosphide Nanoplates as a High-Rate and Stable Battery-Type Cathode Material for Battery-Supercapacitor Hybrid Devices, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 3962–3974.
- [15] M.B. Griffin, F.G. Baddour, S.E. Habas, D.A. Ruddy, J.A. Schaidle, Evaluation of Silica-Supported Metal and Metal Phosphide Nanoparticle Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol under Ex Situ Catalytic Fast Pyrolysis Conditions, *Top. Catal.* 59 (2016) 124–137.
- [16] S.E. Habas, F.G. Baddour, D.A. Ruddy, C.P. Nash, J. Wang, M. Pan, J.E. Hensley, J.A. Schaidle, A Facile Molecular Precursor Route to Metal Phosphide Nanoparticles and Their Evaluation as Hydrodeoxygenation Catalysts, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7580–7592.
- [17] J.R. Hayes, R.H. Bowker, A.F. Gaudette, M.C. Smith, C.E. Moak, C.Y. Nam, T.K. Pratum, M.E. Bussell, Hydrodesulfurization properties of rhodium phosphide: Comparison with rhodium metal and sulfide catalysts, *J. Catal.* 276 (2010) 249–258.
- [18] Y. Kanda, Y. Matsukura, A. Sawada, M. Sugioka, Y. Uemichi, Low-temperature synthesis of rhodium phosphide on alumina and investigation of its catalytic activity toward the hydrodesulfurization of thiophene, *Appl. Catal. A Gen.* 515 (2016)



25–31.

- [19] Y. Kanda, C. Temma, A. Sawada, M. Sugioka, Y. Uemichi, Formation of active sites and hydrodesulfurization activity of rhodium phosphide catalyst: Effect of reduction temperature and phosphorus loading, *Appl. Catal. A Gen.* 475 (2014) 410–419.
- [20] Y. Kanda, C. Temma, K. Nakata, T. Kobayashi, M. Sugioka, Y. Uemichi, Preparation and performance of noble metal phosphides supported on silica as new hydrodesulfurization catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 386 (2010) 171–178.
- [21] F. Yang, Y. Zhao, Y. Du, Y. Chen, G. Cheng, S. Chen, W. Luo, A Monodisperse Rh<sub>2</sub>P-Based Electrocatalyst for Highly Efficient and pH-Universal Hydrogen Evolution Reaction, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–7.
- [22] K. Wang, B. Huang, F. Lin, F. Lv, M. Luo, P. Zhou, Q. Liu, W. Zhang, C. Yang, Y. Tang, Y. Yang, W. Wang, H. Wang, S. Guo, Wrinkled Rh<sub>2</sub>P Nanosheets as Superior pH-Universal Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Catalysis, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1801891–1801898.
- [23] H. Duan, D. Li, Y. Tang, Y. He, S. Ji, R. Wang, H. Lv, P.P. Lopes, A.P. Paulikas, H. Li, S.X. Mao, C. Wang, N.M. Markovic, J. Li, V.R. Stamenkovic, Y. Li, High-Performance Rh<sub>2</sub>P Electrocatalyst for Efficient Water Splitting, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 5494–5502.
- [24] L. Alvarado Rupflin, J. Mormul, M. Lejkowski, S. Titlbach, R. Papp, R. Gläser, M. Dimitrakopoulou, X. Huang, A. Trunschke, M.G. Willinger, R. Schlögl, F. Rosowski, S.A. Schunk, Platinum Group Metal Phosphides as Heterogeneous Catalysts for the Gas-Phase Hydroformylation of Small Olefins, *ACS Catal.* 7 (2017) 3584–3590.
- [25] B. Liu, N. Huang, Y. Wang, X. Lan, T. Wang, Promotion of Inorganic Phosphorus on Rh Catalysts in Styrene Hydroformylation: Geometric and Electronic Effects, *ACS Catal.* 11 (2021) 1787–1796.
- [26] L.A. Rupflin, C. Boscagli, S.A. Schunk, Platinum group metal phosphides as efficient catalysts in hydroprocessing and syngas-

## Capítulo 4

- related catalysis, *Catalysts*. 8 (2018) 122-144.
- [27] S. Rundqvist, Phosphides of the Platinum Metals, *Nature*. 185 (1960) 31–32.
- [28] A. Kjekshus, B. Nølander, P. Klæboe, S.J. Cyvin, I. Lagerlund, L. Ehrenberg, On the Properties of Binary Compounds with the CoSb<sub>2</sub> Type Crystal Structure., *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 411–422.
- [29] H. Okamoto, The P-Rh ( Phosphorus-Rhodium ) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 11 (1990) 415–417.
- [30] S. Rundqvist, A. Hede, X-Ray Investigation on Rhodium Phosphides. The Crystal Structure of Rh<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 893–902.
- [31] A. Agarwal, B.R. Sankapal, Metal phosphides: topical advances in the design of supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*. 9 (2021) 20241–20276.
- [32] X.D. Wang, Y.F. Xu, H.S. Rao, W.J. Xu, H.Y. Chen, W.X. Zhang, D. Bin Kuang, C.Y. Su, Novel porous molybdenum tungsten phosphide hybrid nanosheets on carbon cloth for efficient hydrogen evolution, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1468–1475.
- [33] X. Zhang, X. Yu, L. Zhang, F. Zhou, Y. Liang, R. Wang, Molybdenum Phosphide/Carbon Nanotube Hybrids as pH-Universal Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1–8.
- [34] X. Wang, H. Zhou, D. Zhang, M. Pi, J. Feng, S. Chen, Mn-doped NiP<sub>2</sub> nanosheets as an efficient electrocatalyst for enhanced hydrogen evolution reaction at all pH values, *J. Power Sources*. 387 (2018) 1–8.
- [35] P. Paul, B. Tyagi, A.K. Bilakhiya, M.M. Bhadbhade, E. Suresh, G. Ramachandriah, Synthesis and Characterization of Rhodium Complexes Containing 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine and Its Metal-Promoted Hydrolytic Products: Potential Uses of the New Complexes in Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5733–5742.
- [36] R. Zhou, G.F. Manbeck, D.G. Wimer, K.J. Brewer, A new RuII/RhIII bimetallic with a single Rh-Cl bond as a supramolecular

- photocatalyst for proton reduction, *Chem. Commun.* 51 (2015) 12966–12969.
- [37] S. Gutiérrez-Tarriño, S. Rojas-Buzo, C.W. Lopes, G. Agostini, J.J. Calvino, A. Corma, P. Oña-Burgos, Cobalt nanoclusters coated with N-doped carbon for chemoselective nitroarene hydrogenation and tandem reactions in water, *Green Chem.* 23 (2021) 4490–4501.
- [38] L. Liu, A. Corma, Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles, *Chem. Rev.* 118 (2018) 4981–5079.
- [39] X. Yang, A. Wang, B. Qiao, J.U.N. Li, Single-Atom Catalysts: A New Frontier, 46 (2013) 1740-1748.
- [40] D. Buceta, Y. Piñeiro, C. Vázquez-Vázquez, J. Rivas, M.A. López-Quintela, Metallic clusters: Theoretical background, properties and synthesis in microemulsions, *Catalysts.* 4 (2014) 356–374.
- [41] F. Doherty, H. Wang, M. Yang, B.R. Goldsmith, Nanocluster and single-atom catalysts for thermocatalytic conversion of CO and CO<sub>2</sub>, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 5772–5791.
- [42] C.A. Wilde, Y. Ryabenkova, I.M. Firth, L. Pratt, J. Railton, M. Bravo-Sanchez, N. Sano, P.J. Cumpson, P.D. Coates, X. Liu, M. Conte, Novel rhodium on carbon catalysts for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde: A study of the modification of metal/support interactions by acid pre-treatments, *Appl. Catal. A Gen.* 570 (2019) 271–282.
- [43] M.K. Kundu, R. Mishra, T. Bhowmik, S. Barman, Rhodium metal-rhodium oxide (Rh-Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanostructures with Pt-like or better activity towards hydrogen evolution and oxidation reactions (HER, HOR) in acid and base: correlating its HOR/HER activity with hydrogen binding energy and oxophilicity of the cat, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 23531–23541.
- [44] A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS, *Carbon N. Y.* 36 (1998) 1821–1831.
- [45] M.J. Lázaro, L. Calvillo, V. Celorrio, J.I. Pardo, S. Perathoner, R.

## Capítulo 4

- Moliner, Study and application of carbon black vulcan XC-72R in polymeric electrolyte fuel cells, *Carbon Black Prod. Prop. Uses.* (2011) 41–68.
- [46] S.A. Sajjadi, A. Mohammadzadeh, H.N. Tran, I. Anastopoulos, G.L. Dotto, Z.R. Lopičić, S. Sivamani, A. Rahmani-Sani, A. Ivanets, A. Hosseini-Bandegharai, Efficient mercury removal from wastewater by pistachio wood wastes-derived activated carbon prepared by chemical activation using a novel activating agent, *J. Environ. Manage.* 223 (2018) 1001–1009.
- [47] Y. Zhao, N. Jia, X.R. Wu, F.M. Li, P. Chen, P.J. Jin, S. Yin, Y. Chen, Rhodium phosphide ultrathin nanosheets for hydrazine oxidation boosted electrochemical water splitting, *Appl. Catal. B Environ.* 270 (2020) 118880.
- [48] F.R. García-García, N. Bion, D. Duprez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> isotopic exchange: A tool to characterize complex hydrogen interaction with carbon-supported ruthenium catalysts, *Catal. Today.* 259 (2016) 9–18.
- [49] Y. Sawama, Y. Monguchi, H. Sajiki, Efficient H-D exchange reactions using heterogeneous platinum-group metal on carbon-HD system, *Synlett.* 23 (2012) 959–972.
- [50] H. Yang, Z. Huang, D. Lehnerr, Y.H. Lam, S. Ren, N.A. Strotman, Efficient Aliphatic Hydrogen-Isotope Exchange with Tritium Gas through the Merger of Photoredox and Hydrogenation Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 144 (2022) 5010–5022.
- [51] A.C. Ghogia, S. Cayez, B.F. Machado, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica, D. Pham Minh, Hydrogen Spillover in the Fischer-Tropsch Synthesis on Carbon-supported Cobalt Catalysts, *ChemCatChem.* 12 (2020) 1117–1128.
- [52] A.C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (2004) 2477–2512.
- [53] A. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 61 (2000) 14095–14107.

- [54] Y. Guo, Y. Wang, Z. Huang, X. Tong, N. Yang, Size effect of Rhodium nanoparticles supported on carbon black on the performance of hydrogen evolution reaction, *Carbon* 194 (2022) 303–309.
- [55] J. Wang, J. Tu, H. Lei, H. Zhu, The effect of graphitization degree of carbonaceous material on the electrochemical performance for aluminum-ion batteries, *RSC Adv.* 9 (2019) 38990–38997.
- [56] G. Yang, H. Han, T. Li, C. Du, Synthesis of nitrogen-doped porous graphitic carbons using nano-CaCO<sub>3</sub> as template, graphitization catalyst, and activating agent, *Carbon* 50 (2012) 3753–3765.
- [57] Z. Chen, Y. Gu, L. Hu, W. Xiao, X. Mao, H. Zhu, D. Wang, Synthesis of nanostructured graphite: Via molten salt reduction of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> at a relatively low temperature, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 20603–20607.
- [58] F. Mori, M. Kubouchi, Y. Arao, Effect of graphite structures on the productivity and quality of few-layer graphene in liquid-phase exfoliation, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 12807–12815.
- [59] E. Sutter, P. Sutter, Y. Zhu, Assembly and interaction of Au/C core-shell nanostructures: In situ observation in the transmission electron microscope, *Nano Lett.* 5 (2005) 2092–2096.
- [60] C.S. De Matos, C.M. Ghimbeu, J. Brendlé, L. Limousy, V.R.L. Constantino, Thermal decomposition of a layered double hydroxide as a bottom up approach for the synthesis of metallic nanoparticles embedded in carbon structures, *New J. Chem.* 44 (2020) 16721–16732.
- [61] L. Liu, P. Concepción, A. Corma, Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon, *J. Catal.* 340 (2016) 1–9.
- [62] L. Liu, F. Gao, P. Concepción, A. Corma, A new strategy to transform mono and bimetallic non-noble metal nanoparticles into highly active and chemoselective hydrogenation catalysts, *J. Catal.* 350 (2017) 218–225.
- [63] H. Jeong, O. Kwon, B.S. Kim, J. Bae, S. Shin, H.E. Kim, J. Kim, H. Lee, Highly durable metal ensemble catalysts with full

## Capítulo 4

- dispersion for automotive applications beyond single-atom catalysts, *Nat. Catal.* 3 (2020) 368–375.
- [64] H. Sakagami, S. Ogata, N. Takahashi, T. Matsuda, Effects of rhodium dispersion on catalytic behavior of Rh/active-carbon catalysts for H/D exchange reaction between and CH<sub>4</sub> and D<sub>2</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1930–1934.
- [65] M.F. Koenig, J.T. Grant, Signal-to-Noise Measurements in X-ray Photoelectron Spectroscopy?, 7 (1985) 217–222.
- [66] J. Ma, M. Wang, G. Lei, G. Zhang, F. Zhang, W. Peng, X. Fan, Y. Li, Polyaniline Derived N-Doped Carbon-Coated Cobalt Phosphide Nanoparticles Deposited on N-Doped Graphene as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction, *Small.* 14 (2018) 1–9.
- [67] A.A. Hummer, A. Rompel, X-ray absorption spectroscopy: A tool to investigate the local structure of metal-based anticancer compounds in vivo, 1st ed., Elsevier Inc., 2013.
- [68] C. Song, A. Yang, O. Sakata, L.S.R. Kumara, S. Hiroi, Y.T. Cui, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Size effects on rhodium nanoparticles related to hydrogen-storage capability, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 15183–15191.
- [69] B. Zhang, D.S. Su, Probing the Metal-Support Interaction in Carbon-Supported Catalysts by using Electron Microscopy, *ChemCatChem.* 7 (2015) 3639–3645.
- [70] M. Urbonavicius, S. Varnagiris, L. Pranevicius, D. Milcius, Production of gamma alumina using plasma-treated aluminum and water reaction byproducts, *Materials (Basel).* 13 (2020) 1–12.
- [71] M. Bououdina, S. Azzaza, R. Ghomri, M.N. Shaikh, J.H. Dai, Y. Song, W. Song, W. Cai, M. Ghers, Structural and magnetic properties and DFT analysis of ZnO:(Al,Er) nanoparticles, *RSC Adv.* 7 (2017) 32931–32941.
- [72] S. Xie, D. Kim, K. Ye, L. Tetard, F. Liu, Regulating local coordination environment of rhodium single atoms in Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition, *J. Rare Earths.* 41 (2023) 941–951.

**Capítulo 5.**  
**Electrodo basado en Rh<sub>2</sub>P para la reacción de  
evolución del hidrógeno**





# Índice

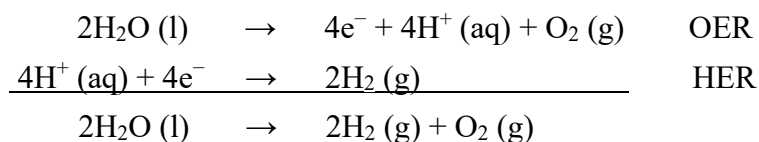
5.1.	Introducción .....	131
5.2.	Objetivos .....	134
5.3.	Resultados y discusión .....	135
5.3.1.	Caracterización estructural de Rh <sub>2</sub> P-1@C dispersado sobre Nafion .....	135
5.3.2.	Medidas electroquímicas del catalizador Rh <sub>2</sub> P-1@C ...	137
5.3.3.	Estabilidad del catalizador Rh <sub>2</sub> P-1@C.....	147
5.3.4.	Efecto de la introducción de fósforo: comparación de los catalizadores Rh <sub>2</sub> P-1@C y Rh@C .....	150
5.3.5.	Efecto del método de síntesis del electrocatalizador basado en fosforo de rodio: comparación de los catalizadores Rh <sub>2</sub> P-1@C y Rh <sub>2</sub> P-2@C.....	151
5.3.6.	Investigación computacional.....	155
5.3.6.1.	Consideraciones previas .....	155
5.3.6.2.	Simulación atomística del HER en Rh <sub>2</sub> P (100).....	157
5.3.6.3.	Disociación del agua en Rh <sub>2</sub> P (100).....	161
5.3.6.4.	Mecanismo de Volmer-Heyrovsky .....	163
5.3.6.5.	Mecanismo de Volmer-Tafel .....	164
5.4.	Conclusiones .....	167
5.5.	Referencias .....	168



## 5.1. Introducción

El desarrollo de vectores energéticos renovables, limpios y respetuosos con el medio ambiente es imprescindible para garantizar un futuro sostenible capaz de hacer frente al aumento del consumo de energía y la contaminación. En los últimos años, el hidrógeno ha recibido mucha atención debido a su alta densidad energética y a las nulas emisiones durante su uso. El hidrógeno, además, puede generarse electroquímicamente a partir de la electrolisis del agua impulsada por fuentes de energía renovables [1,2]. De hecho, la disociación electroquímica del agua para producir hidrógeno y oxígeno es uno de los procesos más valorados con multitud de aplicaciones asociadas al almacenamiento y a la obtención de energía sin emisiones de carbono [1,3,4].

La electrolisis del agua (**Figura 5.1**) se puede dividir en dos semirreacciones: la reacción catódica de evolución de hidrógeno (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*) y la reacción anódica de evolución de oxígeno (OER, *Oxygen Evolution Reaction*) [3,4].

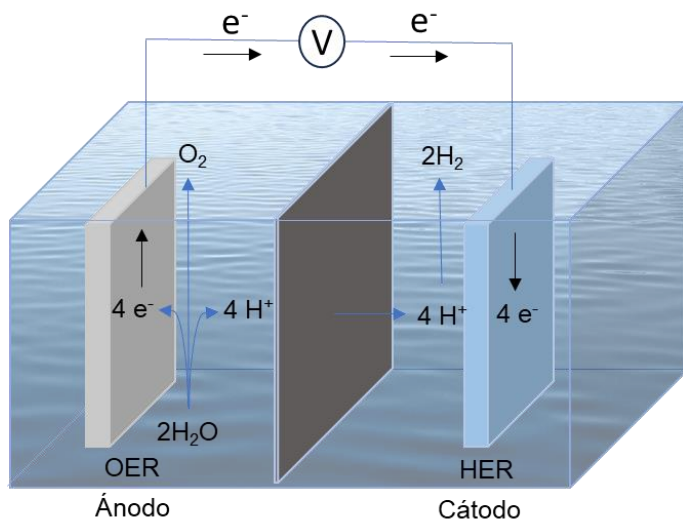


**Figura 5.1.** Electrolisis del agua y semirreacciones para HER y OER.

La **Figura 5.2** ejemplifica el esquema general de la división del agua en una celda típica de electrolisis, en la cual el agua se oxida primero a oxígeno molecular en el ánodo (OER). Los protones resultantes de la reacción de oxidación del agua se transfieren al compartimento del cátodo a través de una membrana y los electrones generados se desplazan a través un circuito externo. Finalmente, los protones se combinan con electrones en el cátodo y generan  $\text{H}_2$  (HER). Tanto HER como OER son cruciales para la eficiencia total de la electrolisis del agua. En condiciones estándar, el cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para la reacción de electrolisis

## Capítulo 5

del agua es de  $237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , lo que corresponde a un voltaje de celda de  $1,23 \text{ V}$ . Sin embargo, en la práctica, la división del agua requiere un voltaje mayor a  $1,23 \text{ V}$  debido a algunas barreras cinéticas que ocurren en ambos semirreacciones, OER y HER. Este potencial de equilibrio termodinámico se puede superar decorando la superficie del electrodo con algunos materiales catalíticos activos [5].



**Figura 5.2.** Esquema general de la electrolisis del agua.

Actualmente, el medio óptimo para los catalizadores activos en HER son disoluciones ácidas fuertes, sin embargo en muchas ocasiones, estas condiciones comprometen la integridad del electrocatalizador [6]. Por lo tanto, desde un punto de vista práctico, el mayor desafío en el diseño de electrolizadores es el desarrollo de catalizadores HER universales de pH, ya que la producción de oxígeno en la electrolisis del agua, que es el paso limitante, se favorece termodinámicamente y cinéticamente en medios alcalinos [7–9]. Por otro lado, la electrolisis del agua a pH neutro conduce a rendimientos deficientes, sin embargo, tiene los beneficios de ser segura, de bajo coste y estar libre de corrosión [10,11].

Los fosfuros de metales de transición (TMP, del inglés *Transition Metal Phosphides*) han surgido como catalizadores prometedores en una amplia variedad de reacciones, como la hidrodesulfuración (HDS), la reacción de

evolución de hidrógeno (HER) y las baterías de iones de litio o de iones de sodio, entre otras [5,7,12–15]. La introducción de átomos de P relativamente electronegativos modula la estructura electrónica del metal a la vez que pueden ejercer como aceptores de protones reduciendo la energía del enlace H [16]. Entre los diversos electrocatalizadores para HER basados en TMP, las nanopartículas (NP) de fosfuro de rodio coloidal ( $\text{Rh}_2\text{P}$ ) con una alta carga de Rh (~15 % en peso) han mostrado una actividad catalítica excelente para HER en un amplio rango de pH [17,18]. La notable actividad electrocatalítica de estas NPs de  $\text{Rh}_2\text{P}$  se ha atribuido a la introducción de átomos de fósforo [19].

En ese sentido, Xin et al. han sintetizado NPs de  $\text{Rh}_2\text{P}$  con defectos de P con una carga de Rh del 20 % en peso que mostró una elevada actividad electrocatalítica para HER en medios ácidos y alcalinos [20]. Chi *et al.* emplearon NPs de  $\text{Rh}_2\text{P}$  sobre delgadas nanocapas de carbono codopadas con N y P (>25% en peso de carga de Rh) que presentan una buena actividad catalítica con un tamaño de partícula de alrededor de 90 nm [21]. Otros autores informaron de la síntesis de NPs de  $\text{Rh}_2\text{P}$  de menor tamaño (2 - 35 nm) que mostraban un alto rendimiento electrocatalítico para HER en medios ácidos, neutros y alcalinos [18,22–25]. Esta actividad se puede atribuir a un aumento en el número de centros electroactivos Rh [26]. Sin embargo, las cargas de rodio relativamente altas (>10% en peso) de estas NPs implican limitaciones significativas en la práctica debido a la escasez y el alto precio de este metal noble. Para superar esta limitación, algunos grupos han informado de NPs de  $\text{Rh}_2\text{P}$  con un rango de tamaños menor (5-10 nm) y cargas de rodio más bajas: Liu *et al.* con un 6,9% en peso, Wang *et al.* con 2,7% y Qin *et al.* con 0,4%, con actividades HER electrocatalíticas eficientes en un amplio rango de pH [19,27,28].

Por otro lado, reducir el tamaño de las nanopartículas del catalizador a unos pocos nanómetros constituye una estrategia atractiva para maximizar la eficiencia electrocatalítica, debido tanto a la disminución significativa en el uso de metales nobles como al aumento en el número de sitios activos. Sin embargo, la síntesis controlada de centros  $\text{Rh}_2\text{P}$  activos,

## *Capítulo 5*

estables y pequeños es un desafío fundamental debido a la tendencia natural de los átomos metálicos a aglomerarse (proceso de sinterización).

### **5.2. Objetivos**

En el capítulo anterior, se mostraba una síntesis sencilla y efectiva de NPs de Rh<sub>2</sub>P soportadas recubiertas por parches de carbono grafitico. Los objetivos del presente capítulo son los siguientes:

- Demostrar que los materiales de Rh descritos en el Capítulo 4 son eficaces como electrocatalizadores en la reacción de evolución del hidrógeno en medio ácido, alcalino y neutro.
- Estudiar de forma experimental el efecto del P en la actividad y la estabilidad de los catalizadores.
- Comparar la actividad electrocatalítica de las NPs de Rh<sub>2</sub>P sintetizadas a través de los dos métodos empleados.
- Demostrar mediante cálculos DFT el papel fundamental que tienen las capas de carbono en cuanto a la actividad de los centros Rh<sub>2</sub>P.

### 5.3. Resultados y discusión

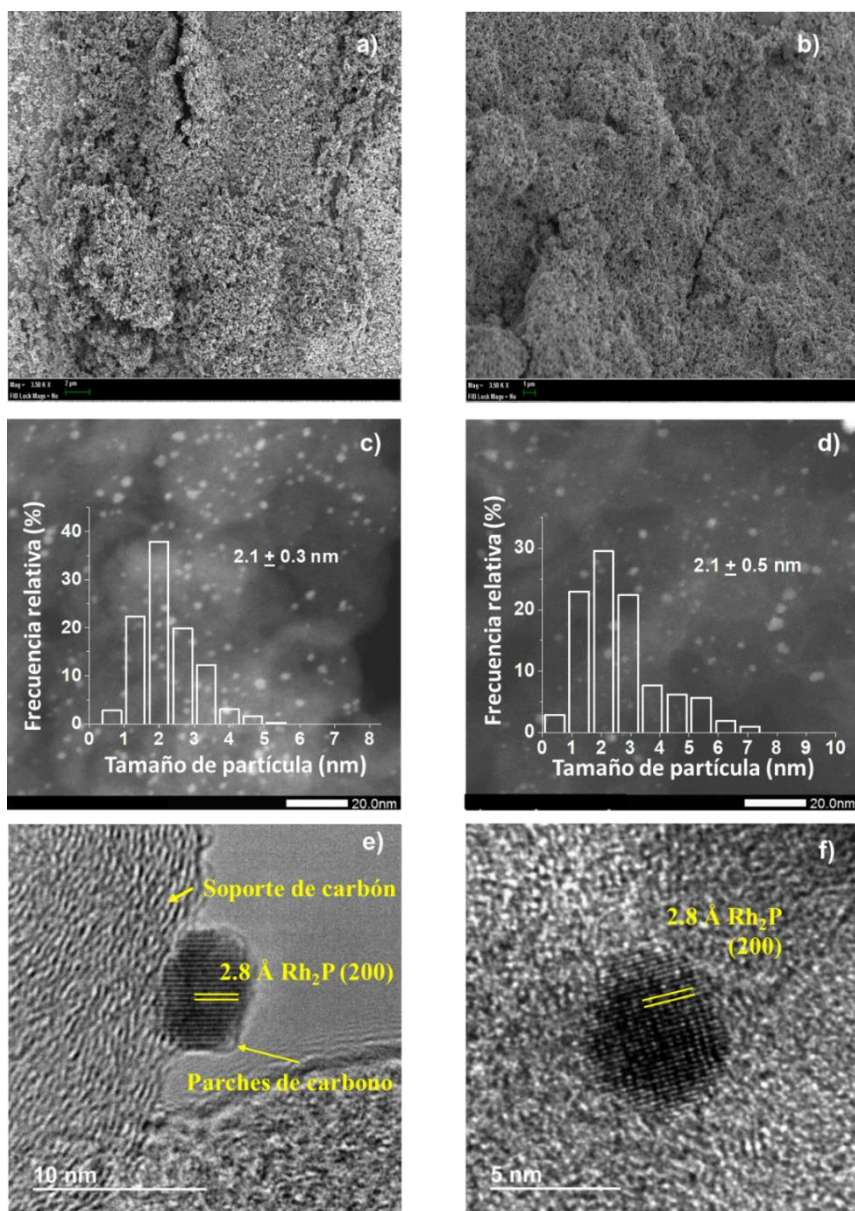
#### 5.3.1. Caracterización estructural de Rh<sub>2</sub>P-1@C dispersado sobre Nafion

El material Rh<sub>2</sub>P-1@C se caracterizó utilizando diversas técnicas (Capítulo 4), entre las que se encuentra la microscopía electrónica. Tras la dispersión en Nafion, el material compuesto Rh<sub>2</sub>P-1@C/Nafion también se caracterizó para descartar la posibilidad de cambios estructurales o morfológicos durante la preparación del electrodo.

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) para caracterizar la superficie de las muestras antes y después de la formación del electrodo (**Figuras 5.3a y 5.3b**). Las imágenes HAADF-STEM de 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C y Rh<sub>2</sub>P-1@C/Nafion revelaron NPs altamente dispersas con un diámetro promedio de 2,1 nm en ambos casos (**Figuras 5.3c y 5.3d**) [29], lo que indica que el tamaño de las NP de Rh<sub>2</sub>P permanece intacto después de su dispersión en Nafion.

También se obtuvieron imágenes de HRTEM del compuesto para verificar la preservación de su cristalinidad (**Figuras 5.3e y 5.3f**). Las medidas de red proporcionaron las siguientes distancias: 2,8, 2,0 y 1,7 Å para los planos (200), (220) y (311) de las NPs de Rh<sub>2</sub>P, respectivamente. En la **Figura 5.3e** se pueden distinguir parches de carbono alrededor de la nanopartícula de Rh<sub>2</sub>P, cuyo efecto se discutirá más adelante.

## Capítulo 5



**Figura 5.3.** Imágenes SEM de: a) Rh<sub>2</sub>P-1@C y b) Rh<sub>2</sub>P-1@C/Nafion. Imágenes HAADF-STEM e histogramas de: c) Rh<sub>2</sub>P-1@C y d) Rh<sub>2</sub>P-1@C/Nafion. Imágenes HRTEM de: e) Rh<sub>2</sub>P-1@C y f) Rh<sub>2</sub>P-1@C/Nafion.



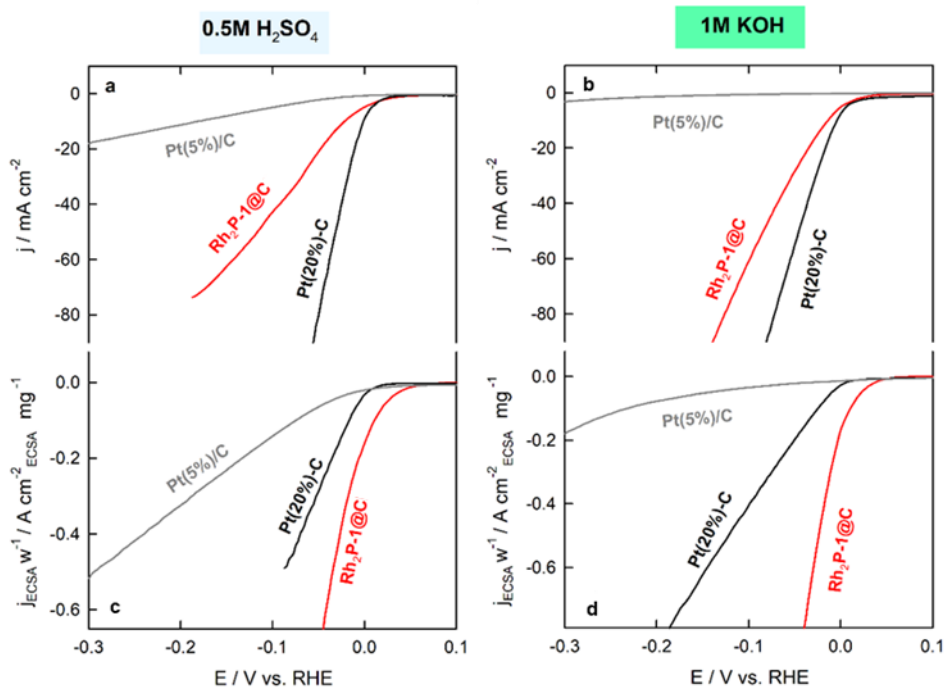
### 5.3.2. Medidas electroquímicas del catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C

La actividad electrocatalítica de Rh<sub>2</sub>P-1@C para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) a diferentes pH se examinó mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV, *Linear Sweep Voltammetry*), que muestra la respuesta de la densidad de corriente al potencial aplicado. Para estudiar la capacidad del Rh<sub>2</sub>P-1@C/Nafion como electrocatalizador, también se midieron las curvas de polarización del electrocatalizador de referencia de HER Pt/C a dos cargas de metal diferentes, al 5% y al 20% en peso.

En la **Figura 5.4** se muestran las curvas de polarización de Rh<sub>2</sub>P-1@C y los catalizadores de platino sin normalizar, observándose que tanto en medio ácido (**Figura 5.4a**) como en medio básico (**Figura 5.4b**) la densidad de corriente generada para un mismo potencial es mayor para el catalizador Pt/C al 20%.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que el catalizador de rodio presenta una carga metálica considerablemente menor que la del platino (0,58% en peso de Rh frente al 20% de platino), por lo que se ha normalizado la densidad de corriente con la ECSA y la carga de metal para cada uno de los materiales estudiados.

Comparando la cantidad de carga que fluye a través de cada electrodo en igualdad de condiciones (**Figuras 5.4c** y **5.4d**) el Rh<sub>2</sub>P-1@C supera la actividad de ambos materiales de platino.

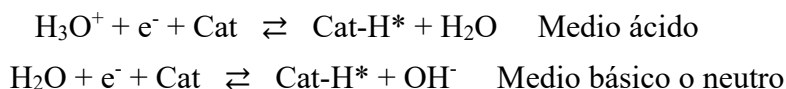


**Figura 5.4.** Curvas de polarización para HER sin normalizar en medio ácido (a) y en medio básico (b) y normalizadas (en relación con la ECSA y la carga de metal) en medio ácido (c) y en medio básico (d) registradas para el electrocatalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C a 5 mV s<sup>-1</sup> y 1500 rpm.

Por otro lado, la corriente de reducción electrocatalítica de Rh<sub>2</sub>P-1@C comienza a un valor de potencial más positivo que el de la reversibilidad termodinámica H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>. Esto es consistente con la superposición de la adsorción de hidrógeno y los procesos electrocatalíticos de HER y puede llevar a una subestimación del potencial de inicio de HER electrocatalítico. Por este motivo, el potencial de inicio se ha definido como el potencial a una densidad de corriente de -5 mA cm<sup>-2</sup> [30]. Los bajos potenciales de inicio de HER obtenidos para Rh<sub>2</sub>P-1@C, -1,5 y -1 mV frente a RHE en medios ácidos y alcalinos, respectivamente, indican claramente una extensión de la reacción de HER termodinámicamente favorecida, lo cual coincide con una energía libre de Gibbs de adsorción de hidrógeno casi nula para Rh<sub>2</sub>P [17]. Esta energía libre de Gibbs de adsorción de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) está fuertemente relacionada con la actividad catalítica intrínseca

de los catalizadores para el HER [5]. Según el principio de Sabatier, la interacción entre el catalizador y los intermedios de reacción debe ser moderada, lo que significa que si la interacción es muy débil, la reacción se ralentizará por la incapacidad del catalizador para activar los intermedios, mientras que si la interacción es demasiado fuerte la reacción se detendrá por bloqueo de los centros activos [2,5,31]. La energía libre de Gibbs de adsorción de H ( $\Delta G_{H^*}$ ) es uno de los parámetros más ampliamente utilizados para describir la actividad de los catalizadores empleados en HER, siendo su valor ideal cercano a cero para los catalizadores más activos. Al representar la densidad de corriente experimental en función de la  $\Delta G_{H^*}$  calculada por DFT para diferentes metales se obtienen los denominados “gráficos tipo volcán” [32]. En ellos, a  $\Delta G_{H^*} = 0$  aparece el pico de mayor densidad de corriente correspondiente con los metales Pt, Rh, Ir y Re. Cuando  $\Delta G_{H^*} > 0$ , la adsorción relativamente débil del hidrógeno lleva a un incremento exponencial de  $j$  al disminuir  $\Delta G_{H^*}$ ; mientras que la adsorción fuerte del hidrógeno cuando  $\Delta G_{H^*} < 0$  hace que la densidad electrónica  $j$  decrezca exponencialmente al disminuir  $\Delta G_{H^*}$  [2].

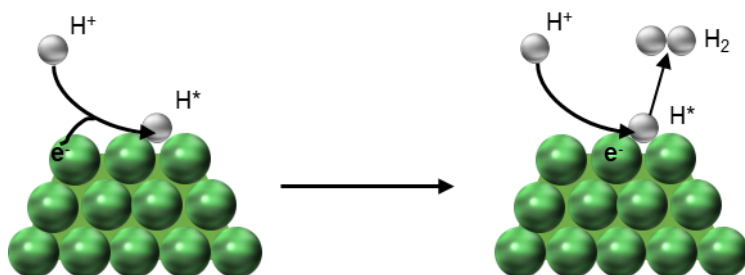
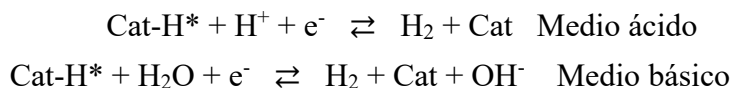
El HER es una reacción de transferencia de dos electrones que tiene lugar en la superficie del electrodo a través de dos etapas [33]. La primera etapa consiste en la descarga de protones para formar un intermediario de hidrógeno adsorbido (Cat-H\*), acoplándose el protón junto con un electrón en la superficie activa del electrodo, lo cual se conoce como reacción de Volmer o de descarga (**Figura 5.5**). En disoluciones ácidas, la fuente de protones es el catión hidronio, mientras que, en el caso de electrolitos alcalinos o neutros, la fuente de protones es la molécula de agua [34].



**Figura 5.5.** Esquema de la etapa de Volmer o de descarga en medio ácido y en medio básico o neutro.

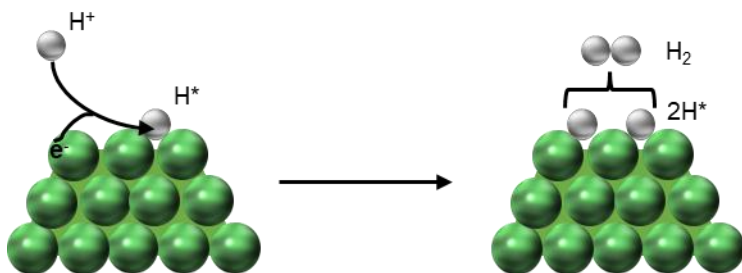
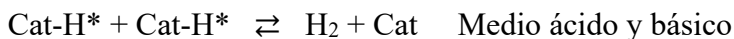
## Capítulo 5

En la segunda etapa, la formación de  $H_2$  en electrolitos tanto ácidos como básicos puede ocurrir a través de dos mecanismos de reacción diferentes, dependiendo de la cobertura del hidrógeno adsorbido ( $H_{ads}$ ) en la superficie del electrodo [17]. Si la cobertura superficial de  $H_{ads}$  es baja, un  $H_{ads}$  se unirá con un  $H^+$  y un electrón simultáneamente para formar una molécula de  $H_2$ , conocida como reacción de Volmer-Heyrovsky o del átomo-ion (**Figura 5.6**) [18,34].



**Figura 5.6.** Esquema de la reacción de evolución del hidrógeno según el mecanismo de Volmer-Heyrovsky.

En el caso de una cobertura superficial alta de  $H_{ads}$ , dos  $H_{ads}$  adyacentes en la superficie del electrodo se recombinarán entre sí para generar  $H_2$  molecular, conocido como reacción de Volmer-Tafel o reacción de combinación (**Figura 5.7**) [34,35].



**Figura 5.7.** Esquema de la reacción de evolución del hidrógeno según el mecanismo de Volmer-Tafel.

La cinética de reacción para el proceso se obtuvo a partir de las pendientes de Tafel (TS, *Tafel Slopes*) de sobrepotencial estándar  $\eta$  (definido como  $\eta = |E - E_0|$ ) representadas frente a  $\log(j)$ . La pendiente de Tafel indica la diferencia de potencial necesaria para aumentar o disminuir la densidad de corriente en 10 veces, lo que según el formalismo cinético de Butler-Volmer permite determinar el mecanismo de la reacción HER y el paso determinante de la velocidad para tres casos diferentes [2,5,35,36]:

i) Si la reacción de descarga o de Volmer es rápida y las moléculas de  $H_2$  se desorben mediante una reacción de combinación Tafel que determina la velocidad, se debería observar una pendiente de Tafel de  $29 \text{ mV dec}^{-1}$  (a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) según la ecuación (Ec. 5.1):

$$b = \frac{2,3RT}{2F} = 0,029 \text{ Vdec}^{-1} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

ii) Si la reacción de Volmer es rápida y las moléculas de  $H_2$  se producen mediante una reacción de Heyrovsky determinante de la velocidad, la pendiente de Tafel a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  debería ser de  $38 \text{ mV dec}^{-1}$  según la ecuación (Ec. 5.2):

$$b = \frac{4,6RT}{3F} = 0,038 \text{ Vdec}^{-1} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

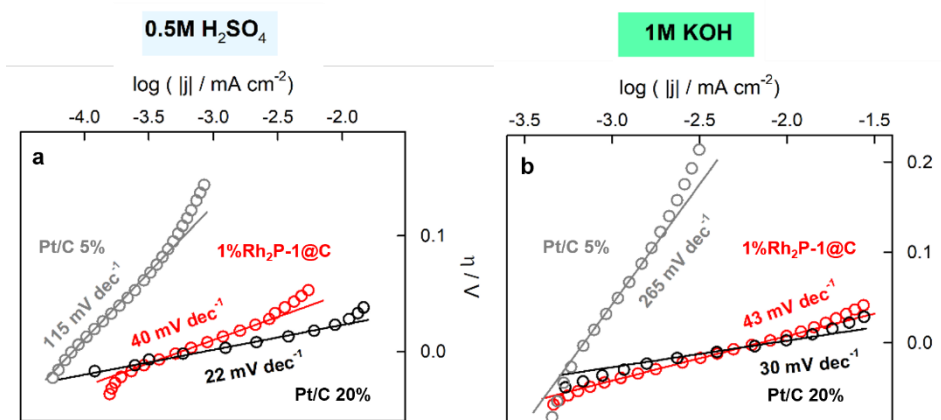
iii) Si la descarga de protones es lenta, tanto si el  $H_2$  se produce mediante una reacción Heyrovsky o Volmer, la pendiente de Tafel debería ser de  $116 \text{ mV/dec}^{-1}$  según (Ec. 5.3):

$$b = \frac{4,6RT}{F} = 0,116 \text{ Vdec}^{-1} \quad (\text{Ec. 5.3})$$

En la representación de las pendientes de Tafel de la **Figura 5.8** destaca que el catalizador  $Rh_2P-1@C$ , independientemente del electrolito utilizado, muestra pendientes similares a las de  $Pt/C$  con mayor carga metálica (20% en peso), pero significativamente más bajas que las de los catalizadores de  $Pt/C$  al 5% en peso. Estas diferencias tan evidentes han permitido determinar para cada caso el mecanismo del HER a partir de las pendientes de Tafel obtenidas [36]. El mecanismo predominante de HER

## Capítulo 5

para el electrocatalizador Pt/C con un 5% en peso, con pendientes de Tafel de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$  o más, es consistente con una reacción de descarga lenta, siendo la reacción de Volmer el paso limitante de la velocidad (RDS, del inglés *Rate Determining Step*). Por otro lado, el mecanismo predominante del HER para el electrocatalizador Pt/C al 20% con pendientes de Tafel cercanas a  $30 \text{ mV dec}^{-1}$  coincide con una vía Volmer-Tafel, siendo el paso de Tafel de desorción química el RDS. Es importante destacar que el electrodo modificado con una carga de Rh ultra baja muestra pendientes de Tafel de alrededor de  $40 \text{ mV dec}^{-1}$ , lo que encaja con una vía Volmer-Heyrovsky. En este caso, el paso de desorción electroquímica con generación de hidrógeno molecular es el RDS [37].



**Figura 5.8.** Gráficos de las pendientes de Tafel correspondientes a las curvas de polarización sin procesar en medio ácido (a) y en medio básico (b). Pt/C al 5% en gris, Pt/C al 20% en negro y 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C en rojo.

Por otro lado, tanto el catalizador de Rh como el de Pt muestran pendientes de Tafel más altas en medios alcalinos, aunque en el caso del Rh este efecto es menos marcado. Este incremento es consistente con pasos intermedios adicionales que implican la disociación del agua para formar protones en medios alcalinos. De hecho, una de las diferencias entre los mecanismos alcalinos y ácidos radica en la fuente de protones, es decir, H<sub>2</sub>O o H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, respectivamente [38]. Los estudios teóricos muestran que las tendencias en medio ácido se basan en la adsorción del hidrógeno en los centros

activos mientras que en medio alcalino, la actividad depende de un balance entre varios factores, ya que además de la fuerza del enlace M-H y de la energía requerida para disociar las moléculas de agua, el envenenamiento por adsorción de hidroxilos sobre los centros activos puede afectar a la actividad [31,39,40].

El equilibrio termodinámico al que tiene lugar una reacción electroquímica viene dado por el potencial, sin embargo, en la práctica, el HER rara vez se inicia en su potencial de equilibrio. Esto se debe a que la mayoría de los procesos electroquímicos deben superar cierta energía de activación para avanzar, determinada en gran medida por la naturaleza de la interfaz en la que ocurren las reacciones. En consecuencia, las reacciones electroquímicas suelen requerir energía adicional a la dictada por la termodinámica. El HER no comienza hasta que se aplica un potencial suficientemente catódico con sobrepotenciales de reacción (definidos como la diferencia entre el potencial de equilibrio y el potencial aplicado). Teniendo esto en cuenta, el potencial para impulsar el HER se puede expresar como:

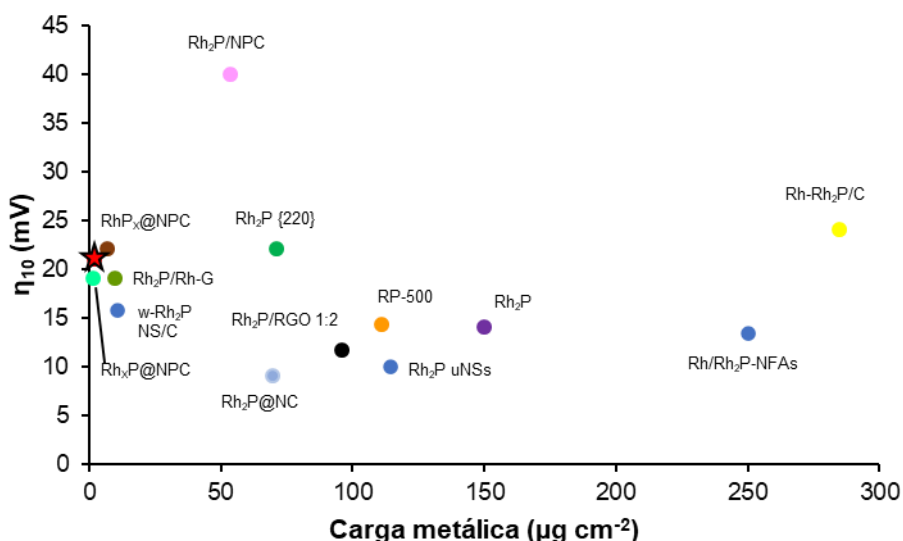
$$E_i = E_{HER} + iR + \eta \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Donde  $iR$  es la caída de potencial óhmico causada por el flujo de corriente en electrolitos iónicos y  $\eta$  es el sobrepotencial de reacción. El sobrepotencial es uno de los parámetros más importantes para evaluar el rendimiento electroquímico de un electrodo. Cuanto menor sea el sobrepotencial, mayor será la eficiencia energética. En general, los electrocatalizadores HER deben ser capaces de catalizar la reacción con un sobrepotencial de 100 mV o menos [37]. El catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C muestra sobrepotenciales de 14 y 21 mV a una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup> en medio básico y ácido respectivamente.

En trabajos anteriores se han estudiado electrocatalizadores basados en Rh<sub>2</sub>P con actividades comparables a las aquí presentadas. Sin embargo, en la mayoría de los casos sus cargas de metal eran considerablemente superiores [18,20]. Una comparación del sobrepotencial  $\eta_{10}$  (a una

## Capítulo 5

densidad de corriente de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ) medido en el HER con electrocatalizadores basados en electrodos modificados con Rh o  $\text{Rh}_2\text{P}$  revela un buen rendimiento electrocatalítico de  $\text{Rh}_2\text{P}-1@\text{C}$  tanto en medio ácido como en medio básico (**Figuras 5.9 y 5.10**). En medio ácido existen varios catalizadores descritos que presentan sobrepotenciales menores que el del material  $\text{Rh}_2\text{P}-1@\text{C}$ , sin embargo, a una carga metálica tan baja como la aquí utilizada ( $2,0\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) únicamente es superado por el material  $\text{Rh}_x\text{P}/\text{NPC}$  con un contenido en Rh de  $1,7\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$  y un sobrepotencial de  $19\ \text{mV}$  [28].

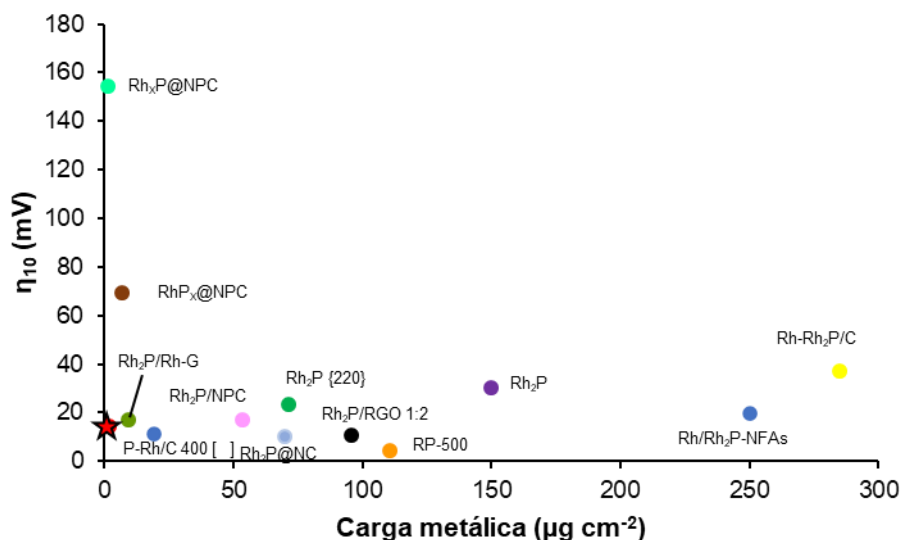


**Figura 5.9.** Gráfico comparativo de los sobrepotenciales ( $\eta_{10}$ , mV) obtenidos en medio ácido para otros electrocatalizadores basados en fosfuros de rodio frente a la carga metálica [4,12,28,41–44,13,17–19,21–23,27]. El catalizador  $\text{Rh}_2\text{P}-1@\text{C}$  estudiado en este capítulo aparece señalado con una estrella roja.

En medios alcalinos, el catalizador  $\text{Rh}_2\text{P}-1@\text{C}$  es el que presenta uno de los sobrepotenciales más bajos ( $14\ \text{mV}$ ) a un contenido de rodio menor, seguido de cerca por el catalizador  $\text{Rh}_2\text{P}/\text{Rh}-\text{G}$  con un sobrepotencial de  $17\ \text{mV}$  con una carga metálica de  $9,7\ \mu\text{gRh}\cdot\text{cm}^2$  y solamente superado en términos de sobrepotencial, pero no de carga metálica, por otros tres catalizadores:  $\text{P}-\text{Rh}/\text{C}$  400,  $\text{Rh}_2\text{P}/\text{NC}$  y  $\text{RP}-500$  con sobrepotenciales de



11 mV, 10 mV y 4,3 mV y cargas metálicas de  $19,2 \mu\text{gRh}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $70,0 \mu\text{gRh}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $111 \mu\text{gRh}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivamente [4,24,26,27]. Estos resultados muestran que el material aquí presentado es capaz de proporcionar una actividad catalítica similar con la mitad del contenido en Rh, 35 y 55 veces menos.

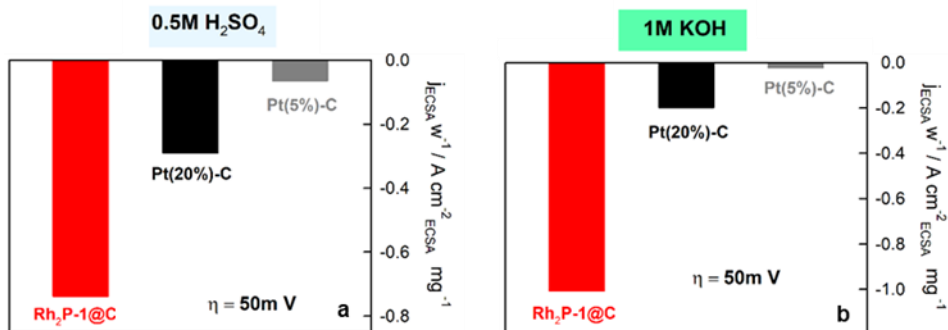


**Figura 5.10.** Gráfico comparativo de los sobrepotenciales ( $\eta_{10}$  mV) obtenidos en medio básico para otros electrocatalizadores basados en fosfuros de rodio frente a la carga metálica [4,12,28,41,42,44,45,17–19,21–23,26,27]. El catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C estudiado en este capítulo aparece señalado con una estrella roja.

La actividad específica de la masa se refiere a la actividad electrocatalítica de un material normalizada por su masa y sirve para medir la eficiencia de los catalizadores en la producción de hidrógeno. Para evaluar la actividad específica de la masa de los diferentes electrocatalizadores, las curvas voltamperométricas se normalizaron por el área superficial electroquímicamente activa (ECSA, Capítulo 3, apartado 3.2.3.1) y la masa de metal (**Figuras 5.11a** y **5.11b**). A un sobrepotencial de 50 mV, la actividad específica de la masa del Rh<sub>2</sub>P-1@C es aproximadamente 2,5 y 12 veces mayor que la de Pt/C con cargas de metal del 20% y del 5% en peso, respectivamente, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (**Figura 5.11a**), y aproximadamente 5 y 46 veces mayor en KOH 1M (**Figura 5.11b**). A

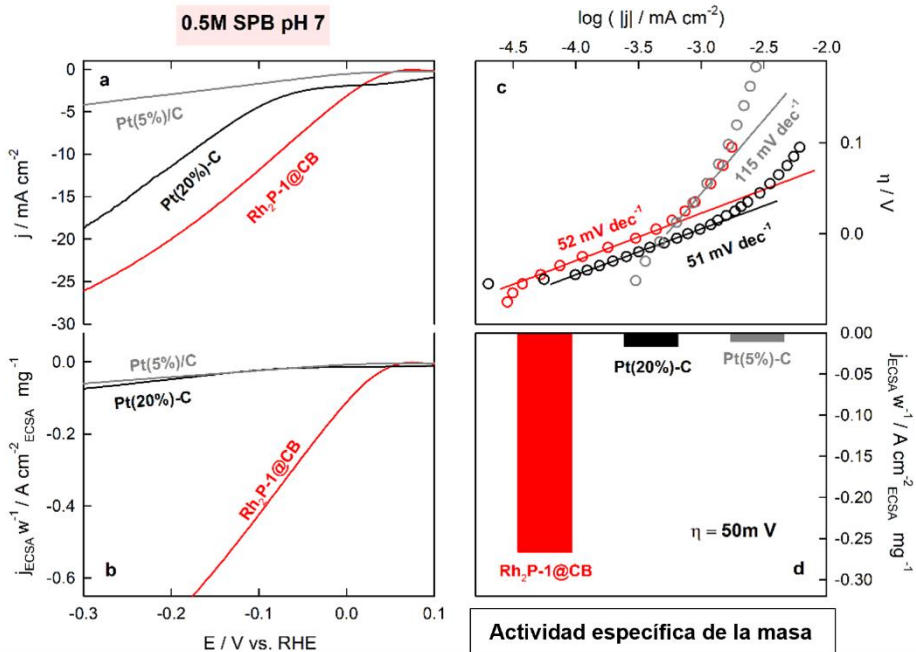
## Capítulo 5

partir de los resultados mostrados en la **Figura 5.11**, se puede observar que la actividad de Rh<sub>2</sub>P-1@C en HER aumenta desde medios ácidos hasta alcalinos, a diferencia de la tendencia observada con el catalizador de referencia Pt/C.



**Figura 5.11.** Comparación de las actividades específicas de la masa de los electrocatalizadores indicados en medio ácido (a) y alcalino (b).

Aunque el mejor rendimiento se logra en medio alcalino, el catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C también muestra una actividad electrocatalítica excelente para HER a pH neutro (**Figura 5.12**), con un potencial de inicio de -24 mV vs. RHE a 5 mA cm<sup>-2</sup> y una pendiente de Tafel de 52 mV dec<sup>-1</sup>. En base a estos resultados, Rh<sub>2</sub>P-1@C puede considerarse un electrocatalizador prometedor para el HER aplicable en todo el rango de pH con solo un 0,58% en peso de carga de rodio (2  $\mu$ gRh/cm<sup>-2</sup> en el electrodo).



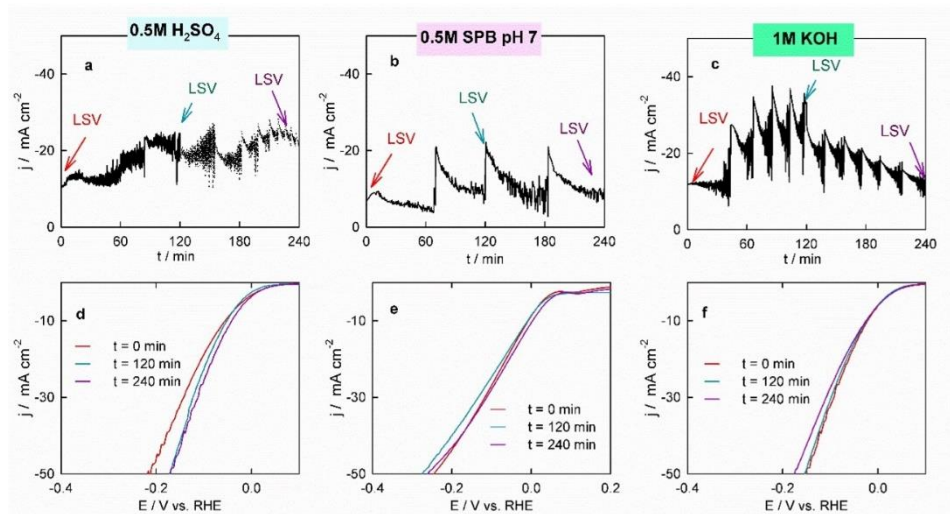
**Figura 5.12.** (a) Curvas de polarización HER sin normalizar y (b) normalizadas con respecto a la ECSA y a la carga metálica para un electrodo de disco de grafito pirrolítico en rotación modificado con Rh<sub>2</sub>P-1@C, registradas en una solución acuosa de SPB 0,5 M a 25 °C, 5 mV/s y 1500 rpm. (c) Los correspondientes gráficos Tafel de las curvas de polarización sin normalizar. (d) Comparación de las actividades específicas de la masa de los electrocatalizadores indicados.

### 5.3.3. Estabilidad del catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C

La estabilidad operativa del catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C durante el HER se evaluó a pH ácido, neutro y alcalino, midiendo la corriente electrocatalítica del electrodo rotatorio a un sobrepotencial de 50 mV y una velocidad de 1500 rpm a lo largo de dos ciclos consecutivos de HER (Figura 5.13 a-c). Los cronoamperogramas se caracterizan por una variación significativa de la corriente con el tiempo atribuida a la formación y liberación continua de microburbujas de hidrógeno [46,47]. La ligera mejora en el rendimiento del HER observada al final de la prueba de estabilidad probablemente se debe a una mejora en el transporte de carga a través del electrodo durante el experimento. Además, la invariabilidad de las curvas de polarización de

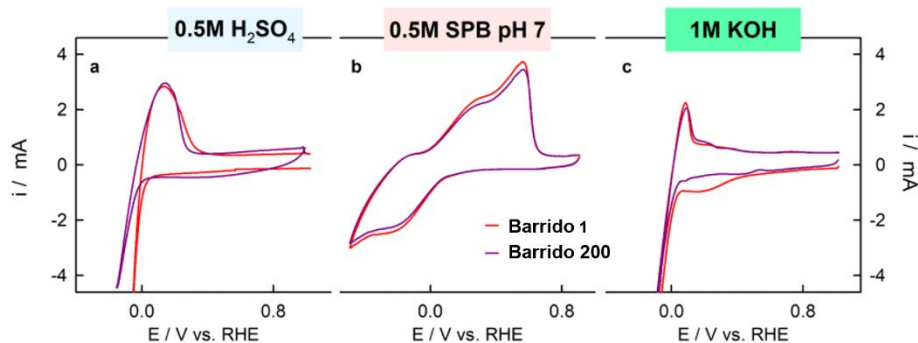
## Capítulo 5

Rh<sub>2</sub>P-1@C medidas a diferentes condiciones de pH (Figuras 5.13 d-f) demuestra la alta estabilidad electroquímica del electrocatalizador.



**Figura 5.13.** (a-c) Cronoamperogramas consecutivos a un sobrepotencial de 50 mV para el HER en un electrodo de grafito modificado con Rh<sub>2</sub>P-1@C en disolución acuosa a 25 °C. (d-f) Los correspondientes voltamperogramas de disco rotatorio se midieron a 5 mV/s y 1500 rpm en los tiempos de electrolisis indicados.

También se ha probado la estabilidad cíclica de Rh<sub>2</sub>P-1@C bajo condiciones ácidas, neutras y alcalinas (Figura 5.14), y se encontró que la respuesta voltamperométrica del nanomaterial apenas se ve afectada después de 200 ciclos en todas las condiciones, aunque de los tres casos el que experimenta una ligera disminución de la actividad es el ensayo realizado en medio ácido.

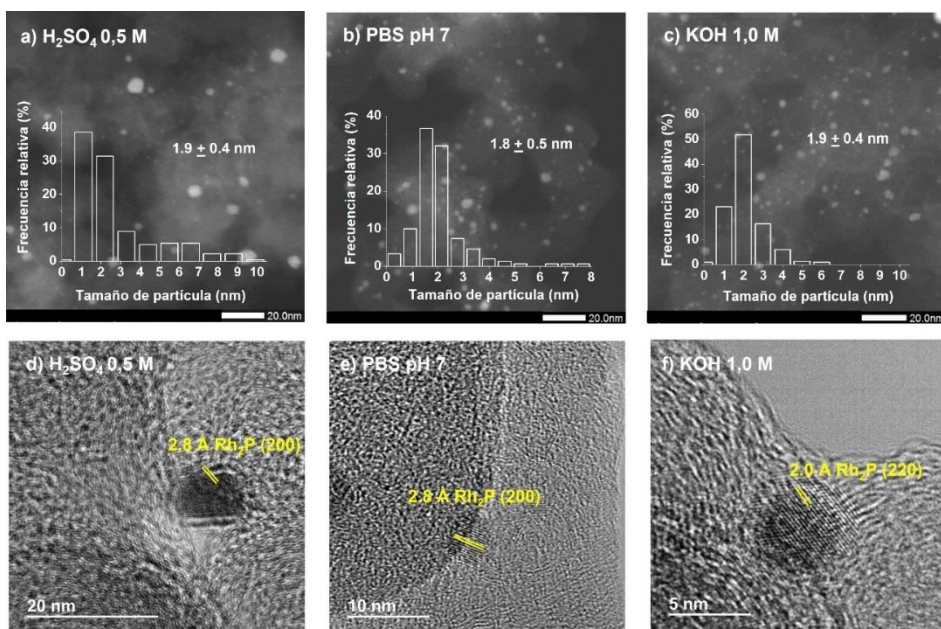


**Figura 5.14.** Voltamogramas cíclicos (primer y último barrido) a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  del ensayo de estabilidad cíclica del electrodo de grafito modificado con  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  en disoluciones acuosas de: (a)  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , (b)  $0,5 \text{ M SPB}$  y (c)  $1 \text{ M KOH}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Finalmente, la estabilidad estructural de  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  se corroboró mediante imágenes HAADF-STEM realizadas después del HER (**Figura 5.15 a-c**), donde no se observó un crecimiento significativo del tamaño medio de las nanopartículas a ningún pH aunque en medio ácido sí que se aprecia un incremento de las partículas de más de  $5 \text{ nm}$  (**Figura 5.15a**), lo que podría justificar la disminución de la actividad catalítica tras 200 barridos en medio ácido.

Las medidas de las distancias entre los planos de HRTEM de las muestras después del proceso (**Figura 5.15 d-f**) revelaron que las nanopartículas conservaron su estructura, ya que las distancias interplanares y los planos permanecieron inalterados. Estos resultados destacan la durabilidad de  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$ , que puede atribuirse a los parches de carbono que protegen las nanopartículas [48–50].

## Capítulo 5



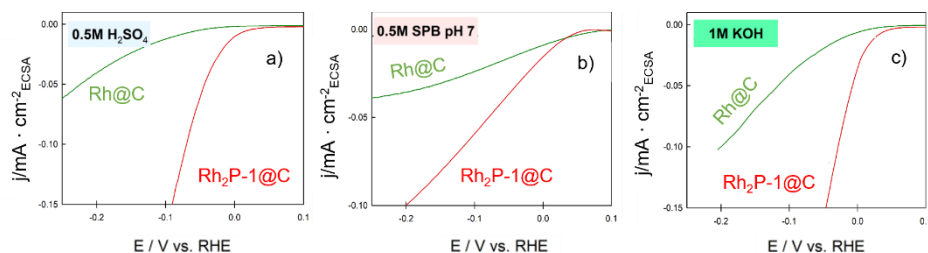
**Figura 5.15** Imágenes HAADF-STEM (a-c) y HRTEM (d-f) de Rh<sub>2</sub>P-1@C bajo las condiciones especificadas después de la electrólisis de HER.

### 5.3.4. Efecto de la introducción de fósforo: comparación de los catalizadores Rh<sub>2</sub>P-1@C y Rh@C

Para evaluar el impacto del fósforo en la actividad electrocatalítica de las nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P soportadas, se comparó su rendimiento electrocatalítico con el de las nanopartículas de Rh<sup>0</sup> sintetizadas a partir de RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O.

Las curvas de polarización medidas con electrodos recubiertos de Rh@C y Rh<sub>2</sub>P-1@C en diferentes medios de pH se muestran en la **Figura 5.16**. Los sitios activos basados en Rh<sub>2</sub>P muestran una notable actividad electrocatalítica para la HER en comparación con las nanopartículas de Rh<sup>0</sup> en todos los pH probados, con potenciales de inicio más positivos y una mayor actividad específica de la masa a sobrepotenciales mayores. La mejora de la actividad del HER mediante la inserción de P en Rh metálico se atribuye a una energía libre de Gibbs cercana a cero para la adsorción de hidrógeno [18,19]. Como se explicó en la discusión de XPS (Capítulo

4, sección 4.3.2.6), hay un carácter covalente en la interacción entre P y Rh, lo que resulta en una transferencia débil de densidad electrónica de Rh a P; lo que da como resultado la formación de una carga negativa parcial en P que hace que la unión de H no sea ni demasiado débil ni demasiado fuerte [51,52].



**Figura 5.16.** (a-c) Comparación de las curvas de polarización de los electrocatalizadores indicados en medio ácido, neutro y básico.

### 5.3.5. Efecto del método de síntesis del electrocatalizador basado en fósforo de rodio: comparación de los catalizadores Rh<sub>2</sub>P-1@C y Rh<sub>2</sub>P-2@C

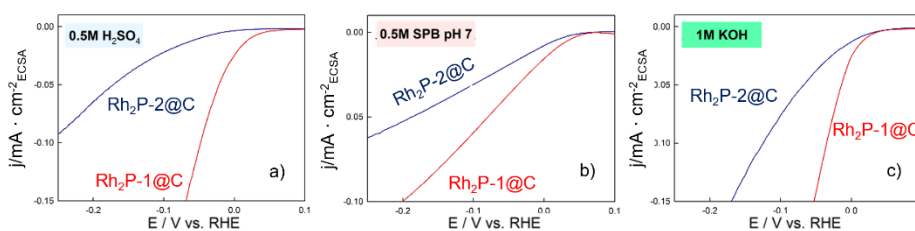
Para explorar el efecto del método de síntesis de nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P en el rendimiento electrocatalítico, se ha comparado la actividad de HER de los sitios activos de Rh<sub>2</sub>P sintetizados a partir del complejo de Wilkinson (fuente única) los preparados a partir de dos fuentes separadas de Rh (RhCl<sub>3</sub>) y P (PPh<sub>3</sub>), denominados respectivamente Rh<sub>2</sub>P-1@C y Rh<sub>2</sub>P-2@C.

Las imágenes de HRTEM y STEM de Rh<sub>2</sub>P-2@C mostraron un diámetro promedio de las nanopartículas de 2,1 nm, que es similar al del material Rh<sub>2</sub>P-1@C, por lo que en términos de tamaño de partícula son materiales comparables. Sin embargo, los estudios previos de espectroscopía de absorción de rayos X (Capítulo 4, apartado 4.3.2.7) mostraron que el material Rh<sub>2</sub>P-2@C presenta además de Rh<sub>2</sub>P, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un 24% (76% de fósforo de rodio y 24% de óxido de rodio) [53]. Las **Figuras 5.17 a-c** muestran las curvas de polarización medidas con un electrodo de grafito modificado con Rh<sub>2</sub>P-1@C (curvas rojas) y Rh<sub>2</sub>P-2@C (curvas azules) en

## Capítulo 5

diferentes medios de pH. Como se puede observar, el electrodo de Rh<sub>2</sub>P-1@C muestra un rendimiento electrocatalítico superior para HER en comparación con el de Rh<sub>2</sub>P-2@C. Este resultado se puede atribuir a una mayor pureza de la especie Rh<sub>2</sub>P y a una menor presencia de vacantes en Rh<sub>2</sub>P-1@C como ya indicaron los resultados de XAS en cuanto a la composición, pero también los de EXAFS al percibir diferencias en los números de coordinación entre ambos catalizadores [51]. Las variaciones en la actividad catalítica entre ambos catalizadores no son hechos aislados, ya que como se comentó en el capítulo anterior, los resultados obtenidos en las medidas de intercambio isotópico (Capítulo 4, apartado 4.3.2.5) mostraron que la capacidad del catalizador Rh<sub>2</sub>P-2@C en la reacción de intercambio H<sub>2</sub>/HD es casi la mitad que la del material Rh<sub>2</sub>P-1@C con ratios de masas HD/H<sub>2</sub> de 0,140 y 0,245 respectivamente.

Por otro lado, el rendimiento de ambos catalizadores basados en Rh<sub>2</sub>P en medio básico y neutro no es tan diferente como a pH ácido, pero aun así son notablemente dispares. Esto podría deberse a que, para un mismo tamaño de partícula, el catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C presenta menos de la mitad de los centros accesibles en comparación con Rh<sub>2</sub>P-2@C según los resultados obtenidos en quimisorción de CO, por lo que Rh<sub>2</sub>P-1@C presenta un recubrimiento de carbón más efectivo en la protección de las nanopartículas, que previene la formación de más vacantes y por tanto una disminución de la actividad.



**Figura 5.17.** (a-c) Comparación de las curvas de polarización de los electrocatalizadores indicados en medio ácido, neutro y básico.

En la **Tabla 5.1** y en la **Figura 5.18** se expone una comparación de los resultados obtenidos, donde se observa la superioridad del catalizador

152



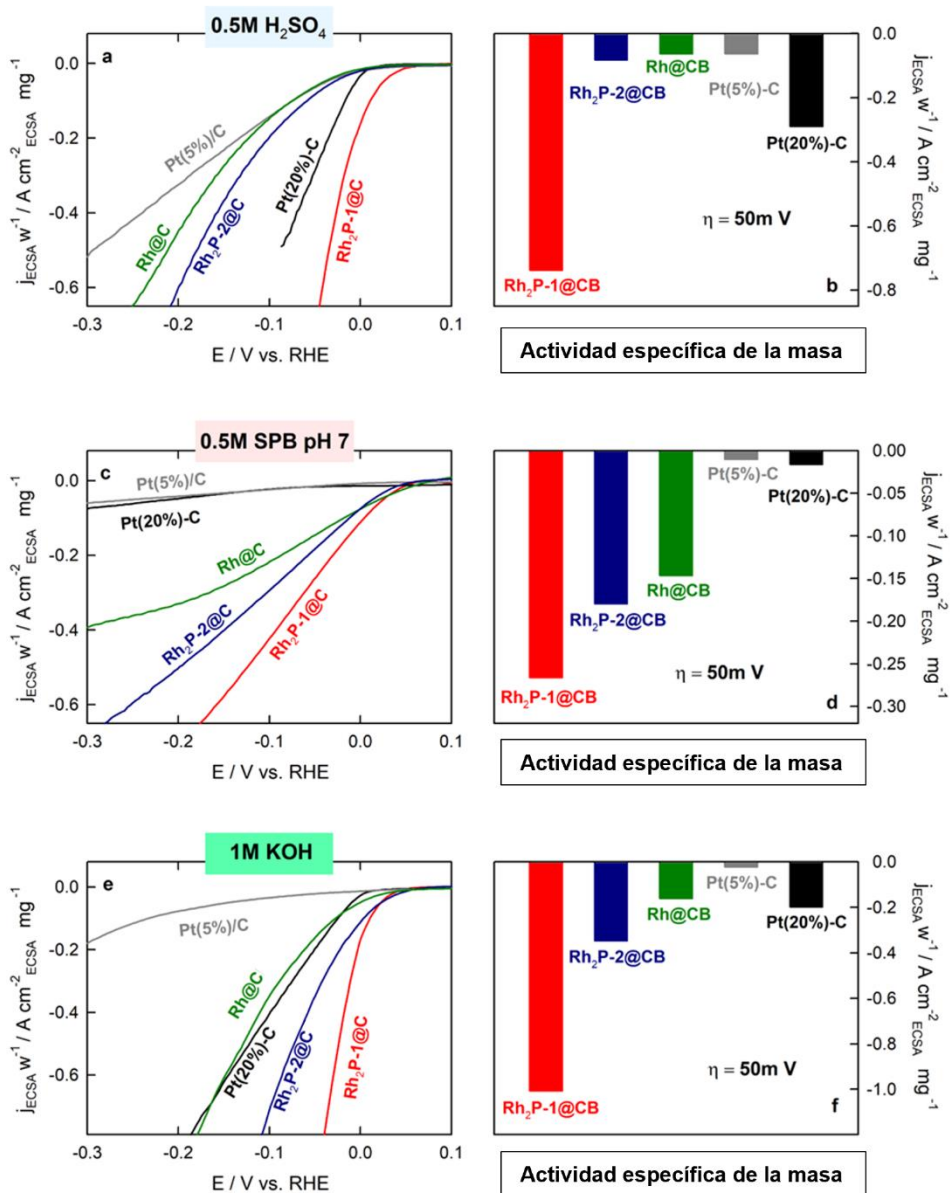
Rh<sub>2</sub>P-1@C sobre los otros dos materiales de rodio en todo el rango de pH. También destaca la ventaja que supone el uso de cualquiera de los catalizadores de rodio estudiados sobre los de platino en el HER en medio neutro.

**Tabla 5.1.** Comparativa de los sobrepotenciales ( $\eta_{0,05}$ ) y las actividades específicas de la masa (AEM) para Rh@C, Rh<sub>2</sub>P-1@C y Rh<sub>2</sub>P-2@C en medio ácido, neutro y básico.

Catalizador	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0,5 M SPB		1 M KOH	
	$\eta_{0,05}/$ mV	AEM /A cm <sup>-2</sup> mg <sup>-1</sup>	$\eta_{0,05}/$ mV	AEM /A cm <sup>-2</sup> mg <sup>-1</sup>	$\eta_{0,05}/$ mV	AEM /A cm <sup>-2</sup> mg <sup>-1</sup>
<b>Rh<sub>2</sub>P-1@C</b>	21	0,731	80	0,266	14	0,986
<b>Rh<sub>2</sub>P-2@C</b>	172	0,095	189	0,186	67	0,360
<b>Rh@C</b>	202	0,070	377	0,153	122	0,160

$\eta_{0,05}$ : sobrepotencial a 0,05 mA cm<sup>-2</sup><sub>ECSA</sub>; AEM: actividades específicas de la masa a un sobrepotencial de 50 mV.

## Capítulo 5



**Figura 5.18.** Curvas de polarización HER normalizadas con respecto a la ECSA y al contenido metálico con un electrodo rotatorio de grafito pirolítico modificado con el electrocatalizador indicado registradas en disolución acuosa de (a) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (c) 0,5 M SPB pH 7.0, y e) 1 M KOH a 25 °C, 5 mV s<sup>-1</sup> y 1500 rpm. Comparación de las actividades específicas de la masa de los catalizadores indicados en (b) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (d) 0,5 M SPB pH 7.0, y (f) 1 M KOH.

### 5.3.6. Investigación computacional

#### 5.3.6.1. Consideraciones previas

Para estudiar el efecto de los parches de carbono en la actividad catalítica del HER y profundizar en las diferencias que se producen entre los catalizadores basados en  $\text{Rh}_2\text{P}$ , se ha llevado a cabo una investigación computacional. En primer lugar, se realizó una optimización de la configuración computacional del *bulk* de  $\text{Rh}_2\text{P}$ , donde las superficies de dicha especie se han representado mediante un modelo laminar bicapa de Rh-P. La superficie más favorable desde el punto de vista energético es la (100) de acuerdo con los experimentos y con otros estudios previos [17,20]. Aunque las energías de la superficie (100) indican que las terminaciones de P y Rh compiten, el potencial químico del P hace que el  $\text{Rh}_2\text{P}$  terminado en P sea más estable por lo que es el que se ha empleado en los cálculos (**Tabla 5.2**) [17,20].

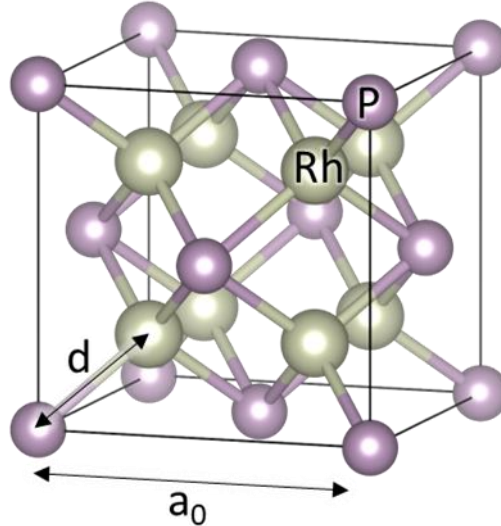
**Tabla 5.2.** Energías de superficie ( $\gamma$ ) en función de los índices de Miller y de las terminaciones en Rh, P, o Rh y P.

Superficie	Terminación	Energía de superficie ( $\gamma$ ) [ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
{100}	Rh	2,79
	P	2,79
{110}	Rh, P	3,31
{111}	Rh	5,32
	Rh, P	3,76
	P	5,90

La dimensión de la supercelda utilizada para estudiar la evolución del hidrógeno es el doble de la celda unitaria estándar (**Figura 5.19**) donde la distancia entre el Rh y el P es 2,378 Å (d) y el parámetro de red es 5,491 Å ( $a_0$ ), lo que está en línea con las referencias experimentales y los datos obtenidos mediante espectroscopía de absorción de rayos X [54]. La periodicidad de la superficie hace que el parche carbonoso sea una cinta

## Capítulo 5

infinita, que es un modelo que encuentra un buen equilibrio entre el sistema físico y el coste computacional.



**Figura 5.19.** Representación esquemática de la celda unidad estándar de Rh<sub>2</sub>P donde las esferas moradas y marrón claro indican los átomos de P y Rh, respectivamente.

Las energías de adsorción ( $E_{\text{Ads}}$ ) se calcularon utilizando la ecuación 5.5, donde  $E_{\text{sistema}}$  es la energía del adsorbato en la lámina,  $E_{\text{lámina}}$  es la energía de la superficie limpia (con o sin vacantes de P o parches de carbono),  $E_{\text{H}_2}$  es la energía de la molécula de H<sub>2</sub> aislada y  $n$  indica el número de átomos de H adsorbidos en la superficie, proporcionando la  $E_{\text{Ads}}$  promedio por átomo de H.

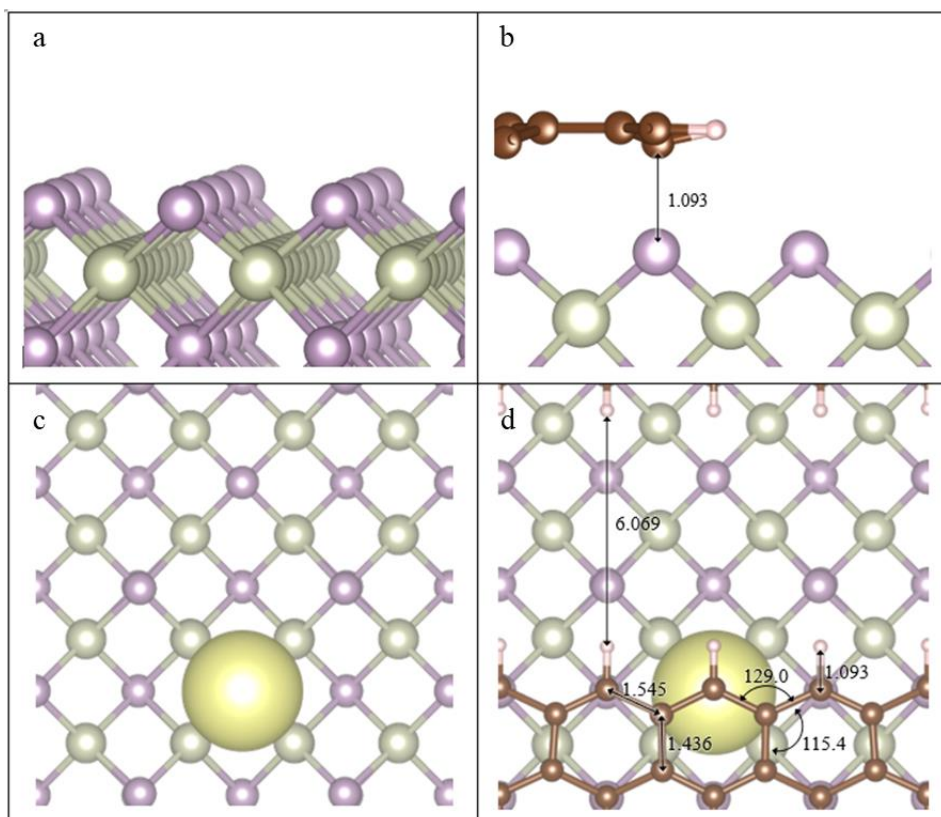
$$E_{\text{Ads}} = \frac{E_{\text{sistema}} - (E_{\text{lámina}} + n \cdot \frac{1}{2} E_{\text{H}_2})}{n} \quad (\text{Ec. 5.5})$$

La energía de reacción en cada paso (ER) se ha calculado a partir de la diferencia entre las energías de los estados final e inicial, y la barrera de activación (EA) se ha definido como la diferencia de energía entre el estado de transición y las energías iniciales.

### 5.3.6.2. Simulación atómica del HER en Rh<sub>2</sub>P (100)

Se realizó una investigación computacional detallada sobre diferentes estructuras de Rh<sub>2</sub>P para obtener información sobre el centro activo y el efecto de los parches de carbono en el HER. En línea con los resultados descritos en HRTEM y las energías de superficie de la **Tabla 5.2**, la superficie de Rh<sub>2</sub>P más estable es la (100) terminada con átomos de P.

Para simular muestras menos cristalinas, como la de Rh<sub>2</sub>P-2@C, se sugirió un modelo que contiene una vacante de P, la cual apenas distorsionó las posiciones atómicas vecinas [20]. La **Figura 5.20** representa las cuatro muestras de Rh<sub>2</sub>P (100): descubierta y prístina (a), recubierta por un parche de carbono sin vacantes (b), descubierta con una vacante de P (c), y recubierta por un parche de carbono con vacante de P (d).



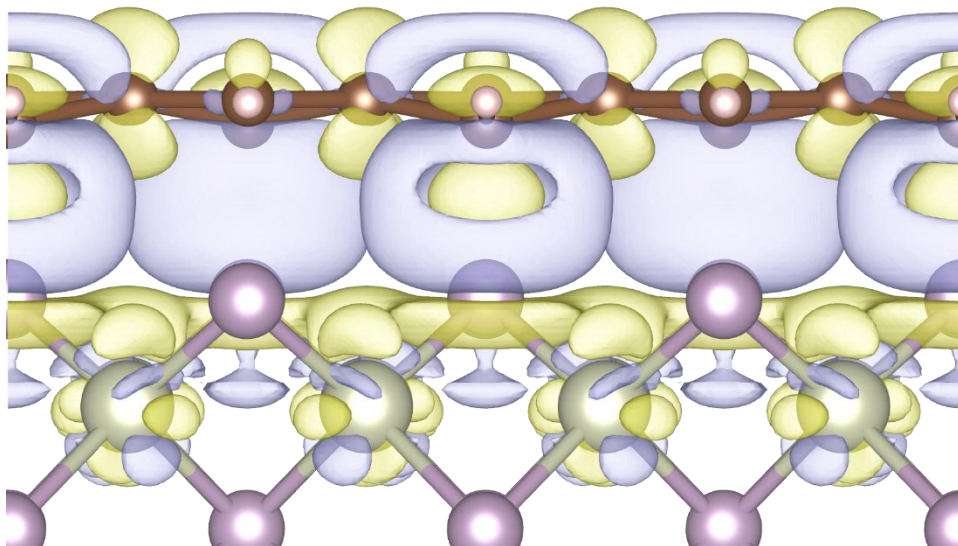
**Figura 5.20.** Representación esquemática de las superficies estudiadas de Rh<sub>2</sub>P (100) terminadas en P: a) vista lateral prístina, b) vista lateral con parche de C, c) vista superior

## Capítulo 5

con vacante de P, y d) vista superior con vacante de P y parche de C. La esfera de color amarillo claro representa la vacante de P. Los valores de distancias y ángulos están en angstroms y grados, respectivamente. Las esferas de color púrpura, marrón claro, marrón oscuro y blanco indican átomos de P, Rh, C e H, respectivamente.

Simular el parche de carbono en la estructura de  $Rh_2P$  es un desafío computacional complejo por lo que se propone una cinta periódica que cubre la mitad de la supercelda de  $Rh_2P$ , proporcionando características electrónicas similares a las del grafeno (**Figura 5.20**) [54].

La interacción entre la cinta de carbono y la superficie prístina es relativamente fuerte ( $E_{Ads} = -3,17$  eV). Esto conlleva una reorganización de la estructura electrónica superficial, aunque con una transferencia de carga mínima, la carga de la cinta carbonosa es de 0,01 e. El gráfico de diferencia de densidad de carga (**Figura 5.21**) muestra una reducción de la densidad electrónica en el sistema  $\pi$  de la cinta de carbono (señalado en color azul) y una ganancia entre los átomos de P de la superficie (en color amarillo), lo que proporciona una mayor estabilidad a la superficie de  $Rh_2P$ .



**Figura 5.21.** Diferencia de densidad de carga al adsorberse la cinta de carbono sobre la superficie de  $Rh_2P$  (100). Las superficies de color amarillo y azul representan la pérdida y la ganancia de carga ( $0,002$  e  $\text{\AA}^{-2}$ ), respectivamente. Las esferas moradas, marrón claro, marrón oscuro y blancas indican los átomos de Rh, P, C e H, respectivamente.

Al generar la vacante de P, la cinta de carbono cambia ligeramente sus distancias y ángulos interatómicos, alejándose 0,869 Å de la superficie de Rh<sub>2</sub>P (100) con la vacante de P, por lo que la interacción con ésta deja de ser tan fuerte, ya que la E<sub>Ads</sub> pasa de -3,17 eV a -2,81 eV, lo cual puede deberse a la reorganización electrónica en la superficie, aunque no hay cambios significativos en la estructura electrónica del Rh al generar la vacante. Sin embargo, como los átomos de P de la superficie cercanos a la vacante tienen una densidad de carga ligeramente mayor ( $q = -0,08 e$ , **Tabla 5.3**) y los segundos átomos de P adyacentes se cargan negativamente en 0,05 e, se produce una distribución electrónica diferente en presencia del parche de carbono. Al formar la vacante, todos los átomos de P de la superficie ganan una densidad de carga de 0,08 e con respecto a la superficie estequiométrica. La estabilización de Rh<sub>2</sub>P por el parche de C se observa no sólo en la distribución de carga superficial, sino también en la formación de la vacante de P. En presencia del parche de carbono, la formación de la vacante de P requiere 0,36 eV más que en la superficie desnuda de Rh<sub>2</sub>P (100).

**Tabla 5.3.** Carga atómica promedio en la superficie Rh<sub>2</sub>P (100) descubierta y con parches de carbono.

Sistema	q(Rh) (e)	q(P) (e)
<b>Rh<sub>2</sub>P (100) prístina</b>	+0,02	-0,04
<b>Rh<sub>2</sub>P (100) con parche de C</b>	+0,03	-0,09
<b>Rh<sub>2</sub>P (100) con vacante de P</b>	+0,03	-0,06
<b>Rh<sub>2</sub>P (100) con vacante de P y parche de C</b>	+0,03	-0,08

Antes de estudiar el mecanismo de reacción, se sitúa un solo átomo de H en diferentes posiciones para identificar su adsorción más estable. Otros estudios han demostrado que la energía de adsorción del hidrógeno es un descriptor razonable de la actividad del HER. Un material será un buen catalizador para la evolución del hidrógeno cuando esta energía de adsorción sea cercana a cero, ya que valores más bajos conducirán a una liberación lenta de hidrógeno debido a los fuertes enlaces del catalizador

## Capítulo 5

con los átomos de hidrógeno, mientras que valores más altos harán que el proceso sea endotérmico [17,39].

En un estudio previo, se confirmó que la alta actividad de la especie  $Rh_2P$  surge de los átomos de P y de la carga negativa que presentan, que resulta en una unión con el H ni demasiado fuerte ni demasiado débil. La superioridad de la especie  $Rh_2P$  sobre el Rh metálico ya ha sido demostrada, por lo que en este apartado se ha intentado determinar si la presencia de vacantes de P y de parches de carbono tiene un efecto sobre la actividad y la estabilidad [17].

Tanto en la superficie prístina descubierta como con parche de C, el sitio más favorable es sobre un átomo de P ( $E_{Ads} = -0,17$  eV), siendo la distancia P-H óptima de 1,429 y 1,431 Å, respectivamente. La distancia optimizada Rh-H es de  $\sim 1,96$  Å tanto en las superficies prístinas como en las que tienen parche de C. En presencia de una vacante de P, el H se ubica favorablemente en la vacante independientemente de la presencia del parche de C, ya que la energía de adsorción es casi tres veces mayor; las energías de adsorción se resumen en la **Tabla 5.4**. Estos resultados muestran que la adsorción del H es mucho más fuerte sobre la vacante de P que sobre la superficie prístina por lo que la actividad del HER estará más favorecida en ausencia de vacantes, esto viene respaldado por los resultados experimentales obtenidos donde el sobrepotencial de  $Rh_2P-1@C$  es inferior al de  $Rh_2P-2@C$  en todos los medios, lo que se atribuye a un mayor número de defectos presentes en el material. En cuanto a los parches de C, éstos no parecen tener ningún efecto sobre la adsorción del hidrógeno, sin embargo, sí que previenen la formación de vacantes lo que potencia la estabilidad del material durante la reacción y dificulta el lixiviado.



**Tabla 5.4.** Resumen de las energías de adsorción para las diferentes superficies estudiadas.

	Rh <sub>2</sub> P (100)		Rh <sub>2</sub> P (100) con vacante de P	
	Descubierta	Con parches de carbono	Descubierta	Con parches de carbono
E <sub>ads</sub> H (eV)	-0,17	-0,17	-0,62	-0,58

### 5.3.6.3. Disociación del agua en Rh<sub>2</sub>P (100)

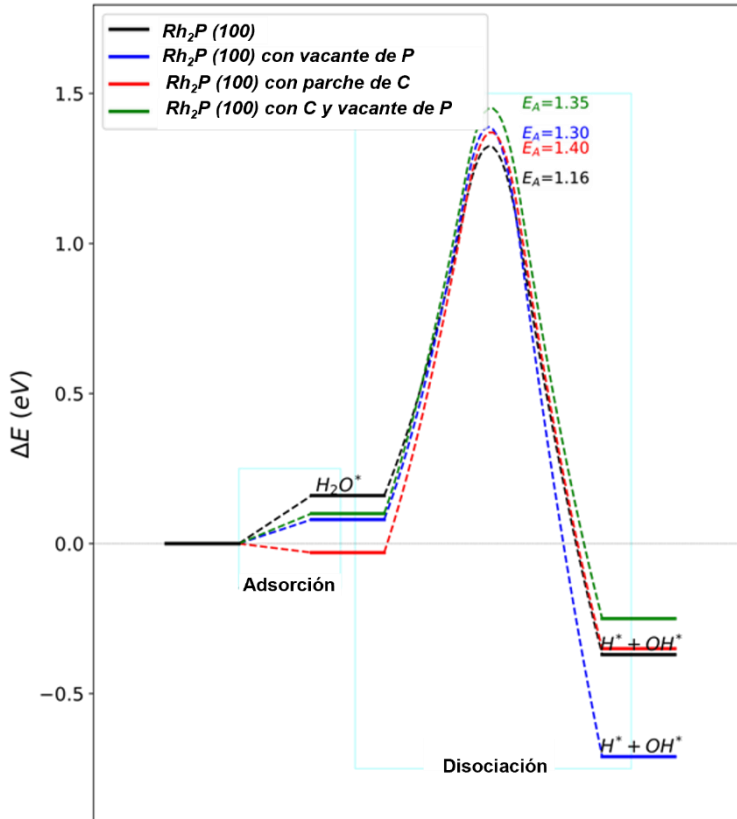
Antes de discutir la reacción de evolución de hidrógeno, se investigó la fuente de hidrógeno en las diferentes condiciones de pH. En electrolitos ácidos, la adsorción de H<sup>+</sup> mediante una transferencia electrónica (paso de Volmer) se ha descrito anteriormente como el origen del hidrógeno adsorbido en el cátodo. En medios neutros y básicos, la única fuente de hidrógeno es el disolvente, el agua, por lo que para estudiar la disociación del agua en estos electrolitos, se ha colocado una molécula de H<sub>2</sub>O en diferentes posiciones de la superficie, permitiendo que se relajara por completo.

Se pudo observar que el H<sub>2</sub>O se mantiene a >2,5 Å de cualquier átomo de P de la cara superior (medido desde el P hasta el O), lo que concuerda con la ligera carga negativa de la superficie. Las interacciones se producen a través de fuerzas de largo alcance, con E<sub>Ads</sub> de -0,03 en la superficie con parche de C y 0,16 eV en la de Rh<sub>2</sub>P (100) prístina.

En el escenario simulado de superficies perfectas y sin potencial externo, las barreras de activación para la disociación de la molécula de agua superan 1 eV, siendo la más baja en la de Rh<sub>2</sub>P (100) prístina con 1,16 eV. Estas barreras energéticas desfavorables implican que la formación de átomos de hidrógeno sobre el electrodo sea el paso limitante de velocidad en condiciones de pH neutro y básico. Sin embargo, el proceso de disociación de H<sub>2</sub>O es termodinámicamente favorable en cualquiera de los modelos considerados. La **Figura 5.22** muestra el perfil de energía para la adsorción y disociación de H<sub>2</sub>O en los cuatro modelos de superficie de Rh<sub>2</sub>P (100), es decir, prístina, con vacante de P, con parche de C y con vacante de P y parche de C. La ventaja de tener una superficie de Rh<sub>2</sub>P

## Capítulo 5

estequiométrica y el parche de carbono para promover la presencia de hidrógenos adsorbidos en el electrodo se indica mediante la favorable adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $E_{\text{Ads}}$ ).

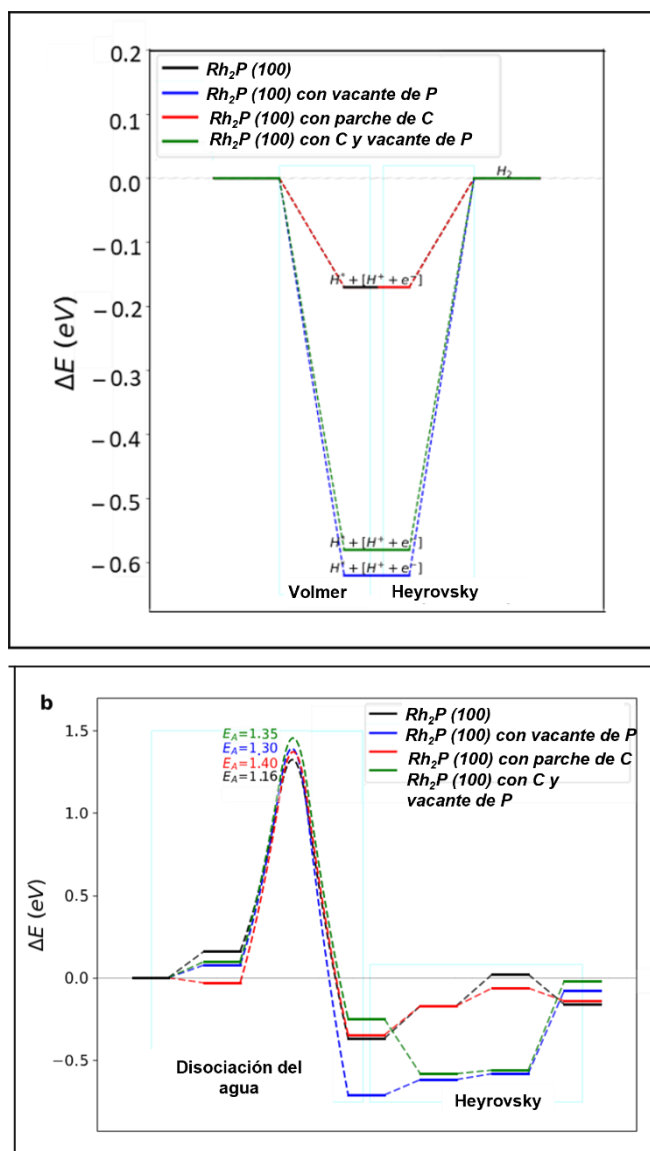


**Figura 5.22.** Perfil energético de la adsorción y disociación del  $\text{H}_2\text{O}$  sobre el modelo de la superficie de  $\text{Rh}_2\text{P}(100)$ . Las energías de activación aparecen insertadas en eV.

#### 5.3.6.4. Mecanismo de Volmer-Heyrovsky

Una vez que el primer hidrógeno está presente en la superficie, el electrocatalizador puede impulsar la interacción con otra especie protonada, el  $\text{H}_3\text{O}^+$  en medio ácido o el  $\text{H}_2\text{O}$  en medios neutros y básicos. El perfil energético representado en la **Figura 5.23a** muestra cómo, en medios ácidos, el paso de Volmer tiene lugar de forma exotérmica; la presencia de vacantes de P favorece energéticamente la adsorción de un átomo de H tanto en presencia como en ausencia del parche de C. Sin embargo, también hace que la formación de  $\text{H}_2$  según el mecanismo de Heyrovsky sea más exigente energéticamente que en la superficie de  $\text{Rh}_2\text{P}$  prístina.

La presencia insignificante de protones en medios neutros y básicos implica que el agua deba disociarse. La **Figura 5.23b** representa el perfil termodinámico de un átomo de H adsorbido que reacciona con una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  cercana, para formar  $\text{H}_2$  y un grupo hidroxilo en la superficie. Se puede observar que las vacantes de P dificultan la velocidad del HER debido a la fuerte adsorción de hidrógeno, mientras que las superficies prístinas y con parche de C presentan un perfil suave y energéticamente favorable. A pesar de esto, es menos probable que el H adsorbido interactúe con una molécula de agua sobre  $\text{Rh}_2\text{P}$  (100) prístino que sobre la superficie con parche de C, ya que este último presenta todos los intermediarios por debajo de la energía de referencia (0,0 eV). Al comparar las energías de reacción con las de la disociación del  $\text{H}_2\text{O}$ , parece más probable desde el punto de vista termodinámico que el agua se disocie ( $E_R = 0,35$  eV) que reaccione con un átomo de H adsorbido en la superficie. Estos resultados sugieren que, en ausencia de protones ácidos en el medio, el HER ocurre a través del mecanismo de Tafel.

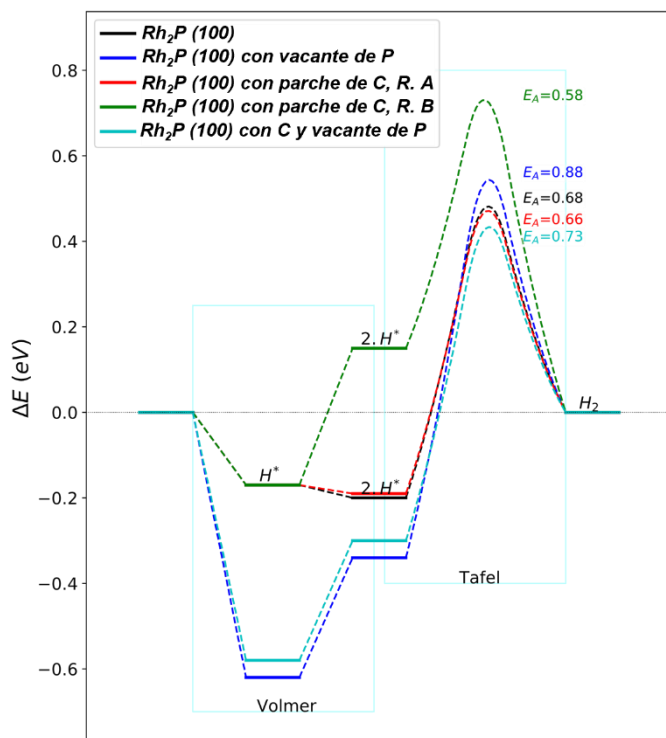


**Figura 5.23.** Perfil energético del HER siguiendo el mecanismo de Volmer-Heyrovsky sobre los catalizadores simulados en a) medio ácido y b) medio básico.

### 5.3.6.5. Mecanismo de Volmer-Tafel

Como se acaba de describir, en un entorno sin protones, la deshidrogenación de un disolvente prótico como el agua fuerza la formación de H adsorbidos que evolucionan hacia  $H_2$  a través del

mecanismo de Tafel. Agregamos un segundo átomo de H a una distancia de 3,5-4,5 Å del átomo de H adsorbido más cercano. El HER progresa a través de una desorción asociativa, formando hidrógeno molecular. Las representaciones esquemáticas con distancias significativas en las estructuras iniciales y de estado de transición se muestran en la **Figura 5.24**; la estructura final es el modelo de la lámina inicial y una molécula aislada de H<sub>2</sub>. En la superficie de Rh<sub>2</sub>P (100) con parche de C, se investigaron dos mecanismos de Volmer-Tafel diferentes para capturar el efecto de la cinta protectora de C. La Ruta A ocurre entre las cintas periódicas, mientras que la Ruta B está junto a la cinta de C. En el último escenario, el H más cercano a la cinta de C se encuentra en un sitio de Rh, ya que no hay suficiente espacio entre la cinta y el sitio de P debajo de ella. La adsorción del H sobre Rh es ligeramente desfavorable ( $E_{\text{Ads}} = +0.15$  eV), lo que hace que el proceso sea poco probable, como se observa en los perfiles energéticos representados en la **Figura 5.24**. Los modelos Rh<sub>2</sub>P (001) prístino y con parche de C-A mostraron una reactividad muy similar: perfiles de energía suaves y barreras energéticas similares. Bajo un pequeño sobrepotencial negativo, la Ruta B puede estar disponible, lo que presenta una energía de activación aún más baja que la Ruta A en el catalizador con parche de carbono.



**Figura 5.24.** Perfil energético del HER siguiendo el mecanismo de Volmer-Tafel sobre los catalizadores simulados. Las etiquetas insertadas indican la adsorción de hidrógeno ( $H^*$ ), la coadsorción ( $2H^*$ ) y la desorción de  $H_2$ . Las energías de activación ( $E_A$ ) están en eV.

Las simulaciones de los catalizadores demostraron los efectos beneficiosos de los parches de carbono en  $Rh_2P(100)$ . En primer lugar, la presencia de capas de carbono adsorbidas dificulta la lixiviación de fósforo, es decir, la formación de vacantes de fósforo. En segundo lugar, la misma adsorción aumenta ligeramente la densidad electrónica en el fósforo de la superficie, favoreciendo la disociación de  $H_2O$  y, por lo tanto, el HER tanto en medios ácidos a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky como en medios neutros y básicos a través del mecanismo de Volmer-Tafel.

## 5.4. Conclusiones

- Se han empleado materiales con carga de rodio ultrabaja como electrocatalizadores activos en la reacción de evolución del hidrógeno. En igualdad de condiciones, la cantidad de carga que fluye a través del electrodo de Rh<sub>2</sub>P-1@C supera la del catalizador de platino de referencia.
- El catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C muestra sobrepotenciales de 14, 21 y 80 mV a una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup> en medio básico, ácido y neutro, respectivamente. En base a estos resultados, el material Rh<sub>2</sub>P-1@C puede considerarse un electrocatalizador prometedor para la HER aplicable a todo el rango de pH con solo 2 μgRh/cm<sup>2</sup> en el electrodo.
- Se ha demostrado la estabilidad cíclica de Rh<sub>2</sub>P-1@C en todo el rango de pH al comprobar que su respuesta voltamperométrica no se ve afectada después de 200 ciclos en todas las condiciones.
- El electrodo de Rh<sub>2</sub>P-1@C presenta sobrepotenciales menores a los de los materiales Rh@C y Rh<sub>2</sub>P-2@C en todos los pH estudiados, lo cual demuestra por un lado el efecto positivo del P y por otro, la influencia del método de síntesis en la especie Rh<sub>2</sub>P.
- Mediante cálculos DFT se ha demostrado que las capas de carbono ayudan mejorar la actividad de los centros Rh<sub>2</sub>P debido a que favorecen la disociación del agua y la estabilidad, ya que en presencia de los parches de carbón, la formación de la vacante de P requiere 0,36 eV más que en la superficie desnuda de Rh<sub>2</sub>P (100).

## 5.5. Referencias

- [1] H. Zhang, W. Zhou, J. Dong, X.F. Lu, X.W.D. Lou, Intramolecular electronic coupling in porous iron cobalt (oxy)phosphide nanoboxes enhances the electrocatalytic activity for oxygen evolution, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 3348–3355.
- [2] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L.Y.S. Lee, K.Y. Wong, Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles, *Chem. Rev.* 120 (2020) 851–918.
- [3] R. Sathre, J.B. Greenblatt, K. Walczak, I.D. Sharp, J.C. Stevens, J.W. Ager, F.A. Houle, Opportunities to improve the net energy performance of photoelectrochemical water-splitting technology, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 803–819.
- [4] S.Y. Tee, K.Y. Win, W.S. Teo, L.D. Koh, S. Liu, C.P. Teng, M.Y. Han, Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1600337–1600361.
- [5] S. Sultan, J.N. Tiwari, A.N. Singh, S. Zhumagali, M. Ha, C.W. Myung, P. Thangavel, K.S. Kim, Single Atoms and Clusters Based Nanomaterials for Hydrogen Evolution, Oxygen Evolution Reactions, and Full Water Splitting, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1900624–1900672.
- [6] X. Zou, X. Huang, A. Goswami, R. Silva, B.R. Sathe, E. Mikmeková, T. Asefa, Cobalt-embedded nitrogen-rich carbon nanotubes efficiently catalyze hydrogen evolution reaction at all pH values, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 4372–4376.
- [7] T. Kwon, H. Hwang, Y.J. Sa, J. Park, H. Baik, S.H. Joo, K. Lee, Cobalt Assisted Synthesis of IrCu Hollow Octahedral Nanocages as Highly Active Electrocatalysts toward Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1604688–1604696.
- [8] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials, *ACS Catal.* 2 (2012) 1765–1772.
- [9] M.E.G. Lyons, R.L. Doyle, M.P. Brandon, Redox switching and oxygen evolution at oxidized metal and metal oxide electrodes: Iron in base, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 21530–21551.
- [10] X. Elias, Q. Liu, C. Gimbert-Suriñach, R. Matheu, P. Mantilla-



- Perez, A. Martinez-Otero, X. Sala, J. Martorell, A. Llobet, Neutral Water Splitting Catalysis with a High FF Triple Junction Polymer Cell, *ACS Catal.* 6 (2016) 3310–3316.
- [11] P. Chen, K. Xu, T. Zhou, Y. Tong, J. Wu, H. Cheng, X. Lu, H. Ding, C. Wu, Y. Xie, Strong-Coupled Cobalt Borate Nanosheets/Graphene Hybrid as Electrocatalyst for Water Oxidation under Both Alkaline and Neutral Conditions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 2488–2492.
- [12] H. Du, R.M. Kong, X. Guo, F. Qu, J. Li, Recent progress in transition metal phosphides with enhanced electrocatalysis for hydrogen evolution, *Nanoscale.* 10 (2018) 21617–21624.
- [13] H. Sun, Z. Yan, F. Liu, W. Xu, F. Cheng, J. Chen, Self-Supported Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–18.
- [14] J.R. Hayes, R.H. Bowker, A.F. Gaudette, M.C. Smith, C.E. Moak, C.Y. Nam, T.K. Pratum, M.E. Bussell, Hydrodesulfurization properties of rhodium phosphide: Comparison with rhodium metal and sulfide catalysts, *J. Catal.* 276 (2010) 249–258.
- [15] Z. Li, Y. Zheng, Q. Liu, Y. Wang, D. Wang, Z. Li, Recent advances in nanostructured metal phosphides as promising anode materials for, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 8 (2020) 19113–19132.
- [16] Y. Li, L. Zhou, S. Guo, Noble metal-free electrocatalytic materials for water splitting in alkaline electrolyte, *EnergyChem.* 3 (2021) 100053–100082.
- [17] H. Duan, D. Li, Y. Tang, Y. He, S. Ji, R. Wang, H. Lv, P.P. Lopes, A.P. Paulikas, H. Li, S.X. Mao, C. Wang, N.M. Markovic, J. Li, V.R. Stamenkovic, Y. Li, High-Performance Rh<sub>2</sub>P Electrocatalyst for Efficient Water Splitting, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 5494–5502.
- [18] F. Yang, Y. Zhao, Y. Du, Y. Chen, G. Cheng, S. Chen, W. Luo, A Monodisperse Rh<sub>2</sub>P-Based Electrocatalyst for Highly Efficient and pH-Universal Hydrogen Evolution Reaction, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703489–1703496.
- [19] S. Liu, Y. Chen, L. Yu, Y. Lin, Z. Liu, M. Wang, Y. Chen, C. Zhang, Y. Pan, Y. Liu, C. Liu, A supramolecular-confinement pyrolysis route to ultrasmall rhodium phosphide nanoparticles as a robust electrocatalyst for hydrogen evolution in the entire pH

- range and seawater electrolysis, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 25768–25779.
- [20] H. Xin, Z. Dai, Y. Zhao, S. Guo, J. Sun, Q. Luo, P. Zhang, L. Sun, N. Ogiwara, H. Kitagawa, B. Huang, F. Ma, Recording the Pt-beyond hydrogen production electrocatalysis by dirhodium phosphide with an overpotential of only 4.3 mV in alkaline electrolyte, *Appl. Catal. B Environ.* 297 (2021) 120457–120467.
- [21] J.Q. Chi, X.J. Zeng, X. Shang, B. Dong, Y.M. Chai, C.G. Liu, M. Marin, Y. Yin, Embedding RhP<sub>x</sub> in N, P Co-Doped Carbon Nanoshells Through Synergetic Phosphorization and Pyrolysis for Efficient Hydrogen Evolution, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1901790–1901801.
- [22] F. Luo, L. Guo, Y. Xie, J. Xu, W. Cai, K. Qu, Z. Yang, Robust hydrogen evolution reaction activity catalyzed by ultrasmall Rh-Rh<sub>2</sub>P nanoparticles, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 12378–12384.
- [23] S. Yang, X. Yang, Q. Wang, X. Cui, H. Zou, X. Tong, N. Yang, Facet-Selective hydrogen evolution on Rh<sub>2</sub>P electrocatalysts in pH-Universal media, *Chem. Eng. J.* 449 (2022) 137790–137799.
- [24] Z. Pu, I.S. Amiinu, D. He, M. Wang, G. Li, S. Mu, Activating rhodium phosphide-based catalysts for the pH-universal hydrogen evolution reaction, *Nanoscale.* 10 (2018) 12407–12412.
- [25] X. Wu, R. Wang, W. Li, B. Feng, W. Hu, Rh<sub>2</sub>P Nanoparticles Partially Embedded in N/P-Doped Carbon Scaffold at Ultralow Metal Loading for High Current Density Water Electrolysis, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 2–9.
- [26] L. Su, Y. Zhao, F. Yang, T. Wu, G. Cheng, W. Luo, Ultrafine phosphorus-doped rhodium for enhanced hydrogen electrocatalysis in alkaline electrolytes, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 11923–11927.
- [27] R. Wang, X. Wang, M. Cheng, Y. Wei, J. Xia, H. Lin, W. Sun, W. Hu, Phosphatizing engineering of heterostructured Rh<sub>2</sub>P / Rh nanoparticles on doped graphene for efficient hydrogen evolution in alkaline and acidic media, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 24669–24679.
- [28] Q. Qin, H. Jang, L. Chen, G. Nam, X. Liu, J. Cho, Low Loading of Rh<sub>x</sub>P and RuP on N, P Codoped Carbon as Two Trifunctional Electrocatalysts for the Oxygen and Hydrogen Electrode Reactions, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1801478–1801490.

- [29] C.A. Wilde, Y. Ryabenkova, I.M. Firth, L. Pratt, J. Railton, M. Bravo-Sanchez, N. Sano, P.J. Cumpson, P.D. Coates, X. Liu, M. Conte, Novel rhodium on carbon catalysts for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde: A study of the modification of metal/support interactions by acid pre-treatments, *Appl. Catal. A Gen.* 570 (2019) 271–282.
- [30] J.D. Benck, T.R. Hellstern, J. Kibsgaard, P. Chakthranont, T.F. Jaramillo, Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials, *ACS Catal.* 4 (2014) 3957–3971.
- [31] W. Sheng, M. Myint, J.G. Chen, Y. Yan, Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1509–1512.
- [32] T.F. Jaramillo, K.P. Jørgensen, J. Bonde, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, Identification of active edge sites for electrochemical H<sub>2</sub> evolution from MoS<sub>2</sub> nanocatalysts, *Science* 317 (2007) 100–102.
- [33] J. Li, G. Zheng, One-dimensional earth-abundant nanomaterials for water-splitting electrocatalysts, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1600380–1600395.
- [34] M. Fang, G. Dong, R. Wei, J.C. Ho, Hierarchical nanostructures: Design for sustainable water splitting, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–25.
- [35] X. Yu, J. Zhao, L.R. Zheng, Y. Tong, M. Zhang, G. Xu, C. Li, J. Ma, G. Shi, Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media: Alpha- or Beta-Nickel Hydroxide on the Surface of Platinum?, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 237–244.
- [36] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, in: *Electrochem. Methods - Fundam. Appl.*, 2001: pp. 534–579.
- [37] M. Zeng, Y. Li, Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 14942–14962.
- [38] B.E. Conway, B. V. Tilak, Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H<sub>2</sub>, and the role of chemisorbed H, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 3571–3594.
- [39] N. Mahmood, Y. Yao, J.W. Zhang, L. Pan, X. Zhang, J.J. Zou,

## Capítulo 5

- Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions, *Adv. Sci.* 5 (2018) 1700464–1700487.
- [40] J. Mahmood, F. Li, S.M. Jung, M.S. Okyay, I. Ahmad, S.J. Kim, N. Park, H.Y. Jeong, J.B. Baek, An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Nat. Nanotechnol.* 12 (2017) 441–446.
- [41] K. Wang, B. Huang, F. Lin, F. Lv, M. Luo, P. Zhou, Q. Liu, W. Zhang, C. Yang, Y. Tang, Y. Yang, W. Wang, H. Wang, S. Guo, Wrinkled Rh<sub>2</sub>P Nanosheets as Superior pH-Universal Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Catalysis, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1801891–1801898.
- [42] Y.Q. Yao, Z.J. Wang, R.L. Zhang, L. Zhang, J.J. Feng, A.J. Wang, Effective construction of 3D Rh/Rh<sub>2</sub>P flake-like assembled heterostructures for efficient hydrogen evolution, *J. Alloys Compd.* 865 (2021) 158864.
- [43] Y. Zhao, N. Jia, X.R. Wu, F.M. Li, P. Chen, P.J. Jin, S. Yin, Y. Chen, Rhodium phosphide ultrathin nanosheets for hydrazine oxidation boosted electrochemical water splitting, *Appl. Catal. B Environ.* 270 (2020) 118880.
- [44] H. Xin, L. Sun, Y. Zhao, Y. Lv, Q. Luo, S. Guo, D. Li, C. Mu, B. Huang, F. Ma, Size-controllable Rh<sub>2</sub>P nanoparticles on reduced graphene oxide toward highly hydrogen production, *Chem. Eng. J.* 466 (2023) 2–10.
- [45] H. Xin, L. Sun, Y. Zhao, Z. Dai, Q. Luo, S. Guo, D. Li, Y. Chen, N. Ogiwara, H. Kitagawa, B. Huang, F. Ma, Surpassing Pt hydrogen production from {200} facet-riched polyhedral Rh<sub>2</sub>P nanoparticles by one-step synthesis, *Appl. Catal. B Environ.* 330 (2023) 122645.
- [46] A. Hartig-weiss, M.F. Tovini, H.A. Gasteiger, H.A. El-sayed, OER Catalyst Durability Tests Using the Rotating Disk Electrode Technique: The Reason Why This Leads to Erroneous Conclusions, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 10323–10327.
- [47] N. Trogisch, M. Koch, E.N. El Sawy, H.A. El-sayed, Microscopic Bubble Accumulation: The Missing Factor in Evaluating Oxygen Evolution Catalyst Stability during Accelerated Stress Tests, *ACS Catal.* 12 (2022) 13715–13724.
- [48] Z. Chen, Y. Ha, Y. Liu, H. Wang, H. Yang, H. Xu, Y. Li, R. Wu, In Situ Formation of Cobalt Nitrides/Graphitic Carbon

- Composites as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 7134–7144.
- [49] T. Meng, Y.N. Hao, L. Zheng, M. Cao, Organophosphoric acid-derived CoP quantum dots@S,N-codoped graphite carbon as a trifunctional electrocatalyst for overall water splitting and Zn-air batteries, *Nanoscale*. 10 (2018) 14613–14626.
- [50] C. Daiane, F. Claudel, V. Martin, S. Abbou, K. Kumar, I. Jim, S. Cavaliere, D. Jones, J. Rozie, C. Beauger, M. Faustini, J. Peron, B. Gilles, T. Encinas, Oxygen Evolution Reaction Activity and Stability Benchmarks for Supported and Unsupported IrO<sub>2</sub>, *ACS Catal.* 11 (2021) 4107–4116.
- [51] W.H. Lee, Y.J. Ko, J.H. Kim, C.H. Choi, K.H. Chae, H. Kim, Y.J. Hwang, B.K. Min, P. Strasser, H.S. Oh, High crystallinity design of Ir-based catalysts drives catalytic reversibility for water electrolysis and fuel cells, *Nat. Commun.* 12 (2021) 4271–4277.
- [52] X. Lu, A. Roldan, Are Carbon-Based Materials Good Supports for the Catalytic Reforming of Ammonia?, *J. Phys. Chem. C*. 125 (2021) 15950–15958.
- [53] C. Galdeano-Ruano, C.W. Lopes, D. Motta Meira, A. Corma, P. Oña-Burgos, Rh<sub>2</sub>P Nanoparticles Stabilized by Carbon Patches for Hydroformylation of Olefins, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 10743–10753.
- [54] C. Han, X. Bo, Y. Zhang, M. Li, A. Nsabimana, L. Guo, N-doped graphitic layer encased cobalt nanoparticles as efficient oxygen reduction catalysts in alkaline media, *Nanoscale*. 7 (2015) 5607–5611.



**Capítulo 6.**  
**Hidroformilación de olefinas**  
**con catalizadores de Rh y Rh<sub>2</sub>P**





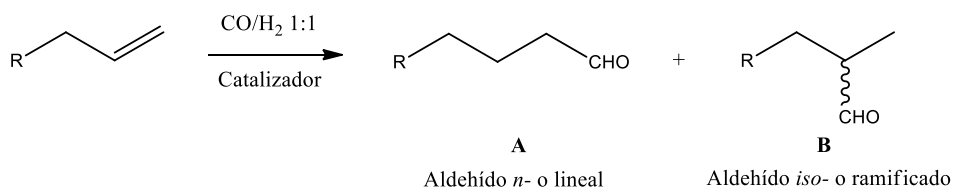
## Índice

6.1	Introducción.....	179
6.2	Objetivos.....	185
6.3	Resultados y discusión.....	185
6.3.1	Estudio catalítico de la hidroformilación de olefinas en fase líquida: efecto del fósforo y del método de síntesis.....	185
6.3.2	Estudio del efecto de la carga metálica en la actividad catalítica.....	188
6.3.3	Generalidad de la reacción con el catalizador Rh <sub>2</sub> P-1@C.....	190
6.3.4	Comparación de la actividad catalítica de Rh <sub>2</sub> P-1@C y RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	191
6.3.4.1	Cálculo de la energía de activación.....	197
6.3.5	Estabilidad del material Rh <sub>2</sub> P-1@C y caracterización post-catálisis.....	198
6.3.5.1	Estudio de la sinterización y reúsos.....	199
6.3.5.2	Lixiviado.....	204
6.3.5.3	Caracterización XAS post-catálisis.....	207
6.3.6	Estudio del efecto del soporte sobre la actividad catalítica y la estabilidad del material.....	210
6.3.7	Estudio catalítico de la hidroformilación de etileno en lecho fijo.....	216
6.3.8	Estudio catalítico de la hidroaminometilación de olefinas en fase líquida.....	219
6.4	Conclusiones.....	224
6.5	Referencias.....	225



## 6.1 Introducción

La reacción de hidroformilación consiste en la transformación de olefinas en aldehídos mediante adición de  $H_2$  y  $CO$ , mezcla gaseosa conocida como gas de síntesis (**Figura 6.1**) [1]. Este proceso fue descubierto en 1938 de forma accidental cuando Otto Roelen investigaba sobre la reacción de Fischer–Tropsch. La hidroformilación de olefinas es un ejemplo de proceso eficiente en términos de economía atómica, ya que todos los materiales de partida empleados son convertidos en productos.



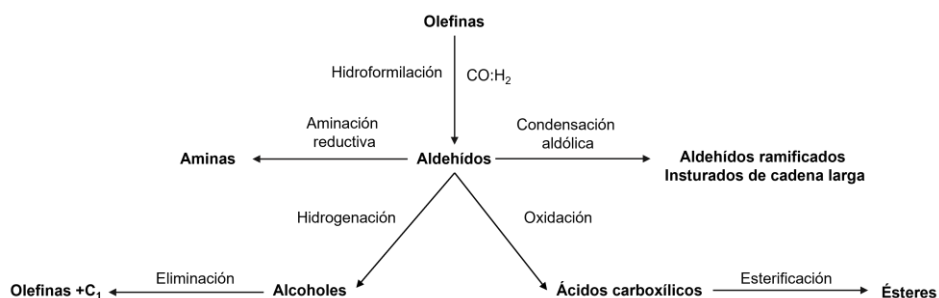
**Figura 6.1.** Esquema general de la reacción de hidroformilación [2].

Además de la conversión y la quimioselectividad, otro parámetro clave a tener en cuenta es la regioselectividad. Los productos obtenidos están constituidos por una mezcla de isómeros, uno lineal (*n*-aldehído, **A**) y otro ramificado (*iso*-aldehído, **B**), que se obtendrán en menor o mayor medida siempre que no se empleen etileno o cicloalquenos como sustratos de partida, que dan un único producto [3]. Entre los principales usos de los aldehídos se encuentra la producción de perfumes, esencias y aditivos alimenticios, debido a que los aldehídos son grupos funcionales capaces de conferir olores y sabores como los que dan las frutas, las plantas o los frutos secos [4–6]. Algunos ejemplos de aldehídos utilizados comercialmente con tales fines son la vainillina, un aldehído aromático muy empleado como saborizante, o el 2-metilundecanal que es muy apreciado en perfumería [4–7].

En términos generales, los aldehídos de preferencia son los lineales, ya que a partir de ellos se sintetizan moléculas más grandes como surfactantes, detergentes y aditivos para plásticos con mejor comportamiento físico que los ramificados [8].

## Capítulo 6

En concreto, el butanal se utiliza como material de partida en la producción de 2-etilhexanol, que actualmente es el alcohol plastificante más utilizado, lo que hace que el consumo mundial anual de butanal suponga el 50% en peso de todos los aldehídos generados [8–10]. Por otro lado, la síntesis de aldehídos ramificados da lugar a la creación de nuevos estereocentros, lo que resulta de gran utilidad en la formación de enantiómeros con aplicación en las industrias farmacéutica y agroquímica [9–11]. Los aldehídos son compuestos químicos apreciados no solo como productos finales sino como materiales de partida para la síntesis de aminas, ácidos carboxílicos y alcoholes. Estos últimos tras una etapa de eliminación pueden dar olefinas con una unidad de carbono adicional (**Figura 6.2**).



**Figura 6.2.** Productos derivados de los aldehídos obtenidos mediante hidroformilación [3].

La gran variedad de aplicaciones que presentan los aldehídos convierte la reacción de hidroformilación en una de las reacciones industriales catalizadas de forma homogénea más importantes a nivel de volumen de producción, ya que cada año se producen más de 10 millones de toneladas métricas de productos obtenidos mediante ésta [3,12,13].

Hasta la fecha, los sistemas catalíticos utilizados industrialmente se basan en complejos de Rh y Co coordinados a ligandos fosforados. Estos ligandos han sido ampliamente investigados, ya que ligeros cambios en su estructura ocasionan efectos en la actividad, la selectividad y la estabilidad del catalizador.

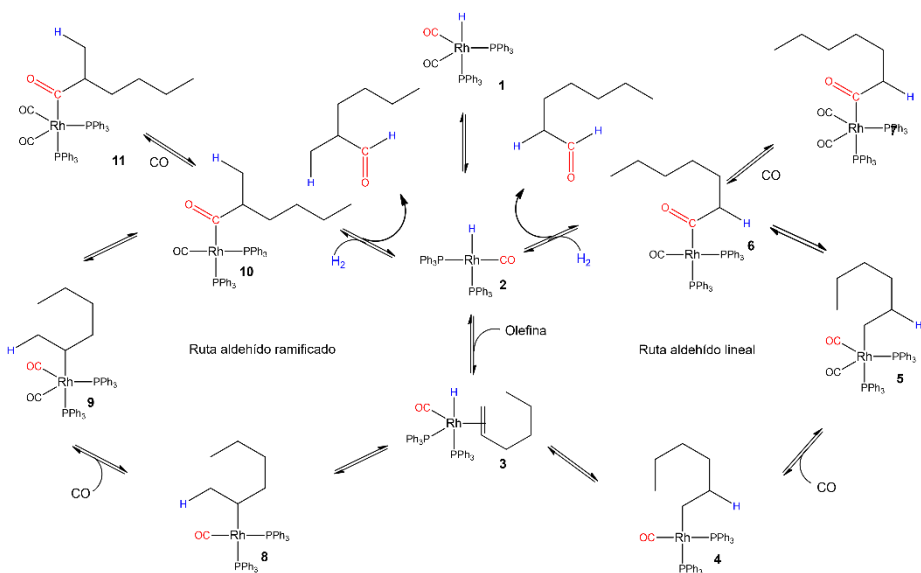
La  $\text{PPh}_3$  es el ligando monodentado más utilizado por ser accesible, económico y bastante estable al aire, aunque en este último aspecto es superado por otros ligandos monodentados, los fosfitos ( $\text{P(OR)}_3$ ), que además contribuyen a incrementar la velocidad de reacción [2,14]. La elección del ligando también puede definir la regioselectividad de la reacción, como ocurre cuando se utilizan ligandos quelantes bidentados, más voluminosos y rígidos, con gran impedimento estérico que inducen la formación de aldehídos lineales [15,16].

Actualmente, el mecanismo aceptado para la hidroformilación es el propuesto por Richard F. Heck y David Breslow, aunque se han incorporado algunas modificaciones desde que se presentó en 1961 [2,17].

En el mecanismo expuesto en la **Figura 6.3**, el complejo **1** experimenta una descoordinación de un ligando carbonilo para generar una posición vacante a la que pueda coordinarse la olefina para dar el intermedio común **3**. En el siguiente paso, se produce la migración del hidruro hacia la cadena olefínica, lo que conlleva la formación de la especie alquilo de rodio. Este paso es crucial en la definición de la regioselectividad del aldehído producto, ya que dependiendo de si la migración del hidruro se produce hacia el C2 o el C1 (especies **4** y **8** respectivamente) se formará el aldehído lineal o el ramificado. Tras este paso, otra molécula de monóxido de carbono entra en la esfera de coordinación del rodio para que el grupo alquilo migre hacia el ligando carbonilo, formando así las especies acilo **6** y **10**. En este punto, estas especies tetracoordinadas pueden coordinarse con otra molécula de CO y estar en equilibrio con los intermedios **7** y **11**, o pueden reaccionar directamente con hidrógeno molecular para dar el producto y volver a la etapa inicial.

Los estudios experimentales y teóricos han demostrado que la etapa limitante de la velocidad de un sistema homogéneo depende en gran medida de las condiciones de reacción, es decir, la olefina, el catalizador y las posibles limitaciones de transferencia de masa [10,18].

## Capítulo 6



**Figura 6.3.** Mecanismo de la hidroformilación de 1-hexeno catalizada por rodio [2].

El valor de mercado del rodio viene determinado por la industria del automóvil, ya que el 80% de este metal se emplea en la fabricación de convertidores catalíticos, lo que hace que su precio sea alto y cambiante, y que la separación y posterior recuperación del metal sean indispensables [1,19]. Esta necesidad ha impulsado la investigación de catalizadores heterogéneos capaces de llevar a cabo la reacción de hidroformilación de forma competitiva.

Se han realizado importantes esfuerzos para desarrollar catalizadores heterogéneos para este proceso. Como por ejemplo, la heterogeneización de catalizadores homogéneos sobre diferentes soportes: polímeros orgánicos porosos (POPs) constituidos por ligandos fosforados funcionalizados con grupos vinilo [8,20], composites de sílica y polímeros orgánicos [21]. Otro grupo de catalizadores heterogéneos son aquellos basados en átomos aislados o nanopartículas soportadas sobre óxidos inorgánicos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22], CeO<sub>2</sub> [10], CoO [23] principalmente con rodio metálico como especie activa, y que han mostrado resultados prometedores. A pesar del relevante papel de los ligandos fosforados en

los catalizadores homogéneos para hidroformilación [5], el efecto de los fosfuros de rodio como catalizadores de la reacción mencionada apenas se ha investigado.

Los pasos que constituyen el mecanismo por el que se produce la hidroformilación en condiciones heterogéneas son muy similares a los del proceso homogéneo:

- 1) En primer lugar, se produce la adsorción del alqueno en el modo  $\pi$  paralelo a la superficie en un proceso altamente exotérmico.
- 2) Tras este paso, las etapas que continúan son la adsorción y la disociación del  $H_2$ , uno de estos dos átomos de hidrógeno se añade al alqueno adyacente para formar el alquilo.
- 3) Posteriormente, se inserta el monóxido de carbono entre el alquilo y el metal.
- 4) Finalmente, el segundo átomo de H ataca al ligando acilo para liberar al aldehído y regresar a la etapa inicial.

Como se ha comentado anteriormente, las aminas se encuentran entre los derivados que se pueden obtener a partir de aldehídos. La reacción de hidroaminometilación (HAM), descubierta por el equipo de Walter Reppe en la compañía BASF en los años 40 es un proceso de 3 pasos en el que se crean nuevos enlaces C-C y C-N [14,24,25]. En el primer paso de esta reacción tándem, una olefina se transforma en aldehído en la etapa de hidroformilación. Después, este aldehído intermedio reacciona con una amina primaria o secundaria para dar una enamina por condensación, que a su vez será reducida para dar la amina saturada. Otros métodos sintéticos utilizados para obtener aminas a gran escala son: la sustitución de haluros de alquilo o alcoholes; la hidrocianación de alquenos seguida de una reducción; la reducción de grupos nitrilo, amida o nitro; etc. [26–29]. Algunos de estos procesos tienen las desventajas de necesitar etapas de purificación, requerir el uso de reactivos tóxicos como el HCN o generar subproductos nocivos como los haluros de hidrógeno [27,30–32]. Por su parte, la reacción de hidroaminometilación es un proceso directo en el que el agua es el único subproducto.

## Capítulo 6

La importancia de la reacción de hidroaminometilación se debe a que a partir de materiales de partida de bajo coste, como son las olefinas, se pueden obtener aminas de alto valor, ya que se espera que su valor de mercado crezca por encima de los 19,90 billones de dólares en los próximos años [14,33]. Las aminas se usan como compuestos de partida en una gran variedad de ámbitos. Los monómeros de amina se usan para sintetizar poliureas y poliamidas, como el Nylon 6,6 [31,34]. Además, en el sector farmacológico el grupo amina está presente en grupos de medicamentos como los antihistamínicos (Fexofenadine o Terfenadine), los antidepresivos (como Escitalopram) o los antipsicóticos (como Aripiprazol) [29,31,35].

Desde el descubrimiento de la reacción HAM catalizada por complejos de hierro bajo severas condiciones de reacción (temperaturas superiores a los 300°C y presiones de hasta 150 bar) [14,26], la mayoría de los trabajos publicados en los últimos años tratan de suavizar estas condiciones de reacción mediante el empleo de complejos de rodio como catalizadores [28,36]. A pesar de los avances realizados en la catálisis de HAM, la separación y el reciclado del catalizador a día de hoy siguen siendo un reto. Los nuevos planteamientos pasan por la inmovilización de complejos de rodio sobre carbón o sobre matrices sol-gel [35,37], la encapsulación de Rh en polímeros porosos orgánicos, el empleo de sílice funcionalizada con aminas o Rh soportado sobre hidroxiapatita [27,30,38].



## 6.2 Objetivos

Una vez conocidas las características de la reacción y los retos que plantea, se exponen los objetivos principales para este capítulo:

- Aplicar catalizadores de rodio heterogéneos estables y reutilizables en la hidroformilación de olefinas.
- Comprobar el efecto que tiene la presencia de fósforo en la actividad catalítica y la estabilidad del material, así como justificar si la selección de los precursores de Rh y P para la síntesis de nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P ejerce un impacto sobre los resultados experimentales.
- Comparar la actividad catalítica de estos catalizadores heterogéneos con uno homogéneo de demostrada eficacia en la hidroformilación de olefinas.

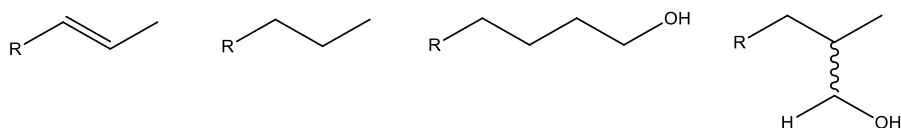
## 6.3 Resultados y discusión

### 6.3.1 Estudio catalítico de la hidroformilación de olefinas en fase líquida: efecto del fósforo y del método de síntesis

Los catalizadores heterogéneos de rodio desarrollados en esta tesis se han estudiado y comparado para establecer si al igual que en los complejos homogéneos con ligandos fosfina, también existe un efecto positivo debido a la introducción de fósforo en los materiales.

Las reacciones se llevaron a cabo bajo 40 bar de presión de gas de síntesis (CO:H<sub>2</sub>, 1:1) durante un tiempo de reacción de 5 horas, con 1-hexeno como sustrato modelo. Bajo estas condiciones, en las que están presentes hidrógeno y un catalizador activo en hidrogenación, el sustrato y los productos pueden hidrogenarse para generar alcanos y alcoholes (**Figura 6.4**), de hecho, la hidrogenación de alquenos está más favorecida termodinámicamente [2].

## Capítulo 6



**Figura 6.4.** Posibles subproductos de la hidroformilación de olefinas.

Además de los subproductos mencionados, la olefina puede isomerizar bajo estas condiciones, dando lugar a una mezcla de alquenos terminales e internos, que también pueden reaccionar durante la hidroformilación. En los experimentos realizados, aparte de la isomerización del alqueno, no se detectaron productos de hidrogenación en ninguna de las reacciones llevadas a cabo.

Teniendo en cuenta que los catalizadores Rh@C, Rh<sub>2</sub>P-1@C y Rh<sub>2</sub>P-2@C tienen tamaños de partícula similares y que los que presentan fósforo en su composición muestran conversiones más altas que el Rh@C (**Tabla 6.1**, entradas 1, 3 y 5), se puede descartar que las diferencias en el comportamiento catalítico se deban a variaciones en el tamaño de los nanocristales sino a la presencia de fósforo.

**Tabla 6.1.** Hidroformilación de 1-hexeno con catalizadores de Rh soportados sobre carbón.<sup>a</sup>

#	Catalizador	T <sup>a</sup> (°C)	Rh:C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Conversión (%)	Selectividad (%)	ratio <i>n/iso</i>	TOF <sup>b</sup> / TOF <sup>c</sup> (h <sup>-1</sup> )		TON <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
1	1%Rh-P-1@C	60	1:500	96	99	2,1:1	299	3566	873	10391
2	5%Rh <sub>2</sub> P-1@C	60	1:500	77	69	2,2:1	60	155	196	1427
3	1%Rh <sub>2</sub> P-2@C	60	1:500	100	83	1,2:1	353	1178	1431	4770
4	5%Rh <sub>2</sub> P-2@C	60	1:500	67	61	2,2:1	100	334	210	701
5	1%Rh@C	60	1:500	63	72	2,0:1	308	308	1241	1241
6	5%Rh@C	60	1:500	4	-	-	-	-	-	-
7	1%Rh-N@C	60	1:500	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 40 bar (CO/H<sub>2</sub> = 1:1), 60 °C, 1,5 mL tolueno, 5 horas; <sup>b</sup> TOF y TON se calcularon considerando todo el Rh presente. <sup>c</sup> Calculado en función del rodio accesible, obtenido por quimisorción de CO. Los TOF se calcularon a conversiones menores del 20%.

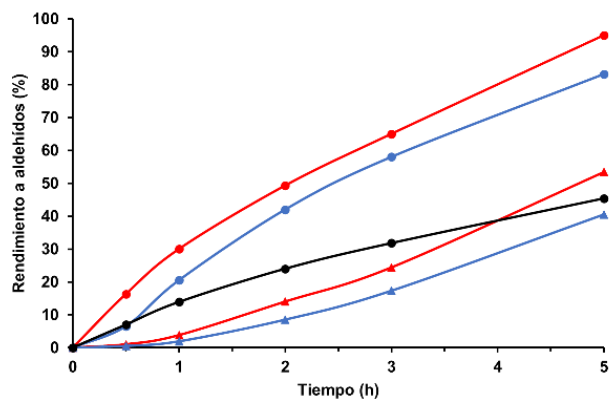
Las técnicas espectroscópicas utilizadas han permitido relacionar el rendimiento catalítico de los materiales con las diferencias encontradas en cuanto a variaciones electrónicas y estructurales de las especies basadas en rodio. En el análisis por XPS de Rh<sub>2</sub>P-1@C se observó que existe un desplazamiento de las señales del rodio hacia energías de enlace más altas, así como en XANES también se detectó un desplazamiento del borde de absorción del rodio. Estos resultados indican que en la especie Rh<sub>2</sub>P existe una carga parcial positiva en el átomo metálico, que se relaciona con una coordinación a moléculas nucleofílicas durante la reacción, tales como alquenos y CO, lo que supone una ventaja sobre el rodio en estado neutro.

Por otro lado, las distancias de enlace Rh-Rh de Rh<sub>2</sub>P-1@C y Rh@C obtenidas mediante EXAFS, 2,737 y 2,684 Å respectivamente, muestran que la distancia Rh-Rh en la especie Rh<sub>2</sub>P es ligeramente superior a la del Rh<sup>0</sup>, lo cual podría favorecer la coordinación de los reactivos sobre un mismo átomo de rodio en lugar de sobre dos átomos adyacentes. El efecto de la introducción del fósforo en partículas de rodio ha sido estudiado previamente en otros trabajos mediante cálculos DFT en los que se ha determinado que la energía de activación global de la hidroformilación es menor para las nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P que para las de Rh. Las etapas del mecanismo para Rh y Rh<sub>2</sub>P son esencialmente las mismas, y lo que distingue que una especie sea más eficiente que otra es la reducción de las energías de activación en cada uno de los pasos. Además, se produce un cambio en el paso limitante de la velocidad, ya que deja de ser la inserción de CO para ser la hidrogenación de la etapa final [39].

En cuanto a la actividad de los catalizadores basados en la especie fosforo, Rh<sub>2</sub>P-1@C y Rh<sub>2</sub>P-2@C, el primero muestra selectividad a aldehídos más alta que Rh<sub>2</sub>P-2@C. Este resultado catalítico está en consonancia con lo observado en las medidas XAS, ya que el catalizador Rh<sub>2</sub>P-2@C mostró un espectro mixto entre las especies Rh<sub>2</sub>P y Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aunque los dos métodos sintéticos producen la formación de nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P activas en hidroformilación, el material preparado con RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como

## Capítulo 6

precursor es el que genera las especies de  $Rh_2P$  de una forma más selectiva y por tanto más activas (**Figura 6.5**).



**Figura 6.5.** Condiciones de reacción: Rh/olefina 1:500, 1,5 mmol de 1-hexeno, 1,5 mL de tolueno, 40 bar de presión de  $H_2/CO$  (1/1),  $60^\circ C$ . Rendimiento a aldehídos utilizando como catalizadores:  $Rh_2P-1@C$  (●),  $Rh_2P-2@C$  (●),  $Rh@C$  (●), 5% $Rh_2P-1@C$  (▲), 5% $Rh_2P-2@C$  (▲).

### 6.3.2 Estudio del efecto de la carga metálica en la actividad catalítica

Una vez que se ha optimizado qué composición y qué método de síntesis son los más adecuados, y que se ha determinado que el catalizador  $Rh_2P-1@C$  es el más activo, se ha realizado un estudio del efecto de la carga metálica.

Al utilizar los materiales 5% $Rh_2P-1@C$ , 1% $Rh_2P-1@C$ , 0,5% $Rh_2P-1@C$  y 0,3% $Rh_2P-1@C$  como catalizadores en la hidroformilación del 1-hexeno se observó la siguiente tendencia (**Tabla 6.2**):

- Aunque el contenido de rodio se reduzca a la mitad y a la cuarta parte, la actividad catalítica en términos de conversión no se ha visto afectada de forma considerable. Se logra una conversión total a las tres cargas de rodio más bajas con sólo una ligera disminución de la selectividad con el material 0,3% $Rh_2P-1@C$  (**Tabla 6.2**, entrada 4).

- Sí que se aprecia un descenso tanto de la conversión como de la selectividad cuando se incrementa la carga metálica hasta el 5% (**Tabla 6.2**, entrada 5).

Esta tendencia podría explicarse por el hecho de que una reducción en el contenido de rodio provoca una disminución en el diámetro medio de las nanopartículas con tamaños de 2,1, 1,8 y 1,3 nm para 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, 0,5%Rh<sub>2</sub>P-1@C y 0,3%Rh<sub>2</sub>P-1@C, respectivamente. El porcentaje de nanopartículas con un tamaño menor de 1 nm es mayor en el material al 0,3%, lo que significa que este catalizador podría mostrar una interacción diferente con los sustratos que sus equivalentes de mayor tamaño [40]. De hecho, una disminución en el tamaño de partícula suele asociarse con un aumento del ratio de los átomos superficiales situados en vértices y aristas con respecto a los átomos en planos, y esto podría verse reflejado en el aumento de los átomos de rodio disponibles para la hidroformilación [41].

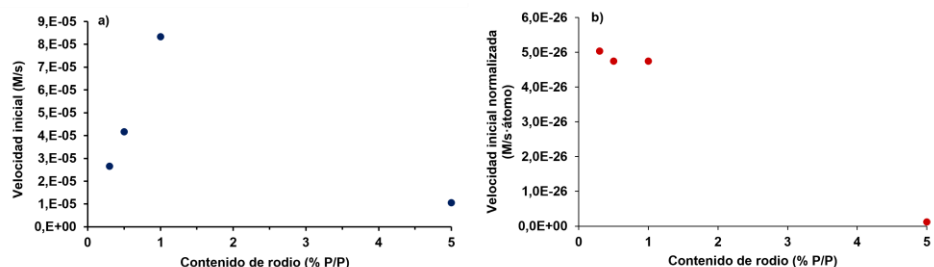
**Tabla 6.2.** Hidroformilación de 1-hexeno con catalizadores de Rh soportados sobre carbón preparados a diferentes concentraciones de metal.<sup>a</sup>

#	Catalizador	Rh:C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Conv. (%)	Sel. (%)	ratio <i>n</i> / <i>iso</i>	TOF <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup>	TON <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
						(h <sup>-1</sup> )			
1	1%Rh <sub>2</sub> P-1@C	1:500	96	99	2,1:1	299	3566	873	10391
2	1%Rh <sub>2</sub> P-1@C	1:1000	99	86	1,3:1	874	5236	2778	18030
3	0,5%Rh <sub>2</sub> P-1@C	1:1000	100	84	1,7:1	446	3000	3000	17379
4	0,3%Rh <sub>2</sub> P-1@C	1:1700	98	75	2,0:1	549	2865	4195	25862
5	5%Rh <sub>2</sub> P-1@C	1:500	77	69	2,2:1	60	155	196	1427

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 40 bar (CO/H<sub>2</sub> = 1:1), 60 °C, 1,5 mL tolueno, 5 horas; <sup>b</sup> TOF y TON se calcularon considerando todos el Rh presente. <sup>c</sup> Calculado en función del rodio accesible, obtenido por quimisorción de CO. Los TOF se calcularon a conversiones menores del 20%.

El catalizador que presenta una mayor velocidad inicial es el 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C (**Figura 6.6a**), pero al normalizar las velocidades iniciales de estos catalizadores dividiéndolas por el número total de átomos (**Figura 6.6b**) se observa que los valores obtenidos para los catalizadores a bajas concentraciones son similares. Esta tendencia demuestra que la reacción no es sensible a los tamaños de las nanopartículas a las cargas metálicas de 1, 0,5 y 0,3%.

## Capítulo 6



**Figura 6.6.** a) Representación de la velocidad lineal frente al contenido de rodio de los catalizadores basados en Rh<sub>2</sub>P-1@C. b) Representación de la velocidad inicial normalizada por la cantidad total de átomos de rodio frente al contenido de rodio de los sistemas Rh<sub>2</sub>P-1@C. Condiciones de reacción: 1,5 mmol de 1-hexeno, 1,5 mL de tolueno, 40 bar de presión de H<sub>2</sub>/CO (1/1), 60°C.

### 6.3.3 Generalidad de la reacción con el catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C

Para profundizar en la aptitud del material en la reacción de hidroformilación y conocer su ámbito de aplicación, además del 1-hexeno, se probaron otras olefinas con el catalizador 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C (**Tabla 6.3**). Los alquenos estudiados son los siguientes:

- Una olefina de cadena corta: propileno.
- Un alqueno interno cíclico y no isomerizable: ciclohexeno.
- Un compuesto aromático: estireno.
- Una olefina de cadena larga: *n*-octeno.

El catalizador 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C es capaz de alcanzar una conversión total con el estireno y el propileno, y en el caso de este último, los rendimientos para los productos lineal y ramificado son prácticamente idénticos por la ausencia de impedimento estérico en la molécula y por tanto, de una orientación preferente.

En cuanto al estireno, a 60°C, el aldehído ramificado es el predominante, y esto concuerda con los resultados descritos en otros trabajos, tanto con catalizadores homogéneos como heterogéneos [10,39,42].

En general, los rendimientos son excelentes, excepto para el ciclohexeno, cuyo resultado anormalmente bajo se debe a su naturaleza de alqueno interno que implica una dificultad al aproximarse al sitio catalítico. De hecho, esta es la temperatura más baja descrita hasta la fecha para hidroformilación de alquenos en fase líquida con un catalizador heterogéneo capaz de mantener unos valores de TOF elevados (3000-5000 h<sup>-1</sup>).

**Tabla 6.3.** Hidroformilación de diferentes olefinas con 1%Rh<sub>2</sub>P@C como catalizador. Condiciones de reacción: 30 mg de 1%Rh<sub>2</sub>P@C, Rh/olefina 1:500, 1,5 mmol de olefina, 1,5 mL de tolueno, 40 bar de presión de H<sub>2</sub>/CO (1/1), 60°C.

Sustrato	Conversión (%)	Rendimiento a aldehídos (%)	<i>n/iso</i>
1-hexeno	96	94	2,1:1
Ciclohexeno	51	51	-
Estireno	99	99	1:3,8
1-octeno	97	84	1,6:1
Propileno	98	98	1:1

### 6.3.4 Comparación de la actividad catalítica de Rh<sub>2</sub>P-1@C y RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Con el objetivo de combinar la actividad y la selectividad de los catalizadores moleculares junto con las ventajas de estabilidad catalítica y fácil recuperación de los heterogéneos, se ha investigado acerca de la heterogeneización de catalizadores de rodio activos en hidroformilación [43]. Tras determinar que de los catalizadores estudiados, 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C es el que presenta mejores características en términos de actividad catalítica, se compararon los perfiles cinéticos obtenidos para la hidroformilación de 1-hexeno con este material y con el complejo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como referente de catalizador homogéneo. Este efecto ha sido demostrado teóricamente tras obtener mediante cálculos DFT, la densidad proyectada de los estados (PDOS, del inglés *projected density of states*) de la superficie de los átomos de Rh, donde los centros de la banda

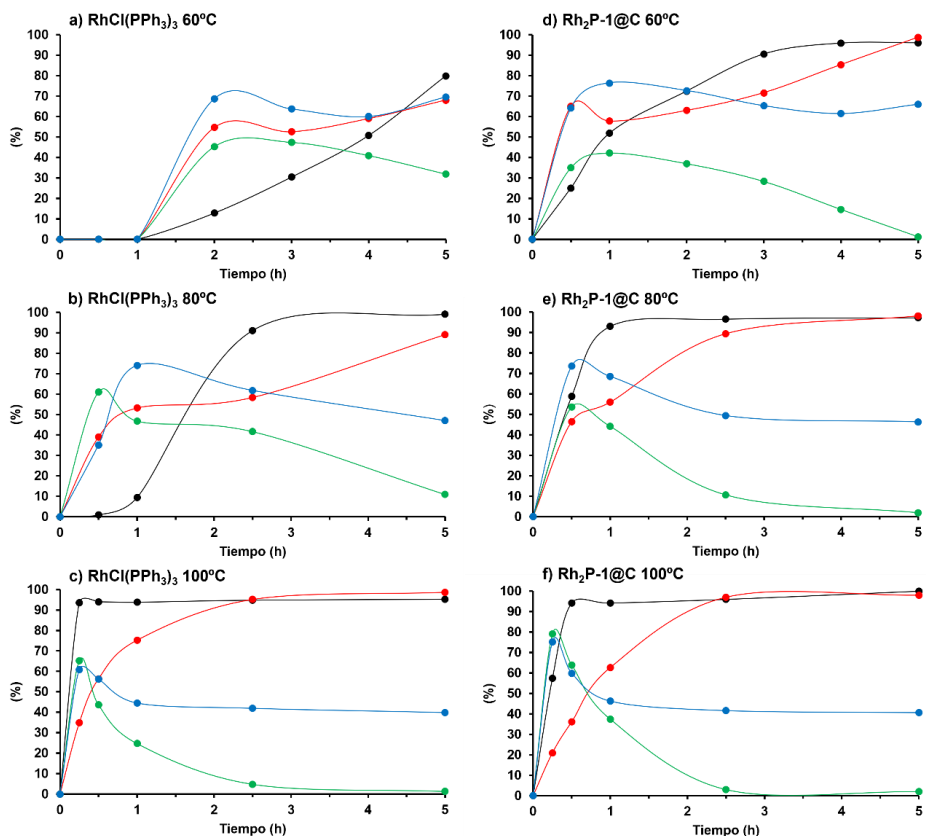
## Capítulo 6

$d$  de las especies Rh, Rh<sub>2</sub>P and RhP<sub>2</sub> tienen valores de -1,40, -1,68 y -2,47 eV, respectivamente [39]. Basándonos en estos PDOS, la especie Rh<sub>2</sub>P muestra picos similares a los de [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, revelando una similitud entre las estructuras electrónicas de ambas especies y aclarando el origen del potencial de Rh<sub>2</sub>P como catalizador heterogéneo en la hidroformilación de olefinas [39].

Una de las principales diferencias que se observan al comparar los perfiles cinéticos de ambos tipos de catalizadores es que el complejo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> presenta ciertos tiempos de inducción, a 60°C y a 80°C, de 0,5 y 1 hora, respectivamente que no se observan en el catalizador heterogéneo (**Figura 6.7**).

Se trata de un comportamiento previsible previamente descrito en bibliografía, específicamente en ensayos realizados sobre complejos haluro [44]. Durante este periodo sin actividad aparente, el catalizador debe convertirse en su forma activa, lo que implica la formación del complejo hidruro carbonilo (RhH(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) [45]. Para demostrar que la especie activa se forma durante este tiempo de inducción, se preparó la mezcla de reacción sin la olefina y se trató con la mezcla H<sub>2</sub>:CO (1:1) durante 1 hora, transcurrido este tiempo se introdujo el 1-hexeno y la reacción comenzó inmediatamente sin tiempo de inducción. Esto confirma que la especie activa se forma durante este periodo y que la hidroformilación comienza una vez que se alcanza una concentración suficiente de especies hidruro carbonilo. Además, la ausencia de olefina evitaría que ésta compita con el monóxido de carbono por el acceso a la esfera de coordinación [42].





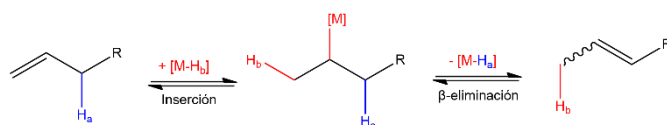
**Figura 6.7.** Los perfiles cinéticos gráficas de la izquierda se corresponden con RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como catalizador a 60 °C (a), 80 °C (b) y 100 °C (c), y los de la derecha con 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C a 60 °C (d), 80 °C (e) y 100 °C (f). Los perfiles en negro indican la conversión de 1-hexeno (●), en rojo la selectividad a aldehídos (●), en verde la selectividad a los isómeros del 1-hexeno (●) y en azul la selectividad al aldehído lineal (●). Las condiciones de reacción son las siguientes: Ratio Rh/olefina 1:500, 1,5 mmol de 1-hexeno, 1,5 mL de tolueno, presión 40 bar, relación H<sub>2</sub>/CO = 1/1.

Uno de los parámetros utilizados para describir las reacciones de hidroformilación es la regioselectividad de los aldehídos producto, que se suele expresar como el ratio entre aldehído lineal/ramificado (*n/iso*) [46]. En la mayoría de las aplicaciones, se intenta evitar la formación de mezclas de isómeros, especialmente en la química industrial, donde los aldehídos lineales (*n*) son los más apreciados. Durante la hidroformilación de una olefina terminal, se pueden formar dos regioisómeros a partir del mismo

## Capítulo 6

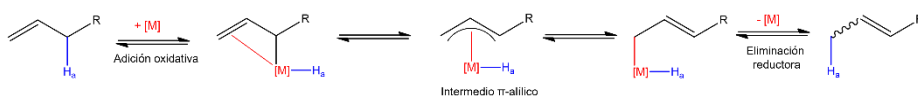
alqueno según la posición en la que se adiciona el átomo de hidrógeno. Esta regioselectividad puede controlarse mediante pequeños cambios en la estructura del sustrato o con ligandos más voluminosos o rígidos, en el caso de un catalizador homogéneo [15,16]. Sin embargo, cuando el sustrato de la reacción es una olefina isomerizable, la situación es diferente, ya que la isomerización y la hidroformilación son procesos competitivos que comparten el catalizador y algunos intermedios de reacción. Este incremento en el número de preequilibrios hace que la situación sea difícilmente manejable [46]. La isomerización ocurre por dos mecanismos diferenciados:

- Mecanismo alquílico: se produce en presencia de hidrógeno o ácidos mediante la inserción del hidruro metálico en el alqueno para dar un intermedio alquílico (**Figura 6.8**), seguida de una eliminación del hidrógeno en posición  $\beta$ . Es el mecanismo más relevante en las reacciones catalizadas por rodio [47–49].



**Figura 6.8.** Mecanismo de isomerización alquílica.

- Mecanismo alílico: ocurre a través de un intermedio  $\pi$ -alílico formado con el hidruro metálico (**Figura 6.9**) [50].



**Figura 6.9.** Mecanismo de isomerización alílica.

Según lo anteriormente comentado, la regioselectividad de los productos de hidroformilación del 1-hexeno puede verse afectada tanto por la reacción de hidroformilación en sí misma como por la de isomerización. Los posibles aldehídos que se pueden obtener a partir de él son heptanal y 2-metilhexanal, este último producto compartido con el 2-hexeno. El 2-

etilpentanal se obtiene únicamente a partir de los isómeros 2-hexeno y 3-hexeno (Figura 6.10).

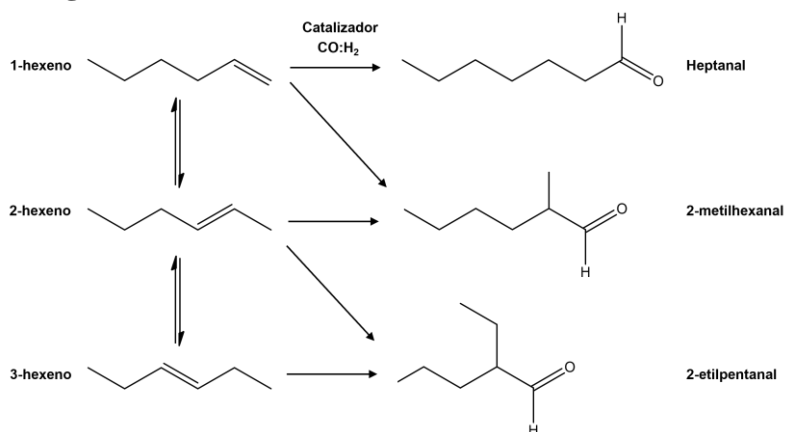


Figura 6.10. Isómeros del 1-hexeno y posibles productos de hidrogenación.

Al examinar la dependencia de la regioselectividad con la temperatura, se observa que para ambos catalizadores se obtienen ratios *n/iso* más altos a temperaturas menores, además de que la selectividad a aldehídos también es superior en la primera etapa de la reacción. A temperaturas mayores, se produce el efecto inverso, ya que se favorece la migración del doble enlace haciendo que la isomerización sea la reacción mayoritaria a tiempos cortos [51]. Esto provoca que la cantidad de olefinas internas sea considerablemente superior a la del alqueno terminal y que por tanto, la regioselectividad esté dirigida hacia los aldehídos ramificados.

Tabla 6.4. Resultados catalíticos obtenidos para RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y 1% Rh<sub>2</sub>P-1 @C.<sup>a</sup>

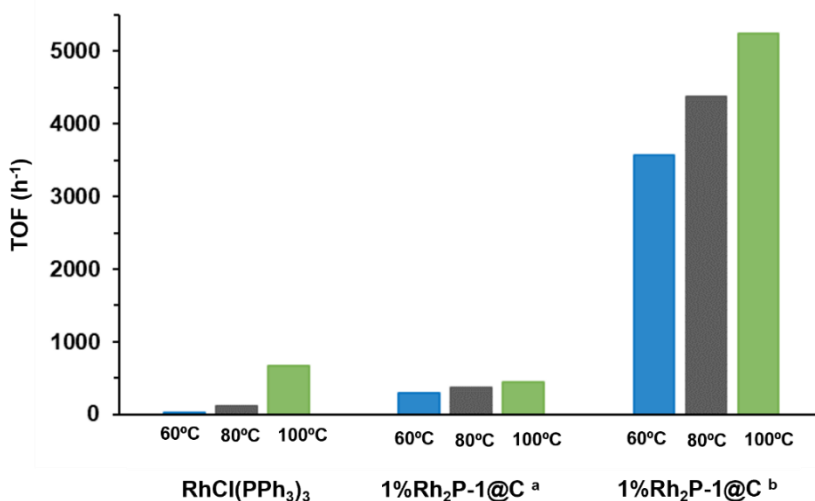
Entrada	Catalizador	T <sup>a</sup> (°C)	Rh:C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Con. (%)	Sel. (%)	ratio <i>n/iso</i>	TOF <sup>b</sup> TOF <sup>c</sup>		TON <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
							(h <sup>-1</sup> )			
1	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	60	1:500	80	68	2,3:1	33	-	280	-
2	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	80	1:500	100	89	0,9:1	109	-	453	-
3	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100	1:500	95	99	0,7:1	674	-	483	-
4	1%Rh <sub>2</sub> P-1@C	60	1:500	96	99	2,1:1	299	3566	873	10391
5	1%Rh <sub>2</sub> P-1@C	80	1:500	97	98	0,9:1	368	4375	876	10434
6	1%Rh <sub>2</sub> P-1@C	100	1:500	100	98	0,7:1	441	5250	877	10609

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 40 bar (CO/H<sub>2</sub> = 1:1), 60 °C, 1.5 mL tolueno, 5 horas; <sup>b</sup> TOF y TON se calcularon teniendo en cuenta todo el metal presente. <sup>c</sup> TOF y TON se calcularon considerando el Rh accesible según los resultados de quimisorción de CO para los catalizadores heterogéneos, para RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sólo se calculó con el Rh total. Todos los TOF se calcularon a conversiones menores del 20%.

## Capítulo 6

Otro parámetro indicativo de la alta actividad catalítica de los centros metálicos son los valores de TOF (*Turnover Frequency*). En el caso del catalizador heterogéneo, este valor se ha obtenido considerando por un lado que todo el rodio presente es accesible (**Tabla 6.4**, TOF<sup>b</sup>) y por otro, que según los resultados de quimisorción de CO únicamente el 8,4% del rodio total está disponible (**Tabla 6.4**, TOF<sup>c</sup>).

Estos resultados se exponen de forma gráfica en la **Figura 6.11**. Al comparar el catalizador homogéneo con el heterogéneo, el valor de TOF obtenido para 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, considerando que todo el rodio presente participa en la reacción, supera a 60°C y 80°C al del complejo de Wilkinson en las mismas condiciones catalíticas. Este hecho se intensifica cuando sólo se tiene en cuenta la fracción de rodio accesible a las moléculas de CO, lo cual señala la alta actividad catalítica de los centros habilitados.



**Figura 6.11.** Comparación de los valores de TOF obtenidos a partir de los moles de producto para la hidroformilación de 1-hexeno a 60, 80 y 100°C con RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C como catalizadores. <sup>a</sup> Los valores de TOF se calcularon con todo el rodio presente en el material. <sup>b</sup> Los valores de TOF se obtuvieron a partir del rodio accesible según los resultados de quimisorción de CO.

### 6.3.4.1 Cálculo de la energía de activación

Finalmente, para terminar de demostrar que el material 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C es un sustituto adecuado del complejo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, se determinaron las energías de activación de la hidroformilación del 1-hexeno para cada uno de ellos. En primer lugar, se calcularon los órdenes de reacción con respecto al 1-hexeno a dos concentraciones diferentes a la misma temperatura, 60°C. Usando la ecuación de velocidad para una reacción química (Ec. 1), se determinó un orden de reacción de 1 con respecto al alqueno tanto en condiciones homogéneas como heterogéneas.

$$v = k \cdot [A]^x \quad (\text{Ec. 1})$$

A continuación, las reacciones se llevaron a cabo a 60, 80 y 100°C, por un lado con el complejo homogéneo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y por otro con 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C como catalizador heterogéneo. A partir de los perfiles cinéticos de cada uno de ellos, se obtuvieron las constantes cinéticas  $k$  como la pendiente de la ecuación cinética de primer orden (**Tabla 6.5**, ecuación 2).

$$\ln[A] = -k \cdot t + \ln[A_0] \quad (\text{Ec. 2})$$

**Tabla 6.5.** Constantes cinéticas  $k$  para RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C.

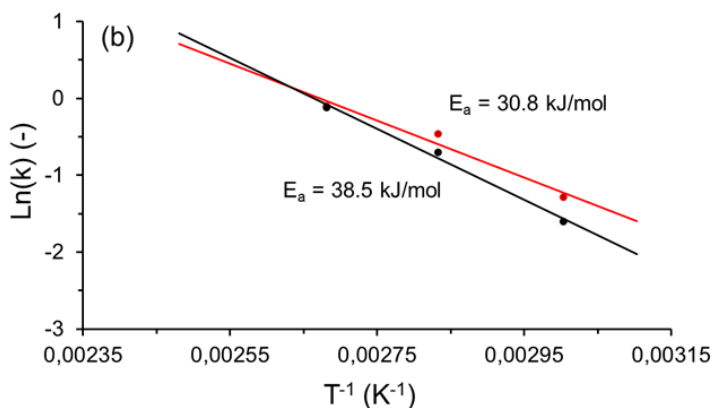
	Temperatura (°C)		
	60	80	100
$k$ RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (s <sup>-1</sup> )	0,2024	0,5320	0,8918
$k$ 1%Rh <sub>2</sub> P-1@C (s <sup>-1</sup> )	0,2772	0,6284	0,9061

Una vez calculadas las constantes cinéticas  $k$  para cada temperatura, utilizando la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica y representando  $\ln k$  frente a  $1/T$ , se obtuvieron las energías de activación aparentes a partir de la pendiente de la gráfica (Ec. 3). Las energías de activación aparentes obtenidas son de 30,8 kJ/mol y 38,5 kJ/mol para 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C y RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, respectivamente (**Figura 6.12**), siendo

## Capítulo 6

estos valores similares a otros encontrados en bibliografía para la hidroformilación del 1-hexeno con catalizadores basados en rodio [52–54]. La similitud en las  $E_a$  demuestra de forma clara que la especie  $Rh_2P$  es un sustituto adecuado de  $[RhCl(PPh_3)_3]$ , lo cual es clave en la sustitución de catalizadores homogéneos en la hidroformilación de olefinas. En este sentido, 1% $Rh_2P$ -1@C es un material con una actividad comparable a la de los sistemas homogéneos con la ventaja añadida de tener mayores conversiones a temperaturas más bajas, además de poder recuperarse fácilmente.

$$\ln k = -E_a/R \cdot T + \ln A \quad (\text{Ec. 3})$$



**Figura 6.12.** Representación gráfica de  $\ln k$  frente a  $1/T$  para la determinación de la energía de activación aparente de 1% $Rh_2P$ -1@C (rojo) y  $RhCl(PPh_3)_3$  (negro).

### 6.3.5 Estabilidad del material $Rh_2P$ -1@C y caracterización post-catálisis

Para que un catalizador heterogéneo se considere eficiente y un potencial sustituto de los homogéneos, se analizan parámetros como la actividad y la selectividad. Sin embargo, para que el catalizador sea considerado como candidato para una potencial aplicación industrial además debe mantener estas características durante un tiempo razonable. La desactivación del catalizador puede deberse a diversos motivos, entre los que se encuentran algunos irreversibles como la sinterización y el lixiviado, o reversibles

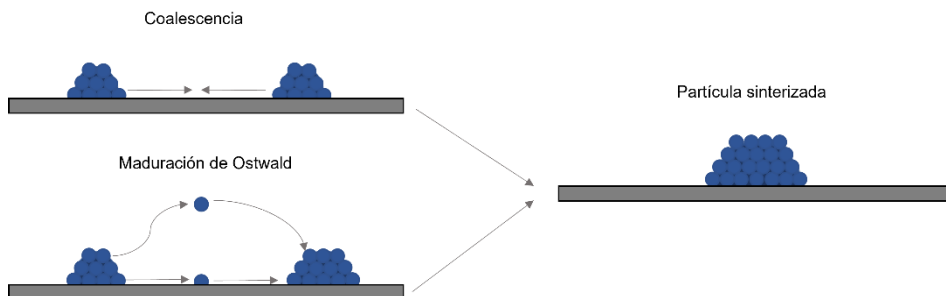
como la deposición de residuos orgánicos (“coke”) sobre los centros activos [55]. Para discernir si se producen o no estos fenómenos se ha recurrido a experimentos catalíticos como la reutilización del catalizador o el filtrado en caliente (*hot filtration*), complementados con la caracterización mediante las siguientes técnicas experimentales: microscopía electrónica, difracción de rayos X de polvo (XRPD) y espectroscopia de absorción de rayos X (XAS).

### 6.3.5.1 Estudio de la sinterización y reúsos

La elevada actividad específica de los materiales basados en nanopartículas se debe a un mayor ratio entre el área superficial y el volumen, y a una mayor proporción de átomos con bajo número de coordinación en los vértices y aristas [56]. Durante la preparación del catalizador o durante su aplicación catalítica las nanopartículas pueden tender a sinterizar, lo cual consiste en el crecimiento de éstas bajo determinadas condiciones [57]. Este fenómeno se produce porque la agregación y formación de partículas grandes está termodinámicamente más favorecida que la de las pequeñas.

La sinterización se puede producir por dos mecanismos: por maduración de Ostwald o por coalescencia (**Figura 6.13**). En este último caso las nanopartículas difunden a través del soporte hasta que se encuentran y se unen para formar una sola de mayor tamaño. La migración está favorecida cuando la interacción metal-soporte es más débil y la unión se produce cuando la separación entre las partículas está por debajo de la distancia crítica, que es de 1 nm [58]. En cuanto a la maduración de Ostwald es responsable de la sinterización de partículas bien dispersas sobre el soporte y consiste en que átomos individuales de partículas soportadas abandonan la superficie de ésta, difunden a través del soporte, de la fase líquida o gaseosa del entorno de la partícula, y se vuelven a depositar sobre la superficie de otras de mayor tamaño, contribuyendo a su crecimiento [57].

## Capítulo 6



**Figura 6.13.** Esquema de los mecanismos de sinterización de las nanopartículas.

Ambos mecanismos conllevan la ruptura de enlaces metal-metal y metal-soporte, por lo que independientemente del mecanismo por el que se produzca la sinterización, la rapidez con la que ocurre está estrechamente relacionada con cambios bruscos en el entorno del catalizador, como variaciones en la atmósfera de reacción, la temperatura o la presión [55,59].

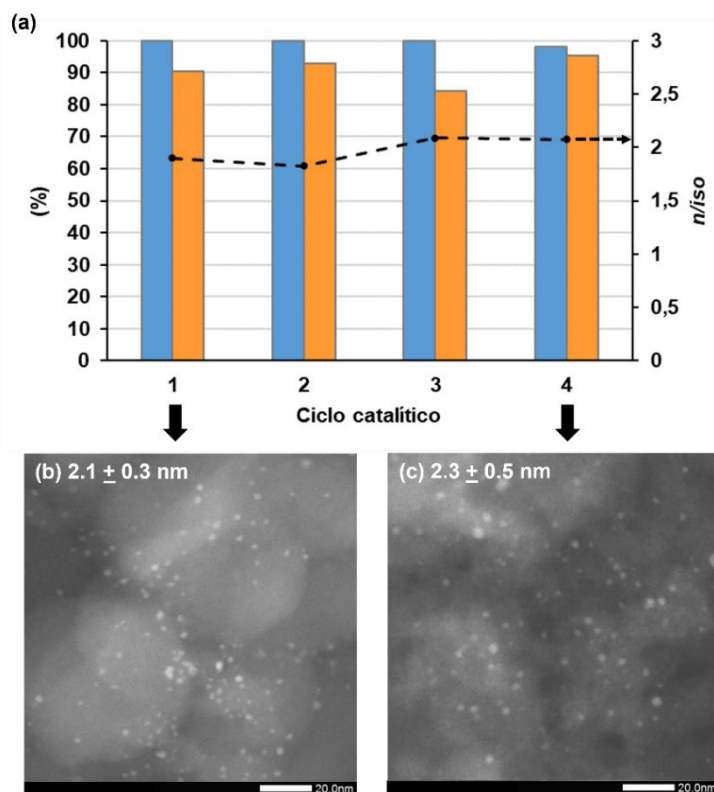
La sinterización se traduce en una disminución del rendimiento catalítico por varios motivos: la reducción de la superficie y el número de centros activos disponibles, la pérdida de parte de los átomos situados en aristas o vértices que poseen alta reactividad y por último, cambios en las propiedades electrónicas que también son sensibles a las variaciones del tamaño.

Para identificar y analizar cómo afectan estos procesos en la reacción de hidroformilación; en primer lugar, se han realizado ensayos de reutilización con el catalizador que presenta mejores resultados en catálisis, el  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$ . En la **Figura 6.14** aparecen representados las conversiones, las selectividades a aldehídos y los ratios *n/iso* durante cuatro ciclos de reacción sucesivos. Se observa que este material muestra buenos resultados con respecto a estos parámetros durante los ciclos analizados, aunque también se aprecia un ligero descenso en la selectividad al tercer uso, que pasa de ser un 93% a un 84%. Una de las posibles razones por las que se produce esta disminución de la selectividad es la sinterización de las nanopartículas, sin embargo, estas crecieron muy ligeramente tras cuatro ciclos catalíticos, concretamente de 2,1 nm a 2,3

200



nm, así que es poco probable que esta sea la causa del descenso de la actividad catalítica (**Figuras 6.14b** y **6.14c**). Otra razón que podría explicar este comportamiento es la adsorción de los productos de reacción sobre la superficie del catalizador, lo cual se confirma mediante la aplicación de un tratamiento térmico a 300°C, que libera al catalizador de esta materia orgánica depositada, permitiendo que éste recupere su actividad inicial sin perder ni modificar sus propiedades intrínsecas [60].

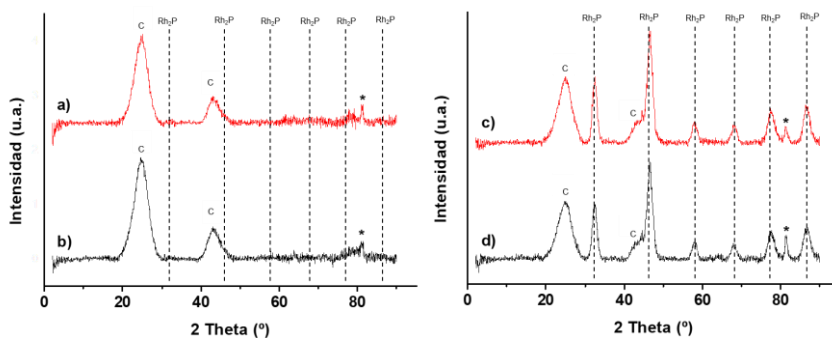


**Figura 6.14.** a) Conversión (azul), selectividad a aldehídos (naranja) y ratio n/iso (línea negra pespunteada) para la hidroformilación del 1-hexeno con Rh<sub>2</sub>P-1@C como catalizador. Condiciones: 4 horas de reacción, 60°C, 40 bar CO:H<sub>2</sub>, ratio Rh:olefina 1:500. b) Imagen HAADF-STEM de Rh<sub>2</sub>P-1@C antes de catálisis. c) Imagen HAADF-STEM de Rh<sub>2</sub>P-1@C tras cuatro ciclos catalíticos.

Para asegurar que no hay cambios en la estructura durante las condiciones de reacción, los materiales 5%Rh<sub>2</sub>P-1@C, 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C, 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C y 1%Rh@C se caracterizaron mediante XRD, HAADF-STEM, HRTEM

## Capítulo 6

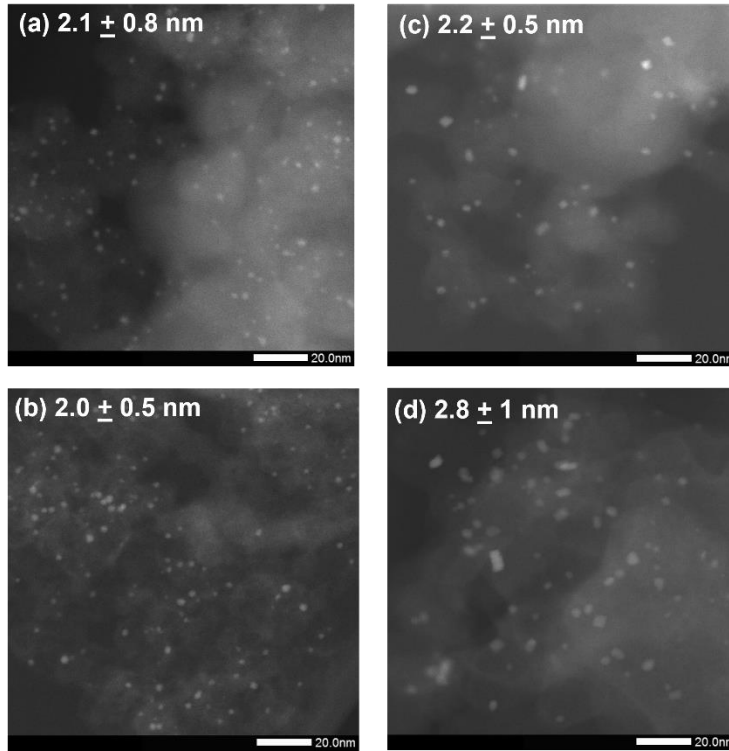
y XAS. El difractograma de XRPD obtenido para el catalizador al 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C tras la reacción (**Figura 6.15b**) no muestra picos de difracción relativos a especies de Rh, lo que indica que no se ha producido una sinterización relevante, de acuerdo con las medidas del tamaño de partícula en las imágenes de HAADF-STEM. Para comprobar que no hay alteraciones en la estructura cristalina tras la catálisis, se han contrastado los difractogramas de XRPD del 5%Rh<sub>2</sub>P-1@C antes y después de las condiciones de reacción, donde no se observan desplazamientos de los picos ni la aparición de otras fases cristalinas del rodio, por lo que se confirma que la especie Rh<sub>2</sub>P se mantiene (**Figura 6.15d**).



**Figura 6.15.** Difractogramas XRPD de: 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C a) antes y b) después de la catálisis; y 5%Rh<sub>2</sub>P-1@C c) antes y d) después de la catálisis. Los picos marcados con un asterisco se deben al portamuestras.

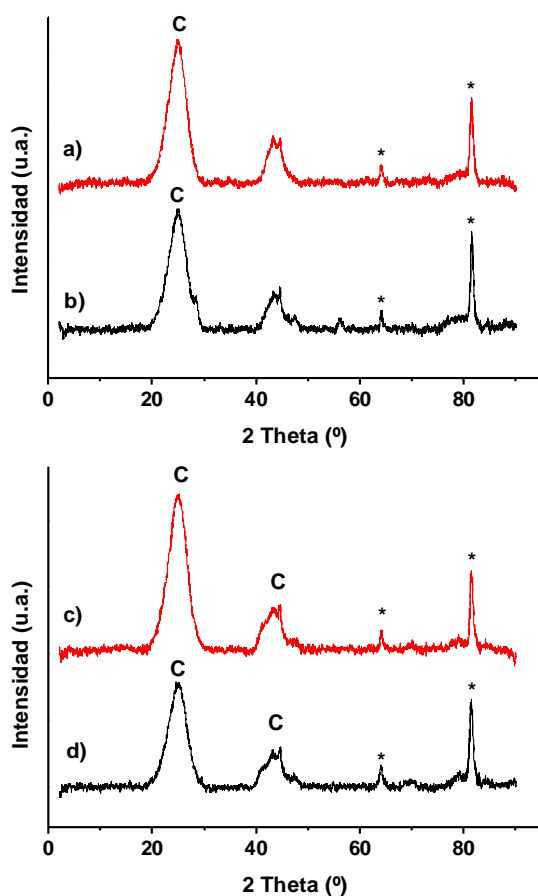
En cuanto a los materiales Rh@C y Rh<sub>2</sub>P-2@C, el que ha experimentado un mayor crecimiento de sus partículas es Rh@C, que ha pasado de tener un diámetro medio de 2,2 a 2,8 nm (**Figura 6.16**) tras un ciclo catalítico. Este crecimiento podría deberse a que el material 1%Rh@C no presenta un recubrimiento de carbón gráfico alrededor de las partículas, que evitaría la sinterización de éstas. En otros trabajos se ha demostrado mediante STEM *in-situ* que un recubrimiento superficial de carbón es capaz de inhibir la sinterización de las nanopartículas actuando como barrera física entre éstas. Cuando dos nanopartículas se encuentran lo bastante cerca como para que se produzca la sinterización, la unión entre éstas se produce por difusión atómica de los átomos superficiales hacia el

cuello de unión. Pero si existe un recubrimiento de carbón, los átomos de metal deben difundir a través del carbón para llegar al cuello, lo que ralentiza el proceso [56,61].



**Figura 6.16.** Imágenes HAADF-STEM de: Rh<sub>2</sub>P-2@C antes (a) y después de catálisis (b), Rh@C antes (c) y después de reacción (d).

El difractograma de XRD de Rh<sub>2</sub>P-2@C (**Figura 6.17**) tras la catálisis muestra dos picos pequeños a 46,7° y 57,9° que pueden asignarse a los planos (220) y (222) de Rh<sub>2</sub>P, lo cual indica la formación de algunos agregados durante la reacción que no se habían observado en las imágenes de microscopía electrónica (**Figura 6.16b**). En las imágenes de HRTEM de los materiales Rh<sub>2</sub>P-1@C, Rh<sub>2</sub>P-2@C y Rh@C no se observan alteraciones de la estructura cristalina.



**Figura 6.17.** Difractogramas XRPD de: 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C a) antes y b) después de la catálisis; y 1%Rh@C: c) antes y d) después de la catálisis. Los picos marcados con un asterisco se deben al portamuestras.

### 6.3.5.2 Lixiviado

La pérdida de metal por lixiviado es otra de las causas de desactivación del catalizador y se considera una limitación seria de la viabilidad de los procesos realizados en fase líquida, especialmente los catalizados por metales nobles [62]. En la reacción de hidroformilación es común que se produzca el lixiviado del metal, ya que en presencia de monóxido de carbono e hidrógeno, el metal soportado puede formar un complejo soluble con éstos como ligandos, el HRh(CO)<sub>5</sub>, y pasar del soporte del catalizador

a la disolución [62–64]. En otros trabajos se ha estudiado la cantidad de metal lixiviado de catalizadores soportados sobre carbón a diferentes presiones de gas de síntesis. Los resultados mostraron que el lixiviado depende de la presión a la que tiene lugar la reacción, con una pérdida del 20% del metal total a una presión de 3,0 MPa, y aproximadamente un 50% de pérdida a 5,0 MPa [65]. Otra estrategia descrita para eliminar el lixiviado consiste en utilizar ácidos como el cítrico, el oxálico o el fórmico como protectores. Utilizando este método el lixiviado se reduce de forma notable, pero a costa de parte de la actividad catalítica [66].

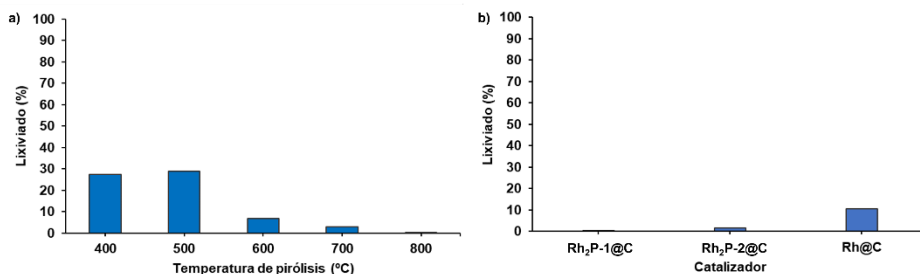
En esta tesis el procedimiento de síntesis aplicado se enfoca hacia una protección física de las nanopartículas, ya que tal y como se ha demostrado en los ensayos de quimisorción de CO el recubrimiento de carbono hace que el rodio de Rh<sub>2</sub>P-1@C no sea tan accesible para los reactivos y la superficie quede menos expuesta a la acción de los agentes (CO e H<sub>2</sub>) que favorecen el lixiviado sin comprometer la actividad catalítica.

En cuanto a la especie de rodio presente, se han encontrado algunos trabajos que emplean nanopartículas de Rh soportadas en hidroformilación y que estudian la pérdida de metal bajo estas condiciones, sin embargo, ninguno sobre nanopartículas de Rh<sub>2</sub>P. En la celda cristalina de esta especie, los átomos de rodio se encuentran fijados en el interior de una estructura de fósforo en la que cada átomo metálico está rodeado por cuatro de fósforo formando un tetraedro. Esta estructura con los átomos de rodio atrapados en la celda de fósforo junto con la protección añadida que proporciona el recubrimiento de carbono son responsables de que el material Rh<sub>2</sub>P-1@C presente una estabilidad catalítica superior [39,43].

Para determinar cuánto Rh se pierde durante la reacción, las mezclas de reacción se filtraron aún calientes, se trataron y se analizaron mediante ICP. Estos análisis proporcionaron información valiosa relativa al lixiviado de los catalizadores de rodio (**Figura 6.18**). En primer lugar, se señala la importancia de la temperatura de pirólisis a la que se sintetiza el catalizador, ya que el metal perdido durante la reacción pasa de ser un 27,3% cuando el catalizador se piroliza a 400°C a ser un 0,2% cuando éste

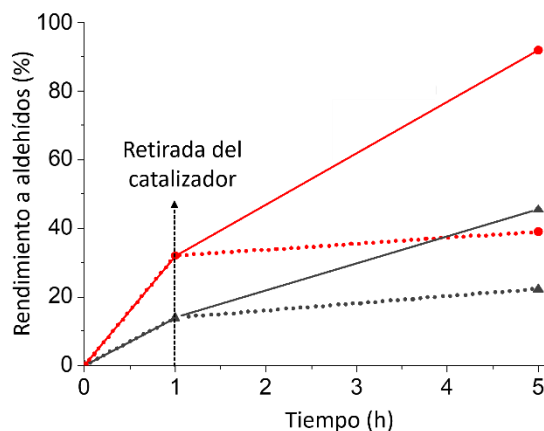
## Capítulo 6

se prepara a 800°C. Por otro lado, existe una diferencia marcada entre el lixiviado de los dos catalizadores fosforados y el de rodio metálico, que se diferencian además de en su composición en que el precursor de Rh@C carece de ligandos orgánicos. Estos resultados ponen de manifiesto la relevancia del recubrimiento de carbono gráfico formado durante la pirólisis que protege las nanopartículas de la sinterización y el lixiviado.



**Figura 6.18.** Porcentajes de rodio lixiviado en función de: a) la temperatura de pirólisis a la que se prepara el material Rh<sub>2</sub>P-1@C, y b) los diferentes catalizadores de rodio soportados sobre carbón.

Para respaldar la naturaleza heterogénea del catalizador y descartar que la reacción se produce en fase homogénea con especies activas en disolución se llevaron a cabo ensayos de filtrado en caliente (*hot filtration*). Para ello se iniciaron dos reacciones idénticas a la vez, tras una hora de reacción, donde la velocidad de reacción es mayor, se filtró una de ellas aún caliente y se volvió a poner el filtrado en un reactor limpio. Se tomaron muestras al mismo tiempo tanto en la reacción filtrada como en la que contenía el catalizador sólido. Se aprecia que el progreso de la reacción 4 horas después de retirar el catalizador es mínimo en comparación con la conversión obtenida para la reacción sin filtrar (**Figura 6.19**), descartando de esta manera cualquier contribución de catálisis homogénea.



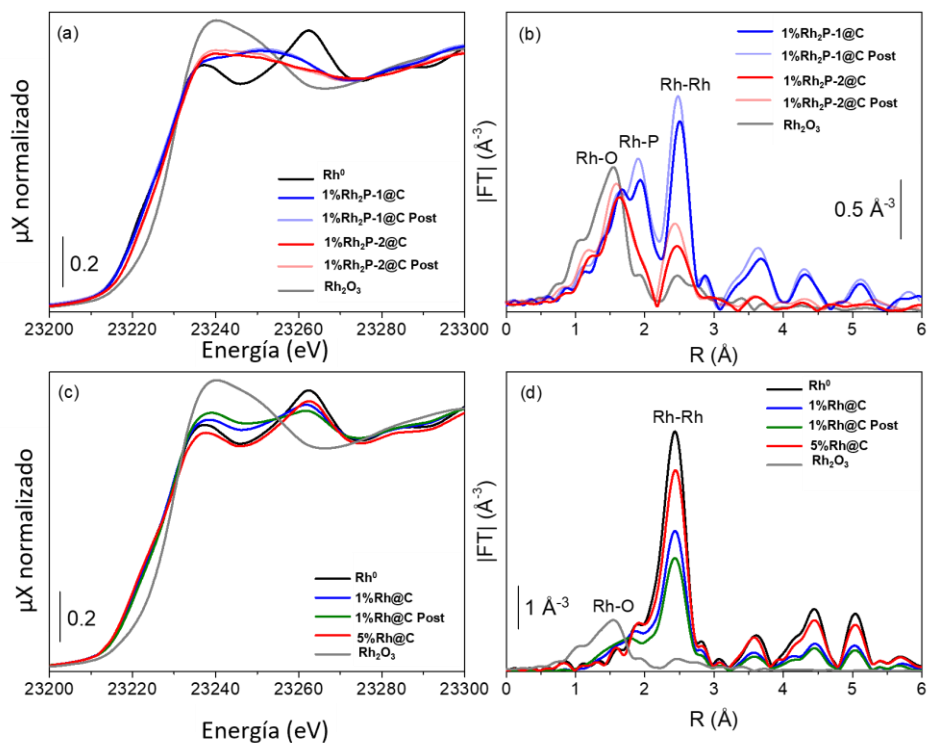
**Figura 6.19.** Perfiles de reacción de Rh<sub>2</sub>P-1@C (rojo) y Rh@C (negro) con (línea de puntos) o sin (línea recta) filtrado en caliente. Condiciones de reacción: Rh/olefin 1:500, 1-hexeno 1,5 mmol, 1,5 mL tolueno, p = 40 bar, H<sub>2</sub>/CO = 1:1, 60 °C.

### 6.3.5.3 Caracterización XAS post-catálisis

La **Figura 6.20** muestra los resultados de XAS para los catalizadores Rh<sub>2</sub>P-1@C, Rh<sub>2</sub>P-2@C y Rh@C antes y después de la reacción de hidroformilación. El espectro XAS de Rh<sub>2</sub>P-1@C tras la reacción apenas cambia con respecto al catalizador fresco con variaciones casi imperceptibles en XANES, mientras que el de Rh<sub>2</sub>P-2@C muestra un incremento de la línea blanca que indica que los átomos de Rh están aún más oxidados tras la reacción (**Figura 6.20a**). En cuanto al catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C, se aprecia un ligero aumento de las contribuciones de la corteza externa (*higher-shell*) en la transformada de Fourier (**Figura 6.20b**), lo que sugiere una leve aglomeración de las partículas, que se confirma con el incremento del número de coordinación de los enlaces Rh-Rh (**Tabla 6.6**). El espectro de Rh<sub>2</sub>P-2@C también muestra un aumento de la magnitud de los picos de la transformada de Fourier, que se correlacionan con los picos aparecidos en los espectros XRD post-reacción (**Figura 6.17**). El borde de absorción en el espectro de XANES de Rh@C tras la catálisis (**Figura 6.20c**) está ligeramente desplazado hacia energías más altas (de 23220.5 a 23221 eV) y además presenta un incremento de la

## Capítulo 6

intensidad de la línea blanca, que indica que una porción de los átomos de Rh se oxida tras la reacción.



**Figura 6.20.** Espectros XANES al borde K del Rh normalizados (a,c) y transformadas de Fourier ponderadas por  $k^2$  (b,d) de los catalizadores  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$ ,  $\text{Rh}_2\text{P-2@C}$  y  $\text{Rh@C}$  antes y después de la catálisis.

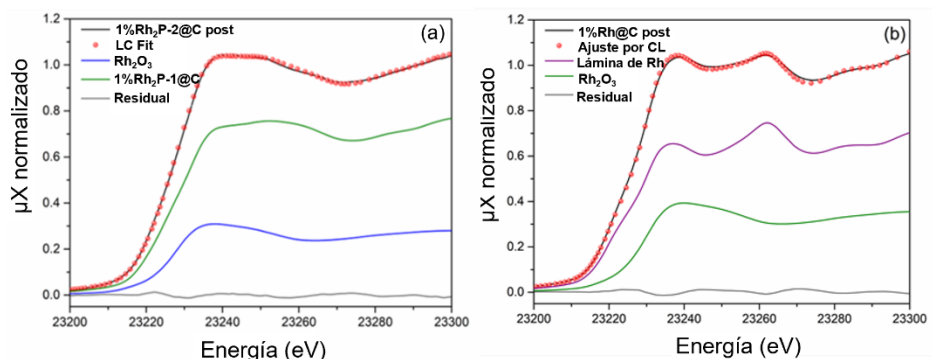


**Tabla 6.6.** Resumen de los parámetros optimizados mediante ajuste de los datos EXAFS de los materiales basados en rodio tras la catálisis. <sup>[a]</sup>

Muestra	NC	Enlace	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	Factor R
Lámina de Rh	12	Rh-Rh	2,687 ± 0,003	0,0040 ± 0,0003	4,1 ± 0,5	0,0136
Rh <sub>2</sub> P-1@C Post	4,2 ± 0,5	Rh-P	2,358 ± 0,009	0,0087 ± 0,0016	3,6 ± 0,7	0,0215
	3,9 ± 0,5	Rh-Rh	2,739 ± 0,004	0,0043 ± 0,0006		
	6,3 ± 2,0	Rh-Rh	3,883 ± 0,012	0,0072 ± 0,0021		
Rh <sub>2</sub> P-2@C Post	2,8 ± 0,5	Rh-O	2,018 ± 0,016	0,0042 ± 0,0021	5,6 ± 1,8	0,0160
	0,6 ± 0,3	Rh-P	2,325 ± 0,034	0,0081 ± 0,0018		
	2,9 ± 0,7	Rh-Rh	2,704 ± 0,013	0,0076 ± 0,0044		
Rh@C Post	2,1 ± 0,5	Rh-O	2,017 ± 0,014	0,0048 ± 0,0004	3,8 ± 0,6	0,0104
	6,4 ± 0,4	Rh-Rh	2,683 ± 0,003	0,0004		

<sup>[a]</sup> Los ajustes de las muestras que contienen Rh<sub>2</sub>P se realizaron en los intervalos  $\Delta R = 1,3-4,0$  Å y  $\Delta k = 3,0-16,0$  Å<sup>-1</sup> (excepto para la muestra 1%Rh<sub>2</sub>P-2@C-post que se ajustó a un intervalo entre 3,0-16,0 Å<sup>-1</sup>) sobre la transformada de Fourier de las funciones  $\chi(k)$  ponderadas por  $k^1k^2k^3$ . La muestra basada en nanopartículas de Rh se ajustó a un intervalo  $\Delta R = 1,0-3,0$  Å y al mismo  $\Delta k$  que la muestra Rh<sub>2</sub>P-1@C-post.  $S_0^2 = 0,89$ .

El análisis por combinación lineal revela que en el catalizador Rh<sub>2</sub>P-2@C la porción de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pasa de un 24% al 28% tras la reacción (**Figura 6.21**), mientras que el ajuste de Rh@C muestra un incremento de aproximadamente el 12% de fase oxidada con respecto al catalizador fresco, lo que significa una presencia del 33% de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la muestra.



**Figura 6.21.** Ajuste mediante combinación lineal (CL) de los espectros XANES: (a) entre  $\text{Rh}_2\text{P}$  y  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  para la muestra  $\text{Rh}_2\text{P-2@C}$  y (b) entre la lámina de  $\text{Rh}$  y  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  para  $\text{Rh@C}$ .

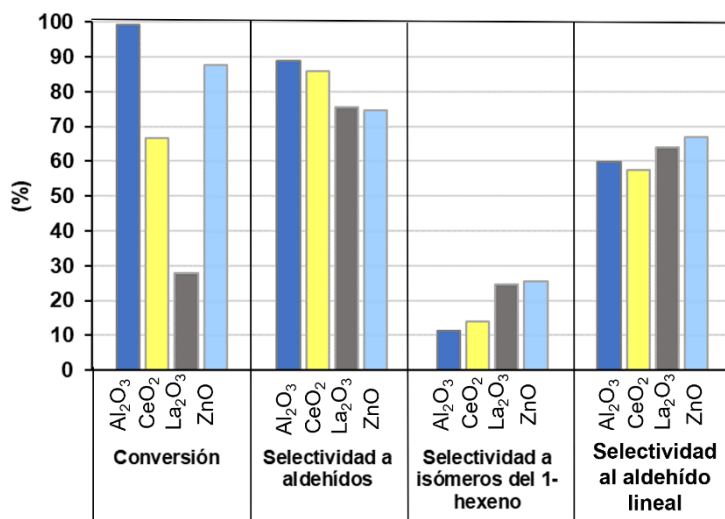
La oxidación de  $\text{Rh@C}$  también puede observarse en la transformada de Fourier donde el pico de la primera capa a  $\sim 1,6 \text{ \AA}$  (**Figura 6.20d**), relacionado con la contribución  $\text{Rh-O}$ , gana intensidad con respecto a la muestra precatálisis, demostrando que los átomos de  $\text{Rh}$  se están oxidando. Además, la contribución  $\text{Rh-Rh}$  a  $2,4 \text{ \AA}$  pierde intensidad (de  $3,17$  a  $2,55 \text{ \AA}^{-3}$ ) debido a la disminución del carácter metálico de la muestra. Estos resultados refuerzan el papel del fósforo en la estabilidad de los catalizadores aquí presentados, ya que estos presentan cambios más sutiles en sus espectros XAS tras la reacción.

### 6.3.6 Estudio del efecto del soporte sobre la actividad catalítica y la estabilidad del material

Las nanopartículas tienen propiedades únicas que se pueden modular controlando parámetros como el tamaño de partícula y la composición de la misma, como se ha visto en los apartados anteriores [67]. Otros aspectos de los catalizadores heterogéneos que se pueden controlar son los relacionados con el soporte, ya que éstos no son inertes y su interacción con la partícula en la interfase da lugar a variaciones en la actividad catalítica. Una de las interacciones que se producen entre la partícula y el soporte es la transferencia de carga, ya que en la interfase entre los dos metales se produce una redistribución de los electrones. En este apartado

se ha estudiado el efecto del soporte de los catalizadores en la actividad catalítica de la hidroformilación del 1-hexeno bajo condiciones de reacción suaves, demostrando que la elección del soporte repercute en los resultados obtenidos.

Los soportes seleccionados son:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$ , con los que se han preparado los materiales:  $\text{Rh}_2\text{P@Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{P@CeO}_2$ ,  $\text{Rh}_2\text{P@La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Rh}_2\text{P@ZnO}$ . Los resultados (**Figura 6.22**) muestran que no existen diferencias significativas en cuanto a la selectividad a los aldehídos, con valores entre el 75% y el 89%, o a la regioselectividad al aldehído lineal, que se mantiene en un rango entre el 60% y el 67%. Sin embargo, sí que se observa una variabilidad notable de la actividad, ya que el  $\text{Rh}_2\text{P@La}_2\text{O}_3$  convierte únicamente el 28% del 1-hexeno, muy alejado del siguiente menos activo, el  $\text{Rh}_2\text{P@CeO}_2$ , con un 67% de conversión. A diferencia de éstos materiales, el  $\text{Rh}_2\text{P@Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Rh}_2\text{P@ZnO}$ , presentan conversiones muy elevadas, con un 99% y un 88% respectivamente, equiparables a las obtenidas con el material soportado sobre carbón. Con estos resultados se han hecho evidentes las diferencias que existen entre los catalizadores estudiados en cuanto a la actividad catalítica, demostrando que el ajuste de la interacción metal-soporte es un parámetro más a tener en cuenta en el diseño de catalizadores heterogéneos.



**Figura 6.22.** Resultados obtenidos para la conversión, la selectividad a aldehídos, a isómeros y al aldehído lineal para los materiales soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO. Condiciones de reacción: sustrato (1,5 mmol), catalizador (30 mg), tolueno (1,5 mL), 40 bar (CO:H<sub>2</sub>), 60°C, 4 horas.

La variabilidad de los resultados catalíticos se ha relacionado con la acidez de los materiales preparados. Para ello, se han realizado ensayos de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>). Esta técnica se utiliza como herramienta para estudiar la cantidad y la fortaleza de los centros ácidos presentes en el catalizador, tanto de Brönsted como de Lewis, ya que el amoníaco es una molécula pequeña capaz de acceder casi a la totalidad de los centros ácidos. Teniendo en cuenta la naturaleza básica del amoníaco, este análisis permite obtener la temperatura del máximo de desorción de dicha molécula, siendo esta temperatura mayor cuanto más fuerte sea el centro ácido [68]. Los centros con mayor acidez muestran máximos de desorción a temperaturas mayores de 400°C, mientras que los centros más débiles donde el amoníaco está débilmente quimisorbido, los máximos aparecerán a temperaturas menores de 200°C. En el rango entre 200-400°C se encontrarían los centros de fortaleza ácida media [69]. En la **Tabla 6.7** se muestran las temperaturas de los máximos de desorción de los catalizadores preparados con diferentes soportes.

**Tabla 6.7.** Temperaturas del máximo de desorción obtenidas mediante TPD-NH<sub>3</sub> y conversiones obtenidas para la hidroformilación de 1-hexeno. Condiciones de reacción: sustrato (1,5 mmol), catalizador (30 mg), tolueno (1,5 mL), 40 bar (CO:H<sub>2</sub>), 60°C, 4 horas.

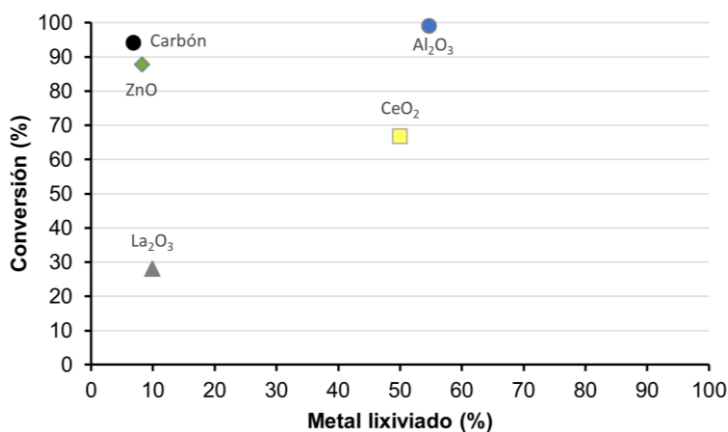
Catalizador	Rh <sub>2</sub> P@ C	Rh <sub>2</sub> P@ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh <sub>2</sub> P@ CeO <sub>2</sub>	Rh <sub>2</sub> P@ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh <sub>2</sub> P@ ZnO
T <sub>max</sub> (°C)	233	196	291	327	251
Conversión (%)	94	99	67	28	88

Las temperaturas del máximo de desorción del amoníaco permiten posicionar los materiales según su fortaleza ácida, siendo el orden de los menos ácidos a los más ácidos el siguiente: Rh<sub>2</sub>P@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Rh<sub>2</sub>P@C < Rh<sub>2</sub>P@ZnO < Rh<sub>2</sub>P@CeO<sub>2</sub> < Rh<sub>2</sub>P@La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta secuencia es inversa a la obtenida para las conversiones de la hidroformilación del 1-hexeno: Rh<sub>2</sub>P@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh<sub>2</sub>P@C > Rh<sub>2</sub>P@ZnO > Rh<sub>2</sub>P@CeO<sub>2</sub> > Rh<sub>2</sub>P@La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las variaciones en la acidez del soporte inducen efectos iónicos sobre las partículas metálicas soportadas, debido a que un aumento de la acidez de Lewis implica una mayor atracción de los electrones de las partículas hacia el soporte, mientras que una disminución de la acidez promueve partículas metálicas más ricas en electrones [70,71]. En el caso concreto de la especie Rh<sub>2</sub>P, tal y como se ha demostrado en la caracterización mediante XAS y XPS, el átomo de rodio presenta una carga parcial positiva δ<sup>+</sup> y no neutra como ocurre con las partículas metálicas. Según los resultados obtenidos para el estudio de la acidez de los materiales y las conversiones en la hidroformilación del 1-hexeno, una mayor acidez del material estaría relacionada con una menor actividad catalítica. Esta vinculación podría deberse a que una menor acidez implicaría una transferencia electrónica más favorable entre el soporte y la especie Rh<sub>2</sub><sup>δ+</sup>P que la que se produciría con un soporte más electrófilo.

Observando la alta actividad de algunos de estos materiales y el efecto que tiene la interacción metal-soporte, es necesario comprobar que toda la actividad provenga del catalizador heterogéneo y no del complejo rodio-carbonilo formado *in-situ* debido a un anclaje más débil del rodio. Para

## Capítulo 6

confirmar que la actividad se debe únicamente al catalizador heterogéneo y no a un derivado homogéneo de éste, se han analizado por ICP los filtrados de las aguas de reacción. En la **Figura 6.23** se relacionan las conversiones obtenidas con el porcentaje de rodio lixiviado para los soportes estudiados, incluido el Rh<sub>2</sub>P-1@C como referencia. El análisis muestra que un soporte alternativo al carbón es el ZnO, ya que ambos presentan conversiones similares, además de ser los soportes que proporcionan una mayor estabilidad a las nanopartículas de todos los estudiados. El La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta otra opción válida en cuanto a la conservación de las nanopartículas sobre el soporte, sin embargo, su menor actividad catalítica hace que no sea el catalizador de preferencia. En cuanto a los materiales Rh<sub>2</sub>P@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Rh<sub>2</sub>P@CeO<sub>2</sub> muestran un lixiviado excesivamente alto, con una pérdida de metal en torno al 50% de todo el rodio soportado en ambos casos. Este resultado pone de manifiesto otra faceta de la interacción metal-soporte a tener en cuenta, ya que parte de estas conversiones tan elevadas pueden deberse a una fijación muy débil de las partículas, que bajo condiciones de reacción migran del soporte hacia la mezcla de reacción.



**Figura 6.23.** Representación gráfica de las conversiones obtenidas para los catalizadores preparados sobre diferentes soportes frente al porcentaje de metal lixiviado obtenido por ICP. Los valores presentados en la gráfica para el material soportado sobre carbón se corresponden con los del material preparado a 600 °C.

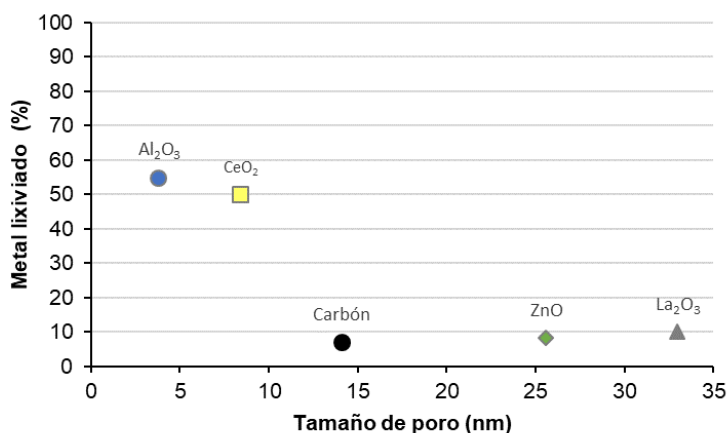
En cuanto a las razones que provocan un anclaje más débil del metal al soporte y una predisposición a la formación de complejos rodio carbonilo solubles, los motivos pueden ser complejos y variados. En este caso, no se trataría de una interacción directa metal-soporte, ya que el carbón grafitico generado en la pirólisis podría tener un efecto en la estabilización del entorno de la partícula [72]. La influencia de la presencia de carbón sobre soportes inorgánicos apenas está estudiada, sin embargo, sí que se ha demostrado que la aplicación de un sistema tricapa metal-carbón-óxido inorgánico es eficaz en la supresión del lixiviado [73], aunque como se verá a continuación la selección de un óxido u otro debe optimizarse.

Existen estudios que relacionan la estabilidad del material con la porosidad de éste, aunque estos se centran en la sinterización de las partículas, y no en el lixiviado [74–76]. En relación a los soportes estudiados, éstos presentan tamaños de poro que van de los 3,8 nm de  $\text{Rh}_2\text{P@Al}_2\text{O}_3$  a los 33,0 nm de  $\text{Rh}_2\text{P@La}_2\text{O}_3$ , observando una tendencia clara hacia la disminución del lixiviado de rodio cuando el soporte presenta tamaños de poro mayores como ocurre con el  $\text{ZnO}$  o el  $\text{La}_2\text{O}_3$  (**Tabla 6.8** y **Figura 6.24**). Una de las causas para este comportamiento podría estar relacionada con limitaciones en la transferencia de masa interna, debidas a su vez a un tamaño de poro menor que hace que la coordinación de los reactivos al metal soportado esté menos favorecida que la formación del complejo de carbonilo de rodio en disolución [77–81]. En este escenario, el impedimento estérico propiciaría la migración del metal y la formación de sistemas homogéneos.

## Capítulo 6

**Tabla 6.8.** Áreas BET, tamaños de poro y porcentajes de metal lixiviado para los catalizadores preparados sobre diferentes soportes,

Catalizador	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)	Metal lixiviado (%)
Rh <sub>2</sub> P@C	188,1	14,1	6,9
Rh <sub>2</sub> P@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	257,2	3,8	54,7
Rh <sub>2</sub> P@CeO <sub>2</sub>	83,2	8,4	50,0
Rh <sub>2</sub> P@La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,6	33,0	9,9
Rh <sub>2</sub> P@ZnO	32,5	25,6	8,2



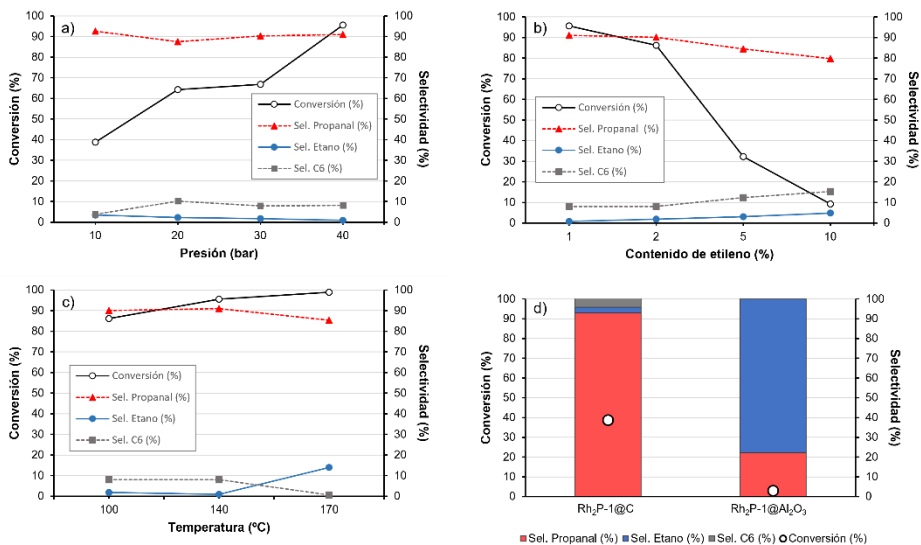
**Figura 6.24.** Representación gráfica de los porcentajes de metal lixiviado de los catalizadores preparados sobre diferentes soportes frente los tamaños de poro.

### 6.3.7 Estudio catalítico de la hidroformilación de etileno en lecho fijo

Para evaluar el rendimiento catalítico de la especie de Rh<sub>2</sub>P, se llevaron a cabo experimentos de hidroformilación en un reactor de lecho fijo con etileno como gas de alimentación. Se eligió el etileno como sustrato porque a la presión de trabajo (hasta 50 bar) se puede asegurar que esté por encima de su punto de condensación; esto excluye la formación de películas



líquidas de sustrato en la superficie del catalizador, que podrían actuar como un depósito líquido para complejos de rodio homogéneos. En los ensayos de lecho fijo se ha llevado a cabo un estudio de las condiciones óptimas de reacción para la hidroformilación del etileno en cuanto a parámetros como la presión total, el contenido de etileno y la temperatura. Finalmente, se comparó la actividad catalítica de Rh<sub>2</sub>P-1@C con uno de los materiales con más lixiviado en fase líquida, Rh<sub>2</sub>P-1@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 6.25.** Resultados de la hidroformilación de etileno con Rh<sub>2</sub>P-1@C como catalizador. a) Efecto de la presión total (140°C, 1% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 49,5% CO, 49,5% H<sub>2</sub>). b) Efecto del contenido en etileno (140°C, 40 bar). c) Efecto de la temperatura (40 bar, 1% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 49,5% CO, 49,5% H<sub>2</sub>). d) Comparación de los catalizadores Rh<sub>2</sub>P-1@C y Rh<sub>2</sub>P-1@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (140°C, 10 bar, 1% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 49,5% CO, 49,5% H<sub>2</sub>).

La **Figura 6.25a** muestra el efecto de la presión total sobre la actividad y la selectividad. Aumentar la presión de 10 a 40 bar tuvo un impacto positivo en la actividad catalítica manteniendo constante la selectividad al propanal. En todos los experimentos, se observaron, en mayor o menor medida, etano y 2-metil-2-pental, los cuales se originan como

## Capítulo 6

subproductos de la hidrogenación no deseada del etileno y la condensación aldólica del propanal.

En cuanto a la dependencia del contenido en etileno, la **Figura 6.25b** muestra los resultados de la hidroformilación de etileno a 40 bar de presión total para diversas composiciones de gas. Una de las apreciaciones más evidentes es la caída de la actividad, especialmente al incrementar el contenido de etileno del 2% al 5%, que provoca un descenso de la conversión del 86,2% al 32,3% para acabar con una conversión del 9,3% al utilizar una concentración del 10% de sustrato. Variando la presión parcial de etileno, se identificó que la concentración óptima para la obtención de propanal se sitúa alrededor del 1-2%, que es el rango donde se observan menos cambios significativos en la conversión y la selectividad.

El aumento de la temperatura de 100°C a 170°C tuvo una influencia ligeramente positiva en la conversión de etileno (86→98%), aunque a 140°C ya se alcanza una conversión similar (96%) sin la necesidad de aumentar tanto la temperatura. A pesar del incremento de la conversión que se produce a 170°C, la selectividad para el producto de hidroformilación disminuye debido a un aumento de la hidrogenación del etileno.

Finalmente, se hizo una comparación de los catalizadores Rh<sub>2</sub>P-1@C y Rh<sub>2</sub>P-1@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para comprobar si este último a pesar del lixiviado que presenta es apto como catalizador para la reacción en lecho fijo. Los resultados que se muestran en la **Figura 6.25d** exponen que la conversión es mucho menor con el catalizador inorgánico, pero además la selectividad al propanal es considerablemente inferior, obteniéndose principalmente etileno hidrogenado. Esto confirma que la mayor parte de la actividad catalítica observada con el catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fase líquida era debida al metal lixiviado y no al componente heterogéneo.

### 6.3.8 Estudio catalítico de la hidroaminometilación de olefinas en fase líquida

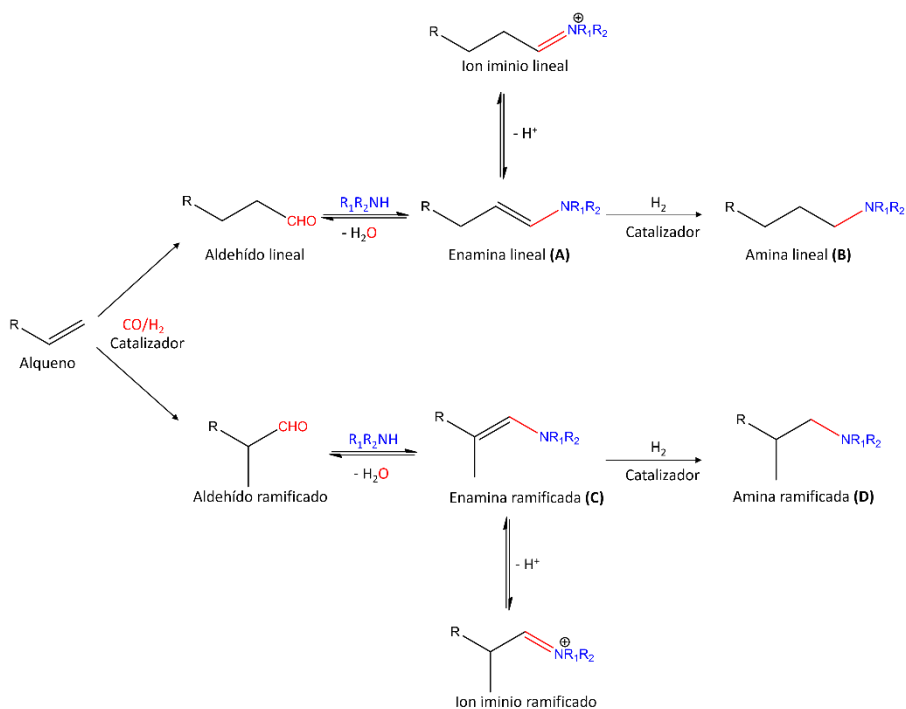
La reacción de hidroaminometilación es una transformación que permite la introducción simultánea de un grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) y una unidad de metileno ( $\text{CH}_2$ ) en una molécula. Este proceso es importante en las áreas de la química orgánica y la catálisis debido a la relevancia de los grupos amino en la síntesis de productos farmacéuticos, agroquímicos y de química fina. Esta ruta de síntesis ofrece una alternativa en una sola etapa más eficiente y sostenible que las rutas de síntesis tradicionales que requieren múltiples pasos y generan más residuos.

Teniendo en cuenta las razones mencionadas, los buenos resultados del catalizador  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  en hidroformilación y la escasez de catalizadores heterogéneos empleados en la reacción tándem de hidroaminometilación se avanzó un paso más y se aplicó el material en dicha reacción.

En la **Figura 6.26** se describen las diferentes etapas que ocurren en el proceso. El primer ciclo catalítico engloba la etapa de hidroformilación en la que el alqueno se transforma en los aldehídos lineal y ramificado. Estos productos reaccionan *in situ* con la amina primaria o secundaria presente en el medio para dar por condensación las correspondientes hidroxilaminas. Estos intermedios al deshidratarse dan enaminas, que a su vez están en equilibrio con los iones iminio lineal y ramificado. Finalmente, las enaminas se reducen a las aminas lineal y ramificada.

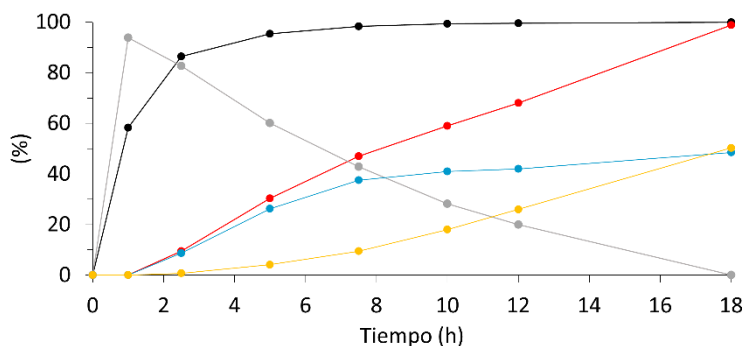
Para alcanzar buenos rendimientos a aminas, esta reacción suele realizarse en rangos de temperaturas entre 90-130°C y presiones entre 30-60 bar de  $\text{CO}/\text{H}_2$ . Estas condiciones son más severas que las empleadas en la hidroformilación catalizada por rodio, debido a que la etapa limitante de la velocidad de reacción es la hidrogenación de enaminas.

## Capítulo 6



**Figura 6.26.** Esquema de reacción de la reacción de hidroaminometilación.

Para la reacción modelo, se seleccionaron 1-hexeno y 1-octilamina como sustratos, obteniendo como productos la amina lineal (1B) y la ramificada (1D) en un ratio 1:1 (**Figura 6.27** y **Tabla 6.10**). Este ratio viene determinado por la temperatura, ya que como se comprobó en el estudio de la hidroformilación del 1-hexeno, a mayor temperatura se favorece la isomerización del alqueno y la hidroformilación del C-2 en lugar del C-1.



**Figura 6.27.** Estudio cinético de la reacción de hidroaminometilación del 1-hexeno con 1-octilamina con 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C como catalizador: conversión (●), selectividad a aminas (●), selectividad a la amina lineal (●), selectividad a la amina ramificada (●), selectividad a las enaminas (●). Condiciones de reacción: catalizador 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C (30 mg), tolueno (1,5 mL), 1-hexeno (0,75 mmol), amina (0,75 mmol), 40 bar (CO:H<sub>2</sub>), 18 horas, 100°C.

En la **Tabla 6.9** se exponen los resultados obtenidos para la hidroaminometilación del 1-hexeno con diferentes aminas. Además de la octilamina, como amina primaria, se emplearon dos aminas secundarias: una alifática, la dietilamina, y otra aromática, la N-metilnilina. Las estructuras de las enaminas y las aminas obtenidas en cada reacción se muestran en la **Tabla 6.10**.

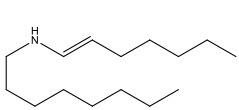
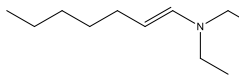
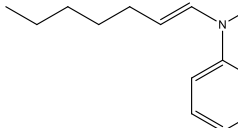
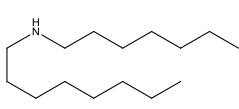
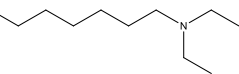
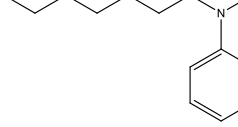
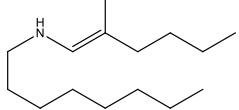
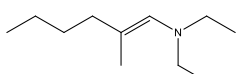
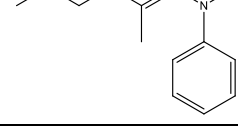
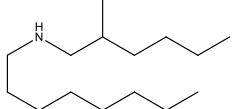
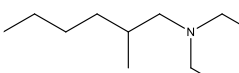
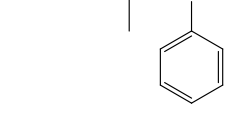
La selectividad a los productos lineales mejora considerablemente al emplear aminas más impedidas estéricamente. Con la dietilamina se alcanza un ratio *n:iso* 2,1:1, y con la N-metilnilina su producto lineal es cinco veces superior al ramificado (**Tabla 6.9**, entradas 2 y 3). Esto indica que la presencia de estas aminas dirige la regioselectividad de los productos de la hidroformilación hacia el aldehído lineal, y por tanto, hacia la amina lineal.

## Capítulo 6

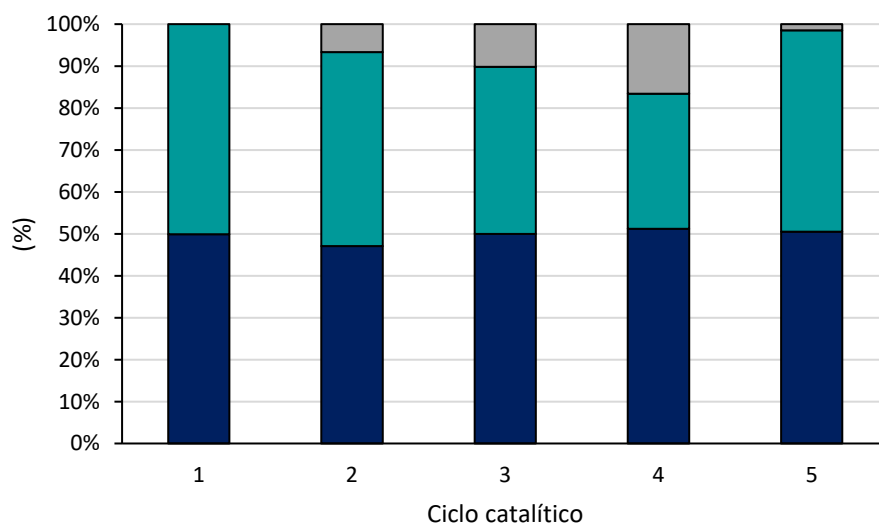
**Tabla 6.9.** Resultados obtenidos para la hidroaminometilación de diferentes olefinas y aminas. Condiciones de reacción: catalizador 1%Rh<sub>2</sub>P-1@C (30 mg), tolueno (1,5 mL), 1-hexeno (0,75 mmol), amina (0,75 mmol), 40 bar (CO:H<sub>2</sub>), 18 horas, 100°C.

#	Olefina	Amina	Conv. (%)	Selectividad (%)				<i>n</i> : <i>iso</i>
				(A)	(B)	(C)	(D)	
1	1-hexeno	1-Octilamina	100	0	48,5	0	50,3	1:1
2	1-hexeno	Dietilamina	93	0	57,6	0	26,6	2,1:1
3	1-hexeno	N-metilnilina	96	0	69,1	0	13,2	5,2:1

**Tabla 6.10.** Productos de la hidroaminometilación del 1-hexeno con diferentes aminas.

Productos de la hidroaminometilación del 1-hexeno					
Octilamina		Dietilamina		N-metilnilina	
1A		2A		3A	
1B		2B		3B	
1C		2C		3C	
1D		2D		3D	

Finalmente, se ha estudiado la estabilidad del catalizador  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  en la hidroaminometilación del 1-hexeno con 1-octilamina (**Figura 6.28**). La conversión se mantuvo constante durante los cinco ciclos catalíticos estudiados, así como la selectividad a la amina lineal (producto 1B). Sin embargo, la actividad del catalizador en la reducción de la enamina ramificada descende progresivamente en cada ciclo catalítico, pasando de una selectividad del 51,0% para la amina ramificada (1D) al 32,9%. Este fenómeno ya se observó en la reacción de hidroformilación y se atribuyó a la adsorción de los productos de reacción sobre la superficie del catalizador, por lo que en este caso se aplicó también un tratamiento térmico a  $350^\circ\text{C}$  bajo nitrógeno para eliminar los productos orgánicos depositados. Tras el tratamiento, el catalizador recuperó su actividad inicial.



**Figura 6.28.** Selectividad a la amina lineal 1B (azul oscuro), selectividad a la amina ramificada 1D (verde), selectividad a la imina ramificada 1C (gris) para la hidroaminometilación del 1-hexeno y la 1-octilamina con  $1\%\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  como catalizador. Condiciones de reacción: catalizador  $1\%\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  (30 mg), tolueno (1,5 mL), 1-hexeno (0,75 mmol), amina (0,75 mmol), 40 bar ( $\text{CO}:\text{H}_2$ ), 18 horas,  $100^\circ\text{C}$ .

## 6.4 Conclusiones

- El catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C preparado a partir del complejo de Wilkinson ha demostrado tener una actividad catalítica en la hidroformilación de olefinas en fase líquida comparable a la del complejo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.
- Se ha comprobado la superioridad de las especies de fósforo de rodio sobre las de rodio metálico, así como la influencia de los precursores de rodio y fósforo de partida en los resultados experimentales.
- Se ha demostrado la dependencia del lixiviado en función de parámetros como la temperatura de pirólisis, los precursores y el soporte.
- En resumen, se ha encontrado un catalizador heterogéneo reutilizable y estable en las condiciones de hidroformilación tanto en fase líquida como en fase gaseosa.



## 6.5 Referencias

- [1] R. Franke, D. Selent, A. Börner, Applied hydroformylation, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5675–5732.
- [2] S.S. Nurttila, P.R. Linnebank, T. Krachko, J.N.H. Reek, Supramolecular approaches to control activity and selectivity in hydroformylation catalysis, *ACS Catal.* 8 (2018) 3469–3488.
- [3] B. Zhang, D. Peña Fuentes, A. Börner, Hydroformylation, *ChemTexts.* 8 (2022) 1–26.
- [4] E. V. Gusevskaya, J. Jiménez-Pinto, A. Börner, Hydroformylation in the realm of scents, *ChemCatChem.* 6 (2014) 382–411.
- [5] R. Lang, T. Li, D. Matsumura, S. Miao, Y. Ren, Y.T. Cui, Y. Tan, B. Qiao, L. Li, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, Hydroformylation of Olefins by a Rhodium Single-Atom Catalyst with Activity Comparable to  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 16054–16058.
- [6] S. Lim, J. Loh, K. Lai, Antimicrobial and Immunomodulatory Activities, *Molecules.* 27 (2022) 3589–3601.
- [7] V. Kazimírová, M. Rebroš, Production of aldehydes by biocatalysis, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 4949–4962.
- [8] C. Li, L. Yan, L. Lu, K. Xiong, W. Wang, M. Jiang, J. Liu, X. Song, Z. Zhan, Z. Jiang, Y. Ding, Single atom dispersed Rh-biphosphos@PPH<sub>3</sub>@porous organic copolymers: Highly efficient catalysts for continuous fixed-bed hydroformylation of propene, *Green Chem.* 18 (2016) 2995–3005.
- [9] J. Pospech, I. Fleischer, R. Franke, S. Buchholz, M. Beller, Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 2852–2872.
- [10] J. Amsler, B.B. Sarma, G. Agostini, G. Prieto, P.N. Plessow, F. Studt, Prospects of Heterogeneous Hydroformylation with Supported Single Atom Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 5087–5096.
- [11] J.Y. Kim, J.H. Park, O.S. Jung, Y.K. Chung, K.H. Park,

## Capítulo 6

- Heterogenized catalysts containing cobalt-rhodium heterobimetallic nanoparticles for olefin hydroformylation, *Catal. Letters*. 128 (2009) 483–486.
- [12] B. Breit, W. Seiche, Recent advances on chemo-, regio- and stereoselective hydroformylation, *Synthesis (Stuttg)*. (2001) 1–36.
- [13] C. Li, W. Wang, L. Yan, Y. Ding, A mini review on strategies for heterogenization of rhodium-based hydroformylation catalysts, *Front. Chem. Sci. Eng.* 12 (2018) 113–123.
- [14] P. Kalck, M. Urrutigoity, Tandem Hydroaminomethylation Reaction to Synthesize Amines from Alkenes, *Chem. Rev.* 118 (2018) 3833–3861.
- [15] R.A. Baber, M.F. Haddow, A.J. Middleton, A.G. Orpen, P.G. Pringle, A. Haynes, G.L. Williams, R. Papp, Ligand stereoelectronic effects in complexes of phospholanes, phosphinanes, and phosphepanes and their implications for hydroformylation catalysis, *Organometallics*. 26 (2007) 713–725.
- [16] E.R. Nelsen, C.R. Landis, Interception and characterization of alkyl and acyl complexes in rhodium-catalyzed hydroformylation of styrene, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 9636–9639.
- [17] R.F. Heck, D.S. Breslow, The Reaction of Cobalt Hydrotetracarbonyl with Olefins, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4023–4027.
- [18] M. Sparta, K.J. Børve, V.R. Jensen, Activity of rhodium-catalyzed hydroformylation: Added insight and predictions from theory, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8487–8499.
- [19] M. Tan, G. Yang, T. Wang, T. Vitidsant, J. Li, Q. Wei, P. Ai, M. Wu, J. Zheng, N. Tsubaki, Active and regioselective rhodium catalyst supported on reduced graphene oxide for 1-hexene hydroformylation, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1162–1172.
- [20] Q. Sun, Z. Dai, X. Liu, N. Sheng, F. Deng, X. Meng, F.S. Xiao, Highly efficient heterogeneous hydroformylation over rh-metalated porous organic polymers: Synergistic effect of high ligand concentration and flexible framework, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 5204–5209.

- [21] D. Gorbunov, D. Safronova, Y. Kardasheva, A. Maximov, E. Rosenberg, E. Karakhanov, New Heterogeneous Rh-Containing Catalysts Immobilized on a Hybrid Organic-Inorganic Surface for Hydroformylation of Unsaturated Compounds, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 26566–26575.
- [22] P. Li, W. Thitsartarn, S. Kawi, Highly active and selective nanoalumina-supported Wilkinson's catalysts for hydroformylation of styrene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1824–1830.
- [23] L. Wang, W. Zhang, S. Wang, Z. Gao, Z. Luo, X. Wang, R. Zeng, A. Li, H. Li, M. Wang, X. Zheng, J. Zhu, W. Zhang, C. Ma, R. Si, J. Zeng, Atomic-level insights in optimizing reaction paths for hydroformylation reaction over Rh/CoO single-atom catalyst, *Nat. Commun.* 7 (2016) 1–8.
- [24] W. Reppe, Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds, *Experientia*. 5 (1949) 93–132.
- [25] W. Reppe, H. Vetter, Carbonylierung VI. Synthesen mit Metallcarbonylwasserstoffen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 582 (1953) 133–161.
- [26] C. Chen, X.Q. Dong, X. Zhang, Recent progress in rhodium-catalyzed hydroaminomethylation, *Org. Chem. Front.* 3 (2016) 1359–1370.
- [27] X. Li, L. Li, T. Qin, G. Gun, T. Lin, L. Zhong, Atomically dispersed Rh on hydroxyapatite as an effective catalyst for tandem hydroaminomethylation of olefins, *Mol. Catal.* 509 (2021) 111671–111675.
- [28] S. Hanna, J.C. Holder, J.F. Hartwig, A Multicatalytic Approach to the Hydroaminomethylation of  $\alpha$ -Olefins, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 58 (2019) 3368–3372.
- [29] M.Y.S. Ibrahim, M. Abolhasani, Recyclable cooperative catalyst for accelerated hydroaminomethylation of hindered amines in a continuous segmented flow reactor, *Nat. Commun.* 13 (2022) 2441–2454.
- [30] N. Sudheesh, R.S. Shukla, Rhodium exchanged ETS-10 and ETS-4: Efficient heterogeneous catalyst for hydroaminomethylation,

## Capítulo 6

- Appl. Catal. A Gen. 473 (2014) 116–124.
- [31] V. Froidevaux, C. Negrell, S. Caillol, J.P. Pascault, B. Boutevin, Biobased Amines: From Synthesis to Polymers; Present and Future, Chem. Rev. 116 (2016) 14181–14224.
- [32] J. Bianga, K.U. Künnemann, L. Goclik, L. Schurm, D. Vogt, T. Seidensticker, Tandem Catalytic Amine Synthesis from Alkenes in Continuous Flow Enabled by Integrated Catalyst Recycling, ACS Catal. 10 (2020) 6463–6472.
- [33] X.C. Chen, T. Lan, K.C. Zhao, L. Guo, Y. Lu, Y. Liu, Efficient hydroaminomethylation of olefins catalyzed by Rh-complex ligated by P,O-hybrid ligand with chelating effect, J. Catal. 411 (2022) 158–166.
- [34] T.A. Faßbach, T. Gaide, M. Terhorst, A. Behr, A.J. Vorholt, Renewable Surfactants through the Hydroaminomethylation of Terpenes, ChemCatChem. 9 (2017) 1359–1362.
- [35] A.S. Singh, S. Jindani, B. Ganguly, A. V. Biradar, Highly regioselective tandem hydroformylation of substituted styrene using Iminophosphine rhodium complex immobilized on carbon, J. Ind. Eng. Chem. 112 (2022) 218–232.
- [36] J. Meng, X.H. Li, Z.Y. Han, Enantioselective Hydroaminomethylation of Olefins Enabled by Rh/Brønsted Acid Relay Catalysis, Org. Lett. 19 (2017) 1076–1079.
- [37] Z. Nairoukh, J. Blum, Regioselective hydroaminomethylation of vinylarenes by a sol-gel immobilized rhodium catalyst, J. Org. Chem. 79 (2014) 2397–2403.
- [38] K. Zhao, H. Wang, X. Wang, X. Cui, F. Shi, Biphosphine copolymer encapsulated single-atom Rh catalyst for regioselective hydroaminomethylation of alkenes, Chem. Commun. 58 (2022) 8093–8096.
- [39] B. Liu, N. Huang, Y. Wang, X. Lan, T. Wang, Promotion of Inorganic Phosphorus on Rh Catalysts in Styrene Hydroformylation: Geometric and Electronic Effects, ACS Catal. 11 (2021) 1787–1796.
- [40] L. Liu, A. Corma, Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis:

- From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles, *Chem. Rev.* 118 (2018) 4981–5079.
- [41] S. Shylesh, D. Hanna, A. Mlinar, X.Q. Kǒng, J.A. Reimer, A.T. Bell, In situ formation of Wilkinson-type hydroformylation catalysts: Insights into the structure, stability, and kinetics of triphenylphosphine- and xantphos-modified Rh/SiO<sub>2</sub>, *ACS Catal.* 3 (2013) 348–357.
- [42] R. Lazzaroni, A. Raffaelli, R. Settambolo, S. Bertozzi, G. Vitulli, Regioselectivity in the rhodium-catalyzed hydroformylation of styrene as a function of reaction temperature and gas pressure, *J. Mol. Catal.* 50 (1989) 1–9.
- [43] S. Hanf, L.A. Rupflin, R. Gläser, S.A. Schunk, Current state of the art of the solid rh-based catalyzed hydroformylation of short-chain olefins, *Catalysts.* 10 (2020) 510–546.
- [44] G.W. D. Evans, G. Yagupsky, The Reaction of Hydridocarbonyltris(triphenylphosphine)rhodium with Carbon Monoxide, and of the Reaction Products, Hydridodicarbonylbis(triphenylphosphine)rhodium and Dimeric Species, with Hydrogen, *J. Am. Chem. Soc.* (1968) 2660–2665.
- [45] C. Claver, P.W.N.M. Van Leeuwen, Rhodium Catalyzed Hydroformylation, 2005.
- [46] M. Vilches-Herrera, L. Domke, A. Börner, Isomerization – Hydroformylation Tandem Reactions, *ACS Catal.* 4 (2014) 1706–1724.
- [47] C.A. Tolman, Chemistry of Tetrakis (triethyl phosphite) nickel Hydride, HNi[P(OEt)<sub>3</sub>]<sub>4</sub><sup>+</sup>. IV. Mechanism of Olefin Isomerization, *J. Am. Chem. Soc.* 2956 (1970) 4217–4222.
- [48] W.T. Hendrix, J.L. von Rosenberg, The Mechanism of the Rearrangement of the Hydrocobalt Carbonyl Catalyzed Isomerization of 3-Phenylpropene, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4850–4852.
- [49] A. Stefani, G. Consiglio, C. Botteghi, P. Pino, Stereochemistry of the Hydroformylation of Olefinic Hydrocarbons with Cobalt and Rhodium Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1058–1063.

## Capítulo 6

- [50] C.P. Casey, C.R. Cyr, Iron Carbonyl Catalyzed Isomerization of 3-Ethyl-1-pentene. Multiple Olefin Isomerizations via a  $\pi$ -Allyl Metal Hydride Intermediate, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2248–2253.
- [51] M. Kranenburg, Y.E.M. van der Burgt, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, New Diphosphine Ligands Based on Heterocyclic Aromatics Inducing Very High Regioselectivity in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation: Effect of the Bite Angle, *Organometallics*. 14 (1995) 3081–3089.
- [52] O. Hemminger, A. Marteel, M.R. Mason, J.A. Davies, A.R. Tadd, M.A. Abraham, Hydroformylation of 1-hexene in supercritical carbon dioxide using a heterogeneous rhodium catalyst. 3. Evaluation of solvent effects, *Green Chem.* 4 (2002) 507–512.
- [53] V.K. Srivastava, S.K. Sharma, R.S. Shukla, N. Subrahmanyam, R. V. Jasra, Kinetic studies on the hydroformylation of 1-hexene using  $\text{RhCl}(\text{AsPh}_3)_3$  as a catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 1764–1771.
- [54] R.M. Deshpande, R. V. Chaudhari, Kinetics of Hydroformylation of 1-Hexene Using Homogeneous  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  Complex Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1996–2002.
- [55] E.D. Goodman, J.A. Schwalbe, M. Cargnello, Mechanistic understanding and the rational design of sinter-resistant heterogeneous catalysts, *ACS Catal.* 7 (2017) 7156–7173.
- [56] M.A. Asoro, D. Kovar, P.J. Ferreira, Effect of surface carbon coating on sintering of silver nanoparticles: In situ TEM observations, *Chem. Commun.* 50 (2014) 4835–4838.
- [57] Y. Dai, P. Lu, Z. Cao, C.T. Campbell, Y. Xia, The physical chemistry and materials science behind sinter-resistant catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 4314–4331.
- [58] E. Sutter, P. Sutter, Y. Zhu, Assembly and interaction of Au/C core-shell nanostructures: In situ observation in the transmission electron microscope, *Nano Lett.* 5 (2005) 2092–2096.
- [59] P.N. Plessow, F. Abild-Pedersen, Sintering of Pt Nanoparticles via Volatile  $\text{PtO}_2$ : Simulation and Comparison with Experiments, *ACS Catal.* 6 (2016) 7098–7108.

- [60] L. Liu, P. Concepción, A. Corma, Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon, *J. Catal.* 340 (2016) 1–9.
- [61] S. Das, A. Jangam, Y. Du, K. Hidajat, S. Kawi, Highly dispersed nickel catalysts: Via a facile pyrolysis generated protective carbon layer, *Chem. Commun.* 55 (2019) 6074–6077.
- [62] M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, Hydroformylation of simple olefins catalyzed by metals and clusters supported on unfunctionalized inorganic carriers, *J. Mol. Catal. A Chem.* 111 (1996) 203–237.
- [63] M.C. Román-Martínez, J.A. Díaz-Auñón, C. Salinas-Martínez De Lecea, H. Alper, Rhodium-diphosphine complex bound to activated carbon: An effective catalyst for the hydroformylation of 1-octene, *J. Mol. Catal. A Chem.* 213 (2004) 177–182.
- [64] J.A. Díaz-Auñón, M.C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez De Lecea,  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$  supported on activated carbons for the hydroformylation of 1-octene: Effects of support surface chemistry and solvent, *J. Mol. Catal. A Chem.* 170 (2001) 81–93.
- [65] B. Li, X. Li, K. Asami, K. Fujimoto, Low-pressure hydroformylation of middle olefins over Co and Rh supported on active carbon catalysts, *Energy and Fuels.* 17 (2003) 810–816.
- [66] J. Zhao, Y. He, F. Wang, W. Zheng, C. Huo, X. Liu, H. Jiao, Y. Yang, Y. Li, X. Wen, Suppressing Metal Leaching in a Supported Co/SiO<sub>2</sub> Catalyst with Effective Protectants in the Hydroformylation Reaction, *ACS Catal.* 10 (2020) 914–920.
- [67] T.W. van Deelen, C. Hernández Mejía, K.P. de Jong, Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity, *Nat. Catal.* 2 (2019) 955–970.
- [68] B.M. Lok, B.K. Marcus, C.L. Angell, Characterization of zeolite acidity. II. Measurement of zeolite acidity by ammonia temperature programmed desorption and FT i.r. spectroscopy techniques, *Zeolites.* 6 (1986) 185–194.
- [69] Y. Wang, M. Craven, X. Yu, J. Ding, P. Bryant, J. Huang, X. Tu, Plasma-Enhanced Catalytic Synthesis of Ammonia over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Catalyst at Near-Room Temperature: Insights into the Importance of the Catalyst Surface on the Reaction Mechanism, *ACS Catal.* (2019) 10780–10793.
- [70] Z. Wang, K.D. Kim, C. Zhou, M. Chen, N. Maeda, Z. Liu, J. Shi, A. Baiker, M. Hunger, J. Huang, Influence of support acidity on the performance of size-confined Pt nanoparticles in the chemoselective hydrogenation of acetophenone, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2788–2797.
- [71] M.L. Kontkanen, M. Tuikka, N.M. Kinnunen, S. Suvanto, M. Haukka, Hydroformylation of 1-hexene over Rh/nano-oxide catalysts, *Catalysts.* 3 (2013) 324–337.
- [72] B. Zhang, D.S. Su, Probing the Metal-Support Interaction in Carbon-Supported Catalysts by using Electron Microscopy, *ChemCatChem.* 7 (2015) 3639–3645.
- [73] J. Fu, Q. Yue, H. Guo, C. Ma, Y. Wen, H. Zhang, N. Zhang, Y. Zheng, J. Zheng, B.H. Chen, Constructing Pd/CeO<sub>2</sub>/C to Achieve High Leaching Resistance and Activity for Catalytic Wet Air Oxidation of Aqueous Amide, *ACS Catal.* 8 (2018) 4980–4985.
- [74] D. Song, J. Li, Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 247 (2006) 206–212.
- [75] G. Prieto, M. Shakeri, K.P. De Jong, P.E. De Jongh, Quantitative relationship between support porosity and the stability of pore-confined metal nanoparticles studied on CuZnO/SiO<sub>2</sub> methanol synthesis catalysts, *ACS Nano.* 8 (2014) 2522–2531.
- [76] A. Cao, R. Lu, G. Veser, Stabilizing metal nanoparticles for heterogeneous catalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13499–13510.
- [77] H. Karadeniz, C. Karakaya, S. Tischer, O. Deutschmann, Mass transfer effects in stagnation flows on a porous catalyst: Water-gas-shift reaction over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Zeitschrift Fur Phys. Chemie.* 229 (2015) 709–737.
- [78] V. Suryanarayanan, A.S. Nair, R.T. Tom, T. Pradeep, Porosity of core – shell nanoparticles, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2661–2666.



- [79] T. Shimizu, M. Ota, Y. Sato, H. Inomata, Effect of pore structure on catalytic properties of mesoporous silica supported rhodium catalysts for the hydrogenation of cinnamaldehyde, *Chem. Eng. Res. Des.* 104 (2015) 174–179.
- [80] M. Oh, M. Jin, K. Lee, J.C. Kim, R. Ryoo, M. Choi, Importance of pore size and Lewis acidity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for mitigating mass transfer limitation and catalyst fouling in triglyceride deoxygenation, *Chem. Eng. J.* 439 (2022) 135530.
- [81] M. Goepel, H. Kabir, C. Küster, E. Saraçi, P. Zeigermann, R. Valiullin, C. Chmelik, D. Enke, J. Kärger, R. Gläser, Improving mass-transfer in controlled pore glasses as supports for the platinum-catalyzed aromatics hydrogenation, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3137–3146.



## **Capítulo 7.**

### **Catalizadores heterogéneos basados en Co y Co<sub>2</sub>P aplicados en la hidroformilación de olefinas**



# Índice

7.1	Introducción.....	239
7.2	Objetivos.....	242
7.3	Resultados y discusión.....	243
7.3.1	Síntesis de los catalizadores .....	243
7.3.2	Caracterización de los catalizadores .....	243
7.3.2.1	Fluorescencia de rayos X.....	243
7.3.2.2	Microscopía electrónica .....	244
7.3.2.3	Difracción de rayos X .....	249
7.3.2.4	Espectroscopia de absorción de rayos X.....	250
7.3.2.5	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	254
7.3.3	Actividad catalítica.....	257
7.3.3.1	Estudio cinético de $\text{CoN}_x\text{@NC}$ y campo de aplicación del catalizador .....	260
7.3.3.2	Estabilidad de los catalizadores basados en cobalto .....	262
7.3.4	Modelado atómico de $\text{CoN}_x\text{@NC}$ .....	265
7.4	Conclusiones.....	269
7.5	Referencias .....	270



## 7.1 Introducción

Continuando con el capítulo anterior, la hidroformilación de olefinas se realiza en la industria con catalizadores homogéneos basados en compuestos de coordinación de rodio, pero también de cobalto [1,2]. Los sistemas catalíticos de rodio modificados con fosfina empleados industrialmente suelen operar a temperaturas entre 80 y 130°C y presiones entre 8 y 20 bar, mientras que los sistemas basados en cobalto requieren condiciones mucho más drásticas, 140–200 °C y 100–300 bar, para el complejo  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  sin modificar y 180–200 °C y 50–150 bar para el sistema de cobalto modificado con fosfina  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$  (**Tabla 7.1**) [1,3]. Estos últimos se aplican en la hidroformilación de olefinas de cadena media o larga, mientras que los complejos de rodio carbonilo estabilizados con ligandos de tipo fosfina o fosfito se utilizan en la hidroformilación de olefinas cortas que permiten la separación del catalizador por destilación de los productos [4].

**Tabla 7.1.** Comparación de los catalizadores empleados en hidroformilación a nivel industrial [1].

Catalizador	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$	$\text{HRh}(\text{CO})_4$	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$
Temperatura (°C)	140-200	180-200	100-150	80-130
Presión (bar)	100-300	50-150	100-300	8-20
ppm metal	500-1500	1000-2500	1-10	10-250
TOF ( $\text{min}^{-1}$ ) $\alpha$ -olefinas	5-20	0,2-0,5	>150	40-600
Formación subproductos	Alta ~30%	20-30%	Baja	Muy baja

Existen algunos ejemplos de catalizadores heterogéneos de cobalto, la mayoría basados en nanopartículas, que pueden ser soportadas o no. En el primer grupo se han encontrado materiales de Co sobre  $\text{SiO}_2$  donde la actividad catalítica y la pérdida de metal durante la reacción se relacionaron con el tamaño de poro del soporte [5,6]. En el segundo grupo se encuentran sistemas catalíticos de NPs de Co ultrafinas y nanopartículas de  $\text{Co@CoO}$  con estructura tipo *core-shell* donde afirman que el

## Capítulo 7

recubrimiento de CoO es efectivo en la prevención de la formación de especies de cobalto-carbonilo [7,8]. Al tratarse de catalizadores heterogéneos en estos trabajos se aborda el problema del lixiviado que ocurre cuando se forman especies de cobalto carbonilo y migran del material a la disolución con la consiguiente pérdida de metal. En el caso del cobalto, esta cuestión es importante no sólo porque degrada el material y dificulta su reciclaje, sino también porque, durante la reacción a altas temperaturas en atmósfera de hidrógeno, las especies del complejo de cobalto carbonilo pueden reducirse para dar cobalto metálico, depositarse en las superficies del reactor y obstruir las válvulas [9].

En los últimos años, el problema del lixiviado de cobalto en la hidroformilación ha sido abordado utilizando diversas estrategias. En una de ellas, se estudió el efecto del soporte y de precursores en una amplia biblioteca de catalizadores que contienen nitrógeno (ligandos con 1 ó 2 átomos de nitrógeno, como el quitosano, el triptófano o la fenantrolina) y se concluyó que tanto el precursor como el soporte tienen influencia en el lixiviado de metal pero que aún se necesitaba una mayor investigación sobre el tema [10]. Otro enfoque ha sido el de la adición de protectores ácidos, como el ácido fórmico, el oxálico o el cítrico que reducen la cobertura de CO en los sitios activos de Co, lo que resulta en una disminución del lixiviado de Co pero también de la actividad catalítica [11].

En la bibliografía ya se constató el impacto positivo que tiene el uso del complejo  $[\text{Co}(\text{tpy})_2](\text{NO}_3)_2$  en la distribución y estabilización de nanopartículas de cobalto soportadas sobre carbono aplicadas en la reducción de compuestos nitro. Este precursor, en el que el Co está coordinado a seis átomos de nitrógeno, conduce a la formación de capas de carbono gráfico dopado con nitrógeno alrededor de las nanopartículas metálicas [12]. Dada la alta estabilidad de este material y los problemas intrínsecos de lixiviado en la hidroformilación, se consideró este catalizador para la reacción.



El cobalto se ha combinado con otros elementos para mejorar su rendimiento catalítico y su estabilidad. Entre los metales mezclados con Co, se han descrito en bibliografía combinaciones con algunos nobles y no nobles, como Rh, Ru y Fe, que aumentan el rendimiento catalítico [13–16]. Además, el cobalto también se ha combinado con C para dar nanopartículas de  $\text{CoC}_2$ , y con C y Mo para formar cristales de  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$  [17,18]. Aunque el Co se ha combinado con diversos elementos, la introducción de fósforo en materiales heterogéneos basados en cobalto para la hidroformilación de olefinas apenas ha sido explorada a pesar de que como se comentaba al principio de la introducción, el sistema catalítico homogéneo de cobalto fosfina  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_3$  se ha utilizado industrialmente en lugar de  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  para mejorar la estabilidad del catalizador y para poder realizar la reacción a presiones más bajas [1,8,19]. Sólo se han encontrado dos trabajos que abordan el efecto del fósforo sobre la actividad catalítica en hidroformilación de materiales de Co. En uno de ellos, el cobalto actúa como dopante en el fosfuro de Rh y, en el otro, el fósforo forma parte del soporte de fosfato de circonio [20,21]. A diferencia del cobalto, cuyas especies de fosfuro nunca se han utilizado en la hidroformilación, las nanopartículas de fosfuro de rodio han demostrado su superioridad sobre las del rodio metálico en este proceso [22].

## **7.2 Objetivos**

Una vez que se conocen los retos que presenta la hidroformilación con catalizadores heterogéneos de cobalto en este capítulo se marcan los siguientes objetivos:

- Desarrollar materiales basados en nanopartículas de cobalto soportadas sobre carbono estabilizadas mediante el empleo de ligandos que contienen heteroátomos, nitrógeno o fósforo, o una combinación de ambos precursores.
- Estudiar el comportamiento de los materiales preparados en la reacción de hidroformilación y comprobar la reducción del lixiviado, para demostrar que los materiales dopados con heteroátomos y la formación de nanopartículas recubiertas por capas de carbono protectoras son capaces de proporcionar resultados competitivos en términos de actividad catalítica, resistencia a la oxidación y al lixiviado, por encima de los de las nanopartículas de Co sin recubrir.

## 7.3 Resultados y discusión

### 7.3.1 Síntesis de los catalizadores

En este capítulo se han estudiado cuatro catalizadores basados en nanopartículas de cobalto y fósforo de cobalto soportadas sobre carbón. Los materiales se sintetizaron mediante impregnación húmeda de los precursores, es decir, la sal metálica y el ligando nitrogenado o fosforado, junto al soporte carbonoso seguida de pirólisis a 800°C bajo un flujo constante de nitrógeno (20mL/min).

La composición de los catalizadores preparados se ha elegido con la intención de evaluar la influencia de un solo heteroátomo (N o P), de ambos (N y P) o en ausencia de estos elementos sobre la actividad catalítica. Siguiendo esta estrategia, se prepararon cuatro catalizadores:

- $\text{CoN}_x\text{@NC}$ : sintetizado a partir de nitrato de cobalto (II) hexahidratado y 2,2':6',2''-terpiridina.
- $\text{Co}_2\text{P@C}$ : obtenido a partir de los precursores de nitrato de cobalto (II) hexahidratado y trifenilfosfina.
- $\text{Co}_2\text{PN}_x\text{@NC}$ : preparado a partir de nitrato de cobalto (II) hexahidratado, trifenilfosfina y 2,2':6',2''-terpiridina.
- $\text{Co@C}$ : obtenido únicamente a partir de la sal de nitrato de cobalto (II) hexahidratado, que no tiene nitrógeno ni fósforo.

### 7.3.2 Caracterización de los catalizadores

#### 7.3.2.1 Fluorescencia de rayos X

Los catalizadores de cobalto sintetizados en este capítulo se han caracterizado mediante diferentes técnicas para comprender mejor la naturaleza de las especies. En primer lugar, se utilizó la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (**Tabla 7.2**) para determinar la carga de cobalto de los materiales, que se encuentra entre el 1,3% y el 1,8% en peso para los catalizadores preparados.

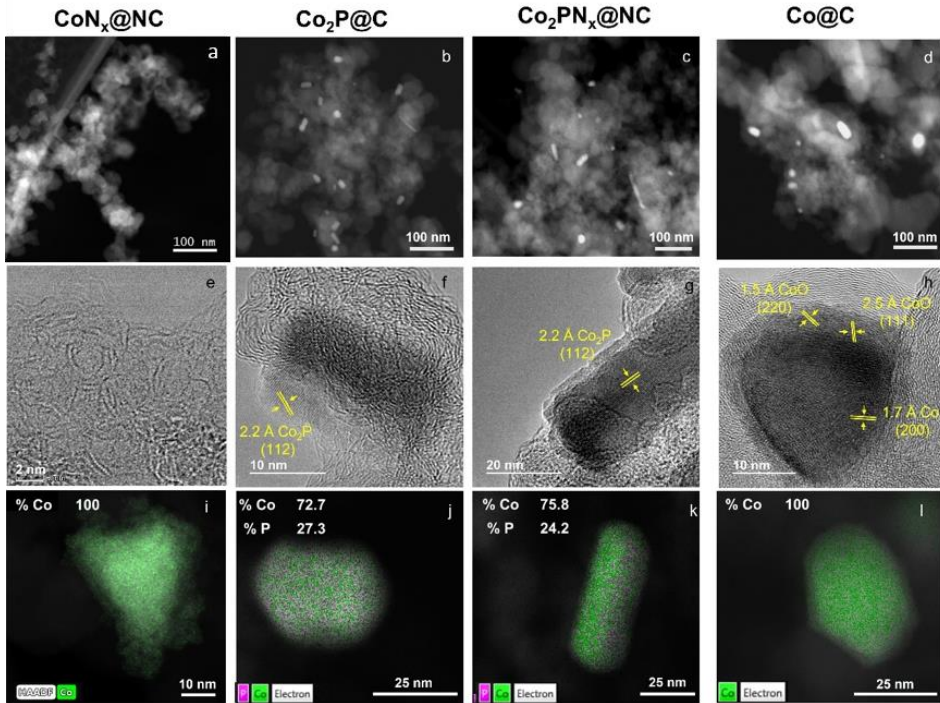
**Tabla 7.2.** Porcentajes en peso obtenidos mediante FRX para los materiales de Co soportados sobre carbón.

	1%CoN <sub>x</sub> @NC	1%Co <sub>2</sub> P@C	1%Co <sub>2</sub> PN <sub>x</sub> @NC	1%Co@C
% peso de Co	1,3	1,4	1,8	1,6

### 7.3.2.2 Microscopía electrónica

Los materiales se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión de campo oscuro (HAADF-STEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX) para comprender con más detalle las diferencias estructurales y composicionales entre los catalizadores (**Figura 7.1**).

En la **Figura 7.1** se muestran imágenes de HAADF-STEM representativas de todos los catalizadores. Se observa que los materiales Co<sub>2</sub>P@C y Co<sub>2</sub>PN<sub>x</sub>@NC presentan una gran fracción de nanopartículas con forma de prisma rectangular con un rango de tamaños de 20 – 40 nm (**Figuras 7.1b y 7.1c**). Para estos catalizadores, las imágenes HRTEM de un solo nanocrystal muestran franjas de red con distancias de 2,2 Å, que pueden atribuirse al plano (112) de la especie Co<sub>2</sub>P (**Figuras 7.1f y 7.1g**) (JCPDS: 01-089-3030).



**Figura 7.1.** Comparación de los catalizadores. Imágenes HAADF-STEM de a)  $\text{CoN}_x@NC$  que contiene especies de Co individuales (puntos brillantes), b)  $\text{Co}_2\text{P}@C$ , c)  $\text{Co}_2\text{PN}_x@NC$  y d)  $\text{Co}@C$ . Imágenes HRTEM de e)  $\text{CoN}_x@NC$ , f)  $\text{Co}_2\text{P}@C$ , g)  $\text{Co}_2\text{PN}_x@NC$  y h)  $\text{Co}@C$ . Imágenes HAADF-STEM y mapeo elemental con EDX de i)  $\text{CoN}_x@NC$ , j)  $\text{Co}_2\text{P}@C$ , k)  $\text{Co}_2\text{PN}_x@NC$  y l)  $\text{Co}@C$ .

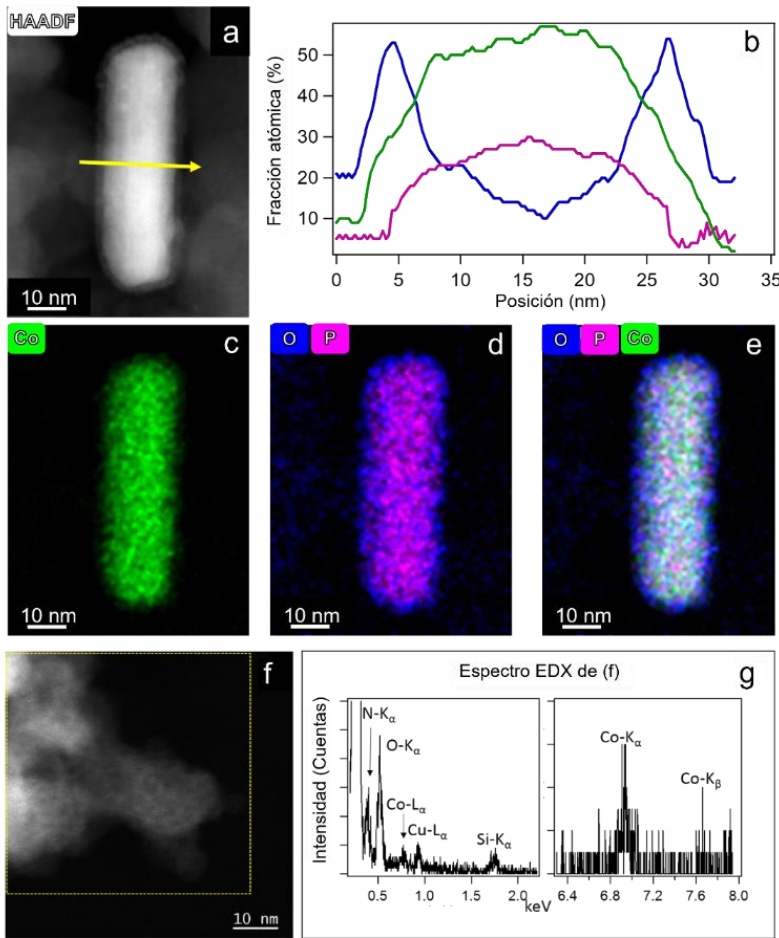
El análisis STEM-EDX indica que tanto en el material  $\text{Co}_2\text{PN}_x@NC$  como en  $\text{Co}_2\text{P}@C$ , el cobalto y el fósforo se mezclan a nivel atómico (**Figuras 7.1j y 7.1k**) de forma homogénea ya que existe una superposición de los elementos a lo largo del material.

El  $\text{Co}_2\text{PN}_x@NC$  presenta un 75,8% de Co y un 24,2% de P, y el  $\text{Co}_2\text{P}@C$  un 72,7% de Co y un 27,3% de P (**Tabla 7.3**), lo que junto con las medidas de las distancias interplanares, permite deducir la existencia de una fase de  $\text{Co}_2\text{P}$  que presenta una composición teórica del 79% en masa de Co y del 21% en P.

**Tabla 7.3.** Porcentajes en peso de Co y P determinados mediante análisis EDX.

Muestra	Co %	P %
CoN <sub>x</sub> @NC	100	-
Co@C	100	-
Co <sub>2</sub> P@C	72,7	27,3
Co <sub>2</sub> PN <sub>x</sub> @NC	75,8	24,2

En la **Figura 7.1c** se aprecia que las partículas de Co<sub>2</sub>PN<sub>x</sub>@NC muestran dos morfologías distintas (redondeadas y alargadas). También se observan diferencias de composición en la estructura tipo *core-shell* de Co<sub>2</sub>PN<sub>x</sub>@C observada en la imagen STEM-HAADF. De hecho, la intensidad de los perfiles a lo largo de la sección (**Figura 7.2a**) de estas nanoestructuras indica que el fósforo se concentra en el núcleo, donde la relación molar Co:P es aproximadamente 2:1 en las partículas de ambas morfologías (**Figura 7.2**). En cambio, el recubrimiento está compuesto principalmente por Co y O (**Figura 7.2d y 7.2e**), en una proporción de aproximadamente 1:2,5 (**Figura 7.2b**), lo que indica que esta capa externa puede ser el resultado de una oxidación del núcleo interno. El estudio del soporte del catalizador Co<sub>2</sub>PN<sub>x</sub>@NC (**Figura 7.2f**) confirma que una pequeña fracción de cobalto está presente a nivel atómico, ya que el análisis EDX en este tipo de áreas, **Figura 7.2g**, muestra claramente las señales de Co-K debido a la presencia de especies ultra-dispersas con un contenido de Co de aproximadamente 0,1-0,15% at. Además, la presencia de N en este tipo de áreas del soporte también fue confirmada por el análisis EDX (**Figura 7.2g**).

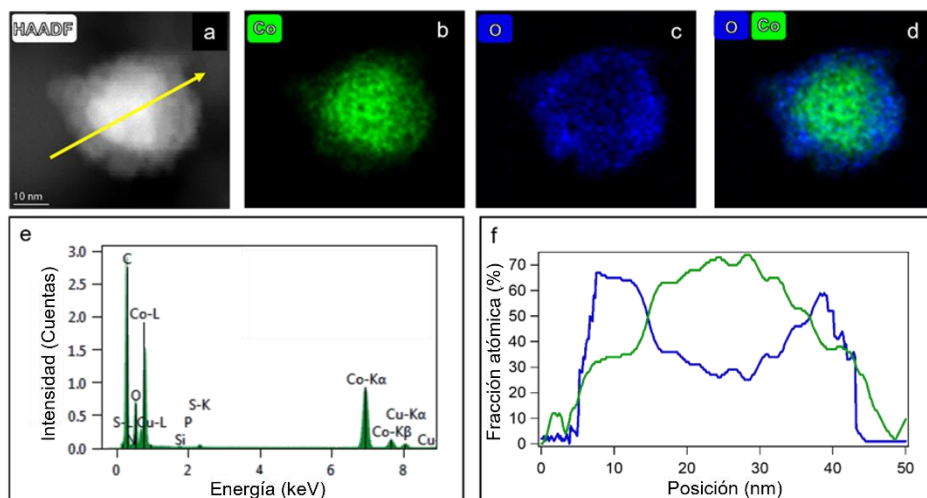


**Figura 7.2.** Imágenes HAADF-STEM (a y f), perfiles cuantitativos de EDX (b) para el Co, P y O extraídos a partir del mapeo que atraviesa las partículas con la flecha amarilla en a y mapas XEDS (c, d y e) de las nanopartículas del catalizador  $\text{Co}_2\text{PN}_x\text{@NC}$ ; Los mapas individuales de Co y el mapa compuesto de P (rosa) y O (azul) demuestran una clara diferenciación entre el núcleo y la cobertura.

Las imágenes STEM del catalizador  $\text{Co@C}$  (**Figura 7.1d**) muestran nanopartículas de alrededor de 20 nm de tamaño con una estructura tipo *core-shell*. En su imagen HRTEM se pueden observar dos distancias interplanares diferentes: 2,5 y 1,5 Å, que coinciden con  $\text{CoO}$  (JCPDS: 00-048-1719) y  $\text{Co}$  metálico (JCPDS de  $\text{Co}$ : 00-015-0806), respectivamente (**Figura 7.1h**). El análisis detallado de los mapas EDX de una nanopartícula representativa del material (**Figura 7.3**) revela la presencia de una capa de óxido que cubre su superficie. La cuantificación de la

## Capítulo 7

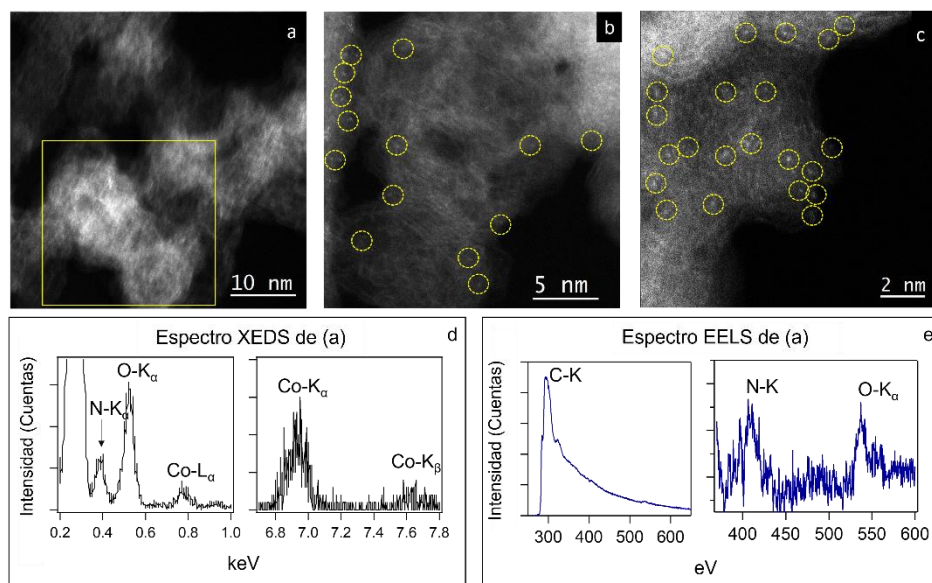
relación molar O/Co en esta capa superficial indica valores cercanos a 1,5, y cercanos a 0,5 para el núcleo.



**Figura 7.3.** Imagen HAADF-STEM (a) y mapas EDX de las nanopartículas del catalizador Co@C (b, c, d); f) Perfil cuantitativo de EDX para el Co y O extraído a partir del mapeo que atraviesa la partícula con la flecha amarilla en a.

Por su parte, el catalizador  $\text{CoN}_x@\text{NC}$  muestra un gran área sin ninguna partícula de Co claramente visible soportada sobre la matriz (**Figura 7.1a**), sin embargo, se encontraron algunas partículas de Co con un tamaño de 20 nm (**Figura 7.1i**). La **Figura 7.4** recopila los resultados más relevantes del estudio con STEM-HAADF del catalizador  $\text{CoN}_x@\text{NC}$ . Como se mencionó anteriormente, el Co está presente principalmente en una fase ultra dispersa constituida por átomos individuales o agrupaciones de tamaño subnanométrico. Dado que el contraste en las imágenes STEM-HAADF depende de los valores  $Z^2$  en el área de la imagen y el número atómico del Co ( $Z = 27$ ) es mucho mayor que el del C ( $Z = 6$ ) o del N ( $Z = 7$ ), las especies que contienen Co aparecen como áreas más brillantes en estas imágenes [23]. Además, en el caso de las especies dispersas atómicamente, los picos correspondientes al Co-K se pueden detectar en los espectros EDX (**Figura 7.4**) en los que los espectros EDX y EELS también evidencian la presencia de N (**Figuras 7.4d y 7.4e**).



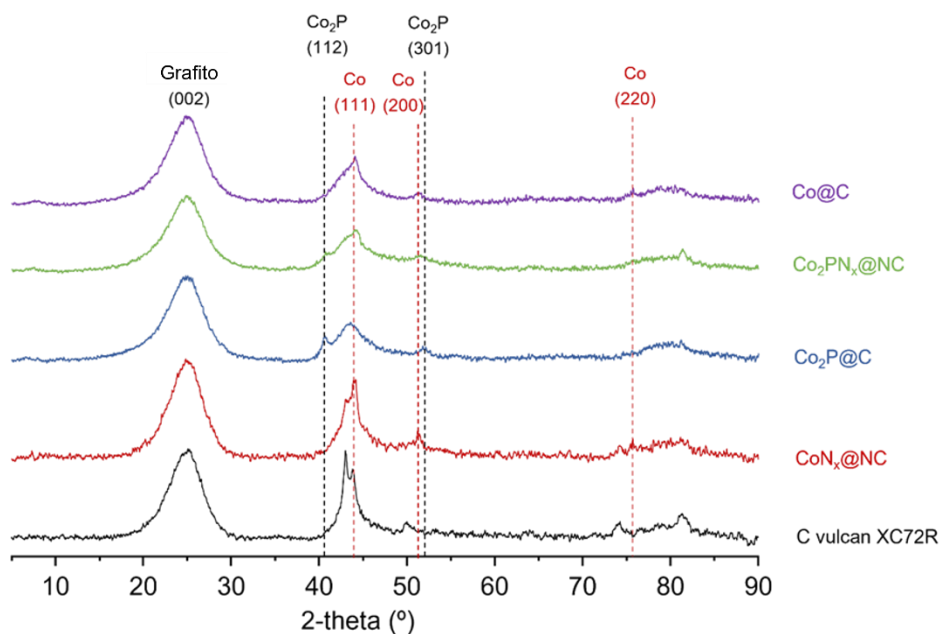


**Figura 7.4.** a-c) Imágenes HR STEM-HAADF de  $\text{CoN}_x@\text{NC}$  en un área con especies de Co ultradispersas. d) Espectros EDX y e) espectros EELS tomados del recuadro en (a) que muestran las señales típicas encontradas en esta muestra (Nitrógeno, Cobalto, Oxígeno y Carbono).

### 7.3.2.3 Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X (XRD) de los catalizadores de Co que se muestran en la **Figura 7.5** son compatibles con la formación de diferentes especies. Para el  $\text{CoN}_x@\text{NC}$ , la principal especie presente es el Co metálico, ya que se pueden observar picos a  $44,0$ ,  $51,3$  y  $75,4^\circ$ , correspondientes a los planos cristalinos (111), (200) y (220), respectivamente, del cobalto cúbico estructurado (JCPDS no. 00-015-0806), aunque el pico a  $44,0^\circ$  coincide también con un plano del grafito desordenado soporte [24].

Las observaciones de HRTEM y STEM para los catalizadores  $\text{Co}_2\text{P}@\text{C}$  y  $\text{Co}_2\text{PN}_x@\text{NC}$  concuerdan con lo que muestran los difractogramas de XRD, donde la principal especie es  $\text{Co}_2\text{P}$ . En este sentido, se pueden observar picos a  $40,7$  y  $50,4^\circ$ , correspondientes a los planos cristalinos (112) y (301) del  $\text{Co}_2\text{P}$  ortorrómbico (JCPDS no. 01-089-3030) en los difractogramas en azul y verde de la **Figura 7.5**. El pico ancho alrededor de  $25^\circ$  se atribuye al soporte de carbono amorfo [25–27].

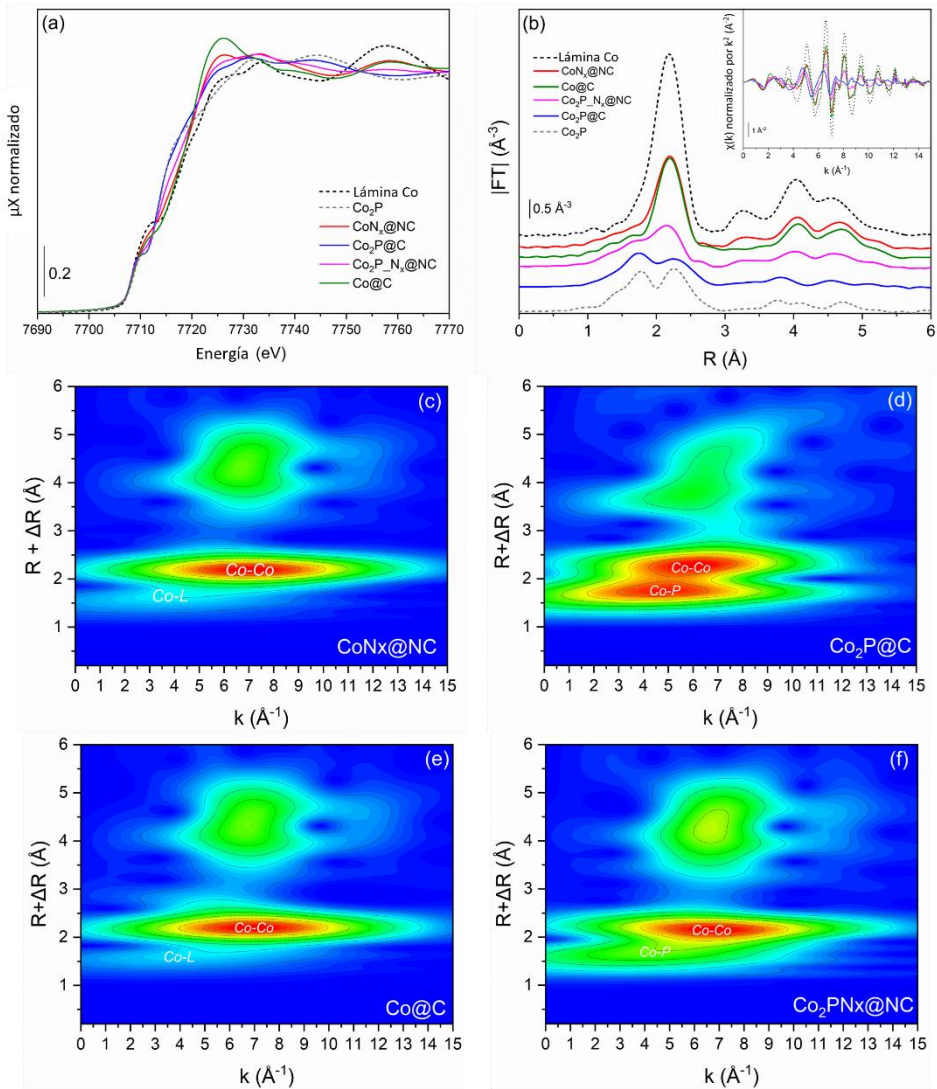


**Figura 7.5.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores: Co@C, Co<sub>2</sub>PN<sub>x</sub>@NC, Co<sub>2</sub>P@C, CoN<sub>x</sub>@NC y carbón Vulcan XC72R.

### 7.3.2.4 Espectroscopia de absorción de rayos X

La espectroscopia de absorción de rayos X se utilizó para estudiar el entorno local y las propiedades electrónicas de los átomos de Co en los materiales. En la **Figura 7.6a** se muestran los espectros XANES en el borde K del Co de las muestras. Los espectros de CoN<sub>x</sub>@NC y Co@C presentan características similares a las de la lámina de Co, pero con mayor intensidad en la región de la línea blanca, especialmente en la muestra de Co@C, lo que indica cierto grado de oxidación del metal.

Esto también se confirma al observar las contribuciones en la transformada de Fourier  $|FT|$  a distancias interatómicas (R, en Å) cortas de estos catalizadores (**Figura 7.6b**), que son características de los enlaces Co-L (L = C, N, O).



**Figura 7.6.** a) Espectros XANES en el borde K del Co, b) Módulos de la transformada de Fourier  $|FT|$  ponderados por  $k^2$  sin corrección de fase de las muestras de Co y los patrones, (c-f) Transformadas continuas de ondas Cauchy de la señal EXAFS de los catalizadores de Co.

Por otro lado, los espectros XANES de los materiales  $\text{CoN}_x@NC$  y  $\text{Co}@C$  muestran oscilaciones aplanadas más allá del borde, lo que indica una reducción en el tamaño de las nanopartículas con respecto al  $\text{Co bulk}$  (lo cual se discutirá más adelante en la parte de EXAFS). El material  $\text{Co}_2\text{P}@C$  muestra las mismas características en XANES que el  $\text{Co}_2\text{P bulk}$ ; sin

## Capítulo 7

embargo, al igual que en las muestras de composición metálica, la línea blanca del espectro de  $\text{Co}_2\text{P}@C$  es de mayor intensidad en comparación con su estándar, lo que sugiere cierta oxidación adicional. Por último, el espectro XANES de  $\text{Co}_2\text{PN}_x@NC$  presenta características tanto de la fase metálica como del fosforo  $\text{Co}_2\text{P}$ , con oscilaciones más allá del borde que engloban las dos fases. Los módulos de FT de las muestras se representan también en la **Figura 7.6b**, así como la señal EXAFS en el espacio  $k$  (inserción de la imagen en la **Figura 7.6b**).

La reducción del tamaño de partícula para las muestras que contienen  $\text{Co}^0$  se puede observar en la disminución significativa de la contribución Co-Co a  $\sim 2,19 \text{ \AA}$ , con números de coordinación Co-Co de 5,4 y 5,8 para los catalizadores  $\text{CoN}_x@NC$  y  $\text{Co}@C$  respectivamente, frente a un NC de 12 para el Co en lámina (**Tabla 7.4**). El material  $\text{Co}_2\text{P}@C$  muestra una primera capa dividida (debido a los enlaces Co-P y Co-Co) que tiene una intensidad reducida en comparación con su equivalente en *bulk*, lo que señala una fase de fosforo de cobalto a escala nanométrica. La muestra más compleja,  $\text{Co}_2\text{PN}_x@NC$ , compuesta por las fases  $\text{Co}_2\text{P}$  y Co metálico, presenta contribuciones mixtas de las dos fases cristalinas, que se pueden observar mejor en la inserción de la **Figura 7.6b**. Su región del espectro a valores de  $k$  más altos se superpone con la del Co en lámina, mientras que a valores de  $k$  más bajos comienza a superponerse con el  $\text{Co}_2\text{P}$  en *bulk*. Se intentó realizar un ajuste por combinación lineal de su espectro XANES para obtener un porcentaje relativo de  $\text{Co}_2\text{P}$  y Co metálico presentes en la muestra, sin embargo, no se obtuvo un buen ajuste, probablemente debido a la oxidación de los átomos de cobalto y a la línea blanca resultante. Las distancias obtenidas a partir de los ajustes EXAFS para los materiales basados en  $\text{Co}^0$  y  $\text{Co}_2\text{P}$  concuerdan con las obtenidas mediante HRTEM en este trabajo y en las descritas en la literatura para sistemas similares [12,28].

**Tabla 7.4.** Resumen de los ajustes EXAFS de los catalizadores basados en Co. Los ajustes se realizaron hasta la segunda capa de coordinación sobre las funciones  $\chi(k)$  ponderadas por  $k^2$ , realizadas en los intervalos de  $\Delta k = 2,2-14,0 \text{ \AA}^{-1}$  y  $\Delta R = 1,2-2,8 \text{ \AA}$  (espacio k para  $\text{Co}_2\text{P} = 2-12 \text{ \AA}^{-1}$ ).  $S_0^2 = 0,77$ .

Muestra	NC	Enlace	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	r-factor (%)
Lámina Co	12	Co-Co	2,497 ± 0,002	0,0062 ± 0,0003	8,1 ± 0,3	0,0019
CoN <sub>x</sub> @NC	1,0 ± 0,3	Co-N	1,927 ± 0,023	0,0088 ± 0,0050	7,8 ± 0,5	0,0019
	5,4 ± 0,3	Co-Co	2,496 ± 0,003	0,0054 ± 0,0003		
Co <sub>2</sub> P@C	2,1 ± 0,4	Co-P	2,234 ± 0,024	0,0069 ± 0,0023	4,1 ± 2,3	0,0245
	2,6 ± 0,7	Co-Co	2,605 ± 0,018	0,0023		
Co <sub>2</sub> PN <sub>x</sub> @NC	2,3 ± 0,5	Co-P	2,346 ± 0,026	0,0134 ± 0,0021	7,9 ± 2,6	0,0126
	1,3 ± 1,2	Co-Co (Co <sub>2</sub> P)	2,749 ± 0,059	0,0021		
	6,1 ± 1,7	Co-Co (Co <sup>0</sup> )	2,509 ± 0,016			
Co@C	1,3 ± 0,4	Co-O	1,993 ± 0,020	0,0088 ± 0,0050	7,8 ± 0,5	0,0085
	5,8 ± 0,3	Co-Co	2,498 ± 0,003	0,0054 ± 0,0003		

Las transformadas de ondas Cauchy continuas (del inglés *Continuous Cauchy Wavelet-Transforms*, CCWT) mostradas en la **Figura 7.6 c-f** también pueden respaldar la discusión anterior. En los catalizadores basados en Co<sup>0</sup>, se observa un lóbulo principal de dispersión, representado como un círculo rojo entre 2,0-2,5 Å del eje Y relacionado con la distancia Co-Co, que aparece junto con un lóbulo de dispersión azul Co-L tenue entre 1-2 Å (eje Y).

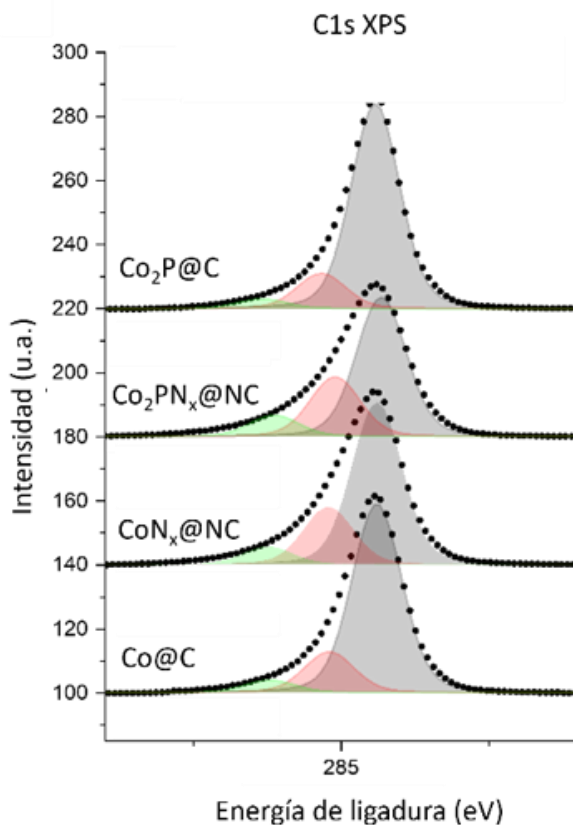
El catalizador Co<sub>2</sub>P@C muestra el mismo trazado de contorno que su equivalente de referencia mostrada. Sin embargo, el sistema más complejo Co<sub>2</sub>PN<sub>x</sub>@NC contiene una mezcla de señales de dispersión de Co metálico y Co<sub>2</sub>P, con el lóbulo de dispersión Co-Co rojo desplazado hacia valores k más altos y el lóbulo de dispersión Co-P mucho menos intenso en comparación con Co<sub>2</sub>P@C, respaldando los números de coordinación obtenidos por ajuste EXAFS. En términos generales, el estudio de estos catalizadores ha permitido determinar que el fósforo se intercala en la

## Capítulo 7

estructura metálica de Co promoviendo Co<sub>2</sub>P, mientras que el nitrógeno actúa como dopante en la superficie de Co.

### 7.3.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se utilizó para estudiar el estado químico superficial de los catalizadores preparados en este trabajo. Los espectros de C 1s de los cuatro catalizadores (**Figura 7.7**) son bastante similares en todos los casos y presentan tres componentes con máximos alrededor de 284,5 eV, 285,3 eV y 286,2 eV, que pueden atribuirse a especies de carbono grafitico, alifático (-CH<sub>x</sub>) y carbono oxidado con grupos -CHOH o -COH [29]. Hay que tener en cuenta que el soporte de los catalizadores es de carbono, por lo que el 95% o más de la señal proviene del soporte, y, por lo tanto, las pequeñas contribuciones de otras especies, como las de C-N asociadas a los parches que recubren las nanopartículas de Co, estarán integradas en la señal principal y no se observarán claramente.

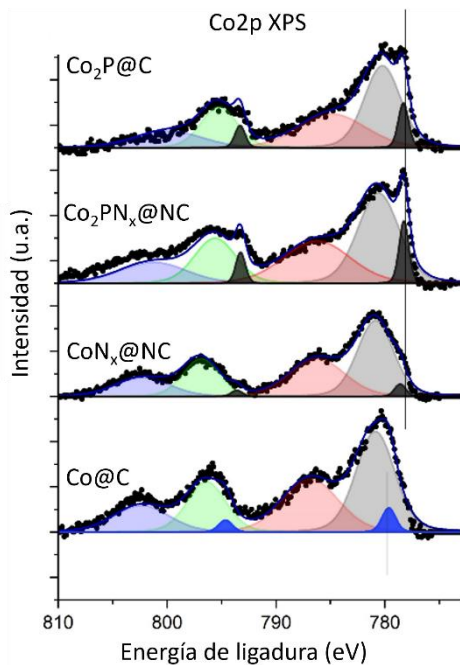


**Figura 7.7.** Espectros XPS de C1s de los catalizadores:  $\text{Co}_2\text{P@C}$ ,  $\text{Co}_2\text{PN}_x\text{@NC}$ ,  $\text{CoN}_x\text{@NC}$  y  $\text{Co@C}$ .

En cuanto a los espectros de XPS de Co 2p (**Figura 7.8**), el óxido de cobalto y las especies de Co-N presentan energías de ligadura muy cercanas entre sí, lo que dificulta la determinación del estado de oxidación. La señal de Co  $2p_{3/2}$  muestra dos picos anchos a  $780,5 \pm 0,2$  eV y  $786,0 \pm 0,2$  eV que se asignan a la señal principal y su satélite de especies de  $\text{Co}^{2+}$  o Co-N presentes en los catalizadores estudiados [30–32]. Cabe destacar que el pico de la muestra de  $\text{Co@C}$  presenta una forma ligeramente diferente, que incluye un pico adicional a unos 779,5 eV, que suele asociarse al óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [33]. Además, en las muestras dopadas con N y/o P, se observa una señal más estrecha (FMWH 1,1 eV) a energías de enlace más bajas, con un máximo alrededor de  $778,5 \pm 0,1$  eV. Esta característica

## Capítulo 7

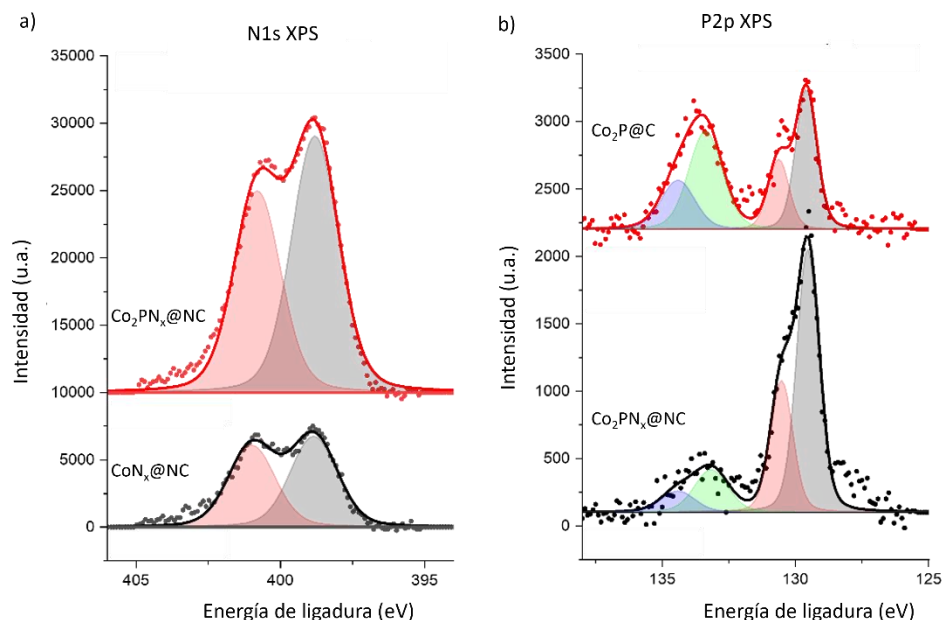
podría asociarse con átomos de Co reducidos, pero también sería coherente con compuestos de nitruro de Co [30–32].



**Figura 7.8.** Espectros XPS de Co2p de los catalizadores:  $\text{Co}_2\text{P@C}$ ,  $\text{Co}_2\text{PN}_x\text{@NC}$ ,  $\text{CoN}_x\text{@NC}$  y  $\text{Co@C}$ .

Los espectros de N1s obtenidos (**Figura 7.9a**) presentan picos alrededor de 398,8 y 400,2 eV, que podrían atribuirse a especies N-Co y N-C, respectivamente [34]. Una situación similar se observa en los espectros P2p (**Figura 7.9b**), donde se observan dos señales (dobletes  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ ) alrededor de 129,6 y 133,3 eV. De acuerdo con el resto de los datos de caracterización, estos picos se atribuirían a interacciones P-Co y P-C o P-oxígeno (átomos de fósforo dentro o formando parches en las nanopartículas de Co) [35,36].





**Figura 7.9.** Espectros XPS de N1s (a) y P2p (b) de los catalizadores:  $\text{Co}_2\text{PN}_x@NC$  y  $\text{CoN}_x@NC$ , y  $\text{Co}_2\text{P@C}$  y  $\text{Co}_2\text{PN}_x@NC$ , respectivamente.

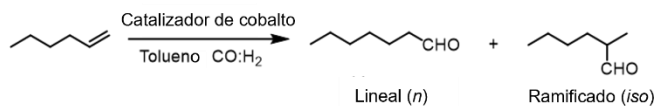
En resumen, los espectros de XPS confirman la presencia de parches C-N en los catalizadores  $\text{CoN}_x@NC$  y  $\text{Co}_2\text{PN}_x@NC$ , mientras que los espectros de  $\text{Co}_2\text{P@C}$  y  $\text{Co}_2\text{PN}_x@NC$  también respaldan la presencia de la fase  $\text{Co}_2\text{P}$ . En las muestras que contienen nitrógeno, el Co está parcialmente reducido la superficie, lo que probablemente mejora la reactividad de estas muestras.

### 7.3.3 Actividad catalítica

Los catalizadores preparados en este trabajo fueron evaluados en la reacción de hidroformilación del 1-hexeno como sustrato para estudiar el efecto del N y P en el rendimiento catalítico (**Tabla 7.5**). Las conversiones y los rendimientos varían considerablemente entre los diferentes catalizadores y las diferencias para un mismo catalizador al aplicar el pretratamiento con hidrógeno son también notables.

## Capítulo 7

**Tabla 7.5.** Hidroformilación de 1-hexeno con catalizadores de cobalto.



Entrada	Catalizador	Pretratamiento	Conversión (%)	Selectividad a aldehídos (%)	<i>n/iso</i>
1	[Co(tpy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	0	0	-
2	CoN <sub>x</sub> @NC	-	77	85	3,3:1
3	CoN <sub>x</sub> @NC	H <sub>2</sub> , 200°C, 2 h	88	75	2,4:1
4	Co@C	-	0	0	-
5	Co@C	H <sub>2</sub> , 200°C, 2 h	96	99	3,5:1
6	Co <sub>2</sub> P@C	-	4	100	0,6:1
7	Co <sub>2</sub> P@C	H <sub>2</sub> , 200°C, 2 h	43	88	3,2:1
8	Co <sub>2</sub> PN <sub>x</sub> @NC	-	30	80	3,3:1
9	Co <sub>2</sub> PN <sub>x</sub> @NC	H <sub>2</sub> , 200°C, 2 h	32	94	3,8:1

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 30 mg de catalizador de cobalto, ratio Co:C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 1:300, 1-hexeno 1,5 mmol, 100 °C, *p* = 40 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 1,5 mL tolueno, 20 horas.

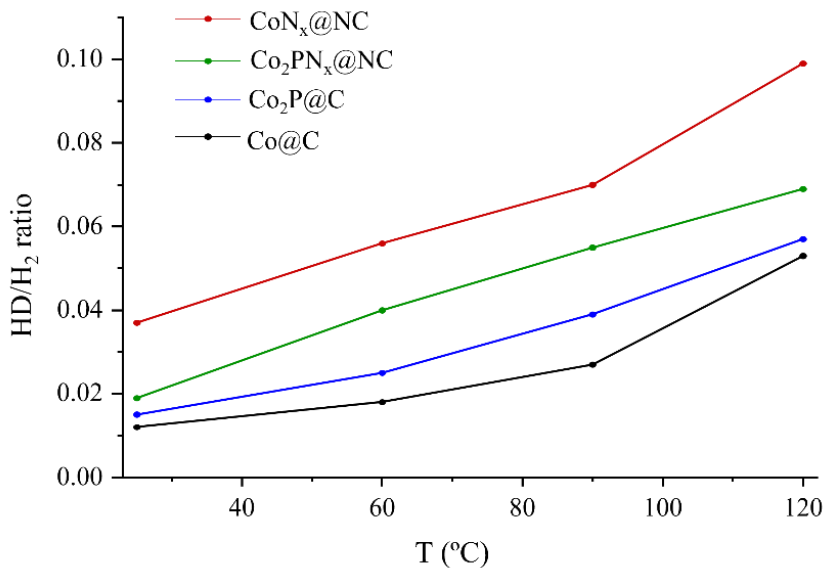
El catalizador Co@C (**Tabla 7.5**, entrada 4), sin la reducción *in situ*, no mostró ninguna actividad catalítica en 20 horas, a diferencia de CoN<sub>x</sub>@NC que presenta una conversión del 77% (**Tabla 7.5**, entrada 2). Sin embargo, al reducir Co@C previamente durante 2 horas para eliminar la capa de óxido de cobalto alrededor de la partícula, se alcanzó una conversión completa con una excelente selectividad hacia los aldehídos (**Tabla 7.5**, entrada 5). Por otro lado, para el CoN<sub>x</sub>@NC, este tratamiento de reducción no fue necesario para obtener altas conversiones con una buena selectividad (**Tabla 7.5**, entrada 3). Esta diferencia entre los dos materiales demuestra que la capa de carbono dopado con N proporciona una protección fundamental contra la oxidación y evita un paso adicional durante la reacción.

En cuanto a los materiales con fósforo en su composición, también se observaron variaciones significativas. Tal y como se describe en el capítulo anterior y en otros trabajos encontrados en bibliografía, los catalizadores basados en especies de fosforo de rodio proporcionaron conversiones más altas para la hidroformilación de olefinas que aquellos sin fósforo [22,37]. Basándonos en esto y en el hecho de que el rodio y el cobalto pertenecen al mismo grupo, se esperaba que este último se

comportara de manera similar en condiciones de hidroformilación al combinarlo con fósforo. Por esta razón, se prepararon materiales basados en especies de fosforo de cobalto con y sin dopaje de nitrógeno ( $\text{Co}_2\text{PN}_x@\text{NC}$  y  $\text{Co}_2\text{P}@\text{C}$ , respectivamente).

En el caso de  $\text{Co}_2\text{P}@\text{C}$ , su actividad catalítica se redujo drásticamente en comparación con  $\text{Co}@\text{C}$  y  $\text{CoN}_x@\text{NC}$ , incluso cuando se aplicó el tratamiento de reducción (**Tabla 7.5**, entradas 6 y 7). En cuanto al material que contiene P y N ( $\text{Co}_2\text{PN}_x@\text{NC}$ ), éste mostró conversiones más bajas pero la misma tendencia que  $\text{CoN}_x@\text{NC}$ , para el que el tratamiento de reducción no fue necesario (**Tabla 7.5**, entradas 8, 9). A diferencia de lo que ocurre con los materiales basados en  $\text{Rh}_2\text{P}$ , la incorporación de fósforo no mejora el rendimiento del Co en la reacción [14,22]. En la especie  $\text{Co}_2\text{P}$ , la carga parcialmente positiva en el Co y la carga parcialmente negativa en el P, vinculadas a una transferencia de electrones del Co al P, no son beneficiosas para el desarrollo de la reacción. Sin embargo, la presencia de la capa de carbono dopada con N enriquecida en electrones alrededor de la partícula sí que proporciona protección contra la oxidación.

Para profundizar en el papel del nitrógeno y el fósforo en la actividad catalítica, se compararon las eficiencias de los cuatro catalizadores en pruebas de intercambio isotópico H/D a temperatura ambiente, 60, 90 y 120 °C. Los experimentos de intercambio isotópico mostraron la misma tendencia a las cuatro temperaturas estudiadas:  $\text{CoN}_x@\text{NC}$  es el que disocia más rápido el  $\text{H}_2$ , seguido de  $\text{Co}_2\text{PN}_x@\text{NC}$ ,  $\text{Co}_2\text{P}@\text{C}$  y, finalmente, de  $\text{Co}@\text{C}$ . En la **Figura 7.10** se muestra la evolución de los ratios HD/ $\text{H}_2$  con la temperatura durante los experimentos de intercambio para los diferentes catalizadores. La mayor tasa de formación de HD observada para  $\text{CoN}_x@\text{NC}$  sugiere una división del hidrógeno más favorecida y, por lo tanto, una mayor actividad catalítica en reacciones de hidroformilación.

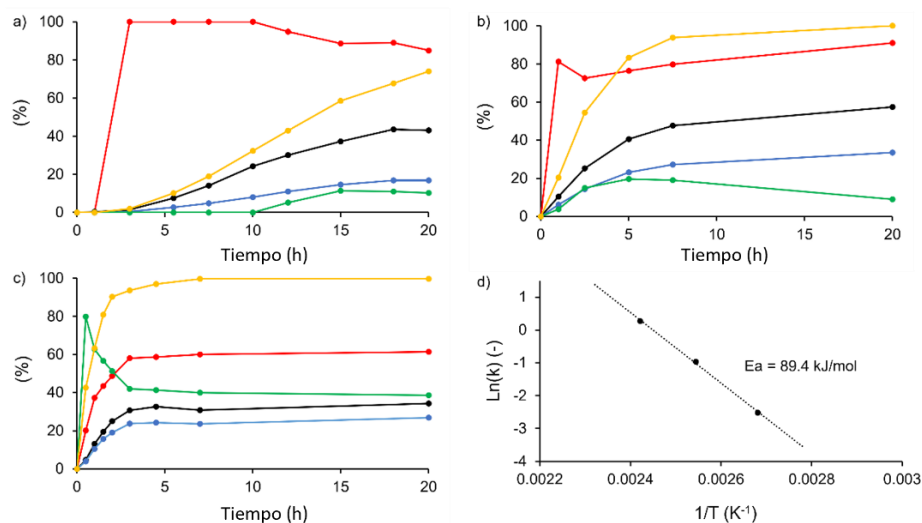


**Figura 7.10.** Ratios HD/D<sub>2</sub> en experimentos de intercambio isotópico a diferentes temperaturas.

### 7.3.3.1 Estudio cinético de CoN<sub>x</sub>@NC y campo de aplicación del catalizador

Tras determinar que el catalizador CoN<sub>x</sub>@NC es el que ofrece una mayor actividad, se obtuvieron los perfiles cinéticos a diferentes temperaturas con el fin de obtener una mayor comprensión de su comportamiento catalítico. Se evaluó la actividad del material a 100, 120 y 140 °C (**Figura 7.11**) y se observó que a la más baja de ellas, el catalizador presenta un tiempo de inducción, aunque también una excelente selectividad hacia los aldehídos (**Figura 7.11a**). Se obtuvieron resultados muy buenos para la hidroformilación del 1-hexeno a 120 °C, con una conversión casi total (94%) en sólo 7,5 horas, una selectividad hacia los aldehídos del 80% y ausencia de productos secundarios, como los de reducción (**Figura 7.11b**). La selectividad al aldehído lineal es tan buena como a 100 °C, con una relación *n:iso* de 70:30. A 140 °C, se logró una conversión del 94% del 1-hexeno en solo 3 horas, sin embargo, la selectividad hacia los aldehídos disminuyó del 80% a 58%, además de una disminución en la linealidad (**Figura 7.11c**). El estudio cinético permitió el cálculo de constantes

cinéticas para cada temperatura y determinar que la energía de activación para la reacción de hidroformilación del 1-hexeno con el catalizador  $\text{CoN}_x@\text{NC}$  es de 89,4 kJ/mol (**Figura 7.11d**).



**Figura 7.11.** Perfiles cinéticos de las reacciones realizadas con  $\text{CoN}_x@\text{NC}$  a) 100 °C, b) 120 °C y c) 140 °C. Conversión (●), selectividad hacia aldehídos (●), la selectividad hacia los isómeros del 1-hexeno (●), el rendimiento al aldehído lineal (●) y el rendimiento al aldehído ramificado (●). d) Gráfico para la determinación de la energía de activación aparente para  $\text{CoN}_x@\text{NC}$ .

Con el fin de explorar el rendimiento catalítico general de  $\text{CoN}_x@\text{NC}$  en la reacción de hidroformilación, se probaron una serie de olefinas (**Tabla 7.6**). El catalizador  $\text{CoN}_x@\text{NC}$  ha demostrado ser activo en la hidroformilación de los cuatro alquenos probados, sobre todo para el propileno (**Tabla 7.6**, entrada 2), esto es especialmente interesante porque el *n*-butanal se utiliza en la producción de ftalatos para la industria del cloruro de polivinilo (PVC) y sus aldehídos ramificados tienen potencial en la síntesis de productos farmacéuticos [38,39]. El resultado obtenido con el ciclohexeno está dentro de lo previsto, ya que con el catalizador  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  tratado en el capítulo anterior (Sección 6.3.1) también se

## Capítulo 7

obtuvo una conversión menor con este sustrato en comparación a las otras olefinas.

**Tabla 7.6.** Hidroformilación de diferentes sustratos con  $\text{CoN}_x\text{@NC}$  como catalizador.<sup>a</sup>

Entrada	Substrato	Conversión (%)	Selectividad a aldehidos (%)	Ratio <i>n:iso</i>
1	1-hexeno	77	85	3,3:1
2	Propileno	80	100	1,0:4
3	Estireno	10	100	1,2:1
4	Ciclohexeno	26	100	-

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: 30 mg  $\text{CoN}_x\text{@NC}$ ,  $\text{Co}:\text{C}_6\text{H}_{12}$  ratio 1:300, olefina 1,5 mmol, 100 °C,  $p = 40$  bar  $\text{CO}:\text{H}_2$  (1:1), 1,5 mL tolueno, 20 horas.

### 7.3.3.2 Estabilidad de los catalizadores basados en cobalto

Dada la importancia de desarrollar catalizadores heterogéneos aplicables en la industria, estudiar la estabilidad de los materiales al someterlos a condiciones de reacción es crucial.

En este trabajo se investigó si el recubrimiento de carbono dopado con nitrógeno, formado durante la pirólisis es efectiva en la prevención del lixiviado. Para ello, se compararon las cantidades de cobalto lixiviado de los cuatro catalizadores. La diferencia en las cantidades de cobalto lixiviado entre  $\text{CoN}_x\text{@NC}$  (**Tabla 7.7**, entradas 1 y 2) y  $\text{Co@C}$  se atribuye a la capa de carbono grafítico dopado con nitrógeno que rodea a los clústeres de Co en  $\text{CoN}_x\text{@NC}$ . En este material el cobalto no está tan expuesto al monóxido de carbono como lo están las nanopartículas sin recubrir de  $\text{Co@C}$  (**Tabla 7.7**, entrada 3), por lo tanto, la formación de especies cobalto carbonilo y la migración de éstas desde el soporte a la disolución no será tan directa. En cuanto a los otros catalizadores de Co,  $\text{Co}_2\text{P@C}$  y  $\text{Co}_2\text{PN}_x\text{@NC}$ , la lixiviación de metal también fue baja (**Tabla 7.7**, entradas 4 y 5). En el caso de  $\text{Co}_2\text{PN}_x\text{@NC}$ , la razón es la presencia de la capa de carbono dopada con nitrógeno como en  $\text{CoN}_x\text{@NC}$ , y en  $\text{Co}_2\text{P@C}$  se debe a una cobertura de carbono no nitrogenada. Todos los catalizadores preparados con un ligando estabilizador, ya sea a base de

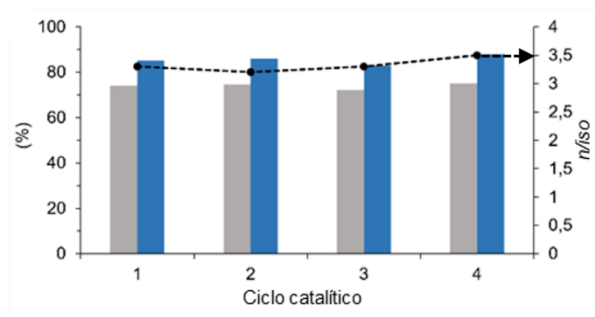
nitrógeno o de fósforo, han reducido con éxito la lixiviación de cobalto, lo que demuestra la protección eficiente de las capas de carbono. Los resultados de lixiviación de otros catalizadores de cobalto descritos en bibliografía se incluyen en la **Tabla 7.7** (entradas 6 y 7).

**Tabla 7.7.** TONs y cantidades de Co lixiviado para los catalizadores preparados en este trabajo y en otros previamente descritos.<sup>a</sup>

Entrada	Catalizador	TON <sup>b</sup>	% Co lixiviado <sup>c</sup>
1	CoN <sub>x</sub> @NC	218,1	1,9
2	CoN <sub>x</sub> @NC <sup>d</sup>	221,0	0,3
3	Co@C	281,4	48,6
4	Co <sub>2</sub> P@C	126,7	6,2
5	Co <sub>2</sub> PN <sub>x</sub> @NC	94,3	0,7
6	Co/phen@C <sup>e</sup>	46,5	23,0
7	Co/SiO <sub>2</sub> <sup>f</sup>	43,3	34,5

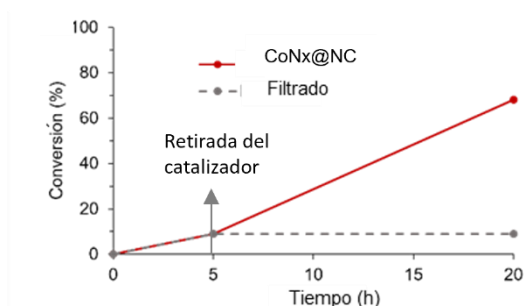
<sup>a</sup> Condiciones de reacción: catalizador de cobalto (0,008 mmol Co), ratio Co:C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 1:300, olefina 1,5 mmol, *p* = 40 bar CO:H<sub>2</sub> (1:1), 100 °C, 1,5 mL tolueno, 20 horas. <sup>b</sup> TONs se calcularon con el número de mmol de reactivo convertido y la cantidad total de mmol de Co. <sup>c</sup> Las cantidades de Co lixiviado se obtuvieron por análisis de ICP-OES. <sup>d</sup> Tras cuatro usos de reacción. <sup>e</sup> Del trabajo de Beller *et al.*[10] <sup>f</sup> Del trabajo de Wen *et al.*[11]

Para investigar la estabilidad y heterogeneidad del catalizador CoN<sub>x</sub>@NC se estudiaron los reúsos. Después de 20 horas de reacción, el catalizador usado se filtró, se lavó y se volvió a cargar en el reactor bajo las condiciones generales de reacción. Tal y como se muestra en la **Figura 7.12**, el catalizador mantiene su actividad y selectividad y puede ser utilizado al menos cuatro veces. El filtrado de la reacción se analizó mediante ICP-OES después del primer y el cuarto ciclo catalítico y sólo se detectaron algunas trazas de Co (**Tabla 7.7**, entradas 1 y 2, respectivamente), lo que indica que del catalizador CoN<sub>x</sub>@NC está actuando como catalizador heterogéneo.



**Figura 7.12.** Conversión (gris), selectividad a aldehídos (azul) y ratio lineal/ramificado (línea negra punteada) para cuatro ciclos catalíticos con  $\text{CoN}_x\text{@NC}$  como catalizador.

Además de los reusos, se realizó una prueba de filtrado en caliente para confirmar la heterogeneidad del catalizador (**Figura 7.13**). Con ese propósito, la reacción avanzó durante 5 horas con el catalizador presente, y en el punto de mayor velocidad inicial, se detuvo. Para ello, se despresurizó cuidadosamente, la mezcla se filtró en caliente y se colocó en un reactor limpio, que se cargó de nuevo con  $\text{CO:H}_2$  y se calentó para retomar la reacción. El filtrado resultante se sometió a las mismas condiciones de reacción durante 15 horas y no se detectó un aumento en la conversión de 1-hexeno, asegurando de esta forma la heterogeneidad de la reacción.



**Figura 7.13.** Perfiles de reacción para experimentos realizados con  $\text{CoN}_x\text{@NC}$  como catalizador (línea roja) y después de la filtración en caliente (línea punteada gris).



### 7.3.4 Modelado atómico de $\text{CoN}_x\text{@NC}$

Las diferentes técnicas de caracterización empleadas en el estudio del material  $\text{CoN}_x\text{@NC}$  mostraron la presencia de pequeños clústeres de Co (**Figura 7.4**) con números de coordinación bajos (**Tabla 7.4**) y vinculados al nitrógeno en la superficie.

Estos clústeres han demostrado ser altamente activos en la hidroformilación del 1-hexeno y más resistentes al lixiviado de metal que las nanopartículas de  $\text{Co@C}$  (**Tabla 7.7**), por lo que se han utilizado modelos atómicos optimizados mediante la teoría del funcional de la densidad, comúnmente llamado DFT, para comprender el efecto de la unión al N y la interacción cohesiva entre los átomos de Co sobre la resistencia al lixiviado.

Para simular los clústeres de Co recubiertos por parches de carbono del material  $\text{CoN}_x\text{@NC}$  se estudiaron cuatro situaciones posibles (**Figura 7.14**):

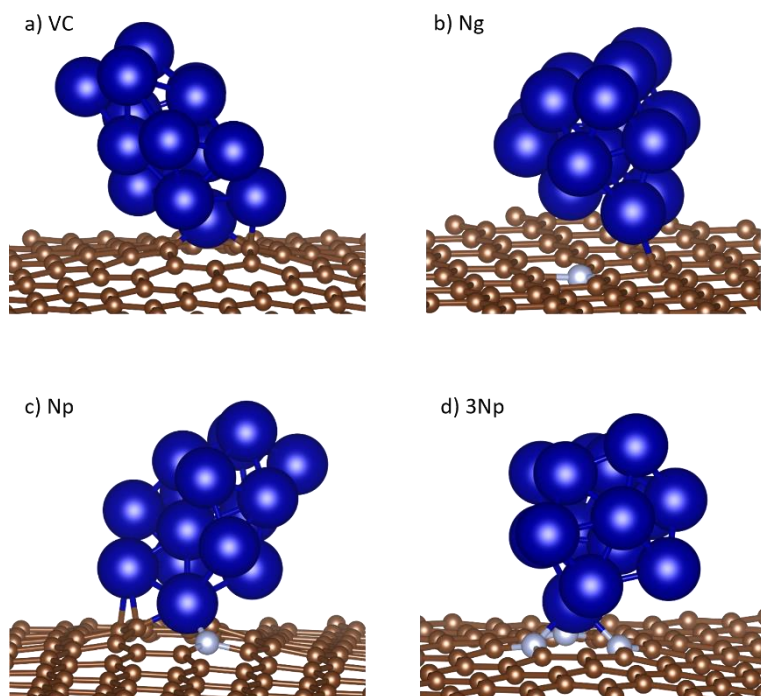
- Grafeno con una única vacante de C (VC): se simuló que el clúster de Co se encuentra en contacto directo con la capa de grafeno a través de una sola vacante de C que representa los parches de carbono protectores no dopados con N.
- Grafeno dopado con N grafítico ( $\text{Ng}$ ): el clúster está en contacto con una red de grafeno con átomos de nitrógeno grafíticos.
- Grafeno dopado con N piridínico ( $\text{Np}$ ): el clúster está coordinado a la capa de grafeno a través de un átomo de nitrógeno piridínico.
- Grafeno dopado con 3 átomos de N piridínicos ( $3\text{Np}$ ): el clúster está coordinado a la capa de grafeno a través de tres átomos de nitrógeno piridínico.

La fuerza de cohesión de los átomos individuales de Co ( $\text{Co}_1$ ) en el clúster ( $\text{Co}_n$ ) se calculó eliminando un átomo seleccionado del clúster relajado en cada soporte, colocándolo en el vacío y empleando la Ecuación 1 que permite calcular la energía de cohesión como la diferencia entre las energías estáticas. Las energías de cohesión de al menos cinco de los

## Capítulo 7

átomos con menor coordinación se evaluaron de manera independiente y una vez identificada la cohesión más débil, se relajó el clúster  $Co_{n-1}$  para proceder con otro paso de lixiviado (Ec. 7.1).

$$E_{Coh} = E_{Co_{n-1}/soporte} + E_{Co_1} - E_{Co_n/soporte} \quad (\text{Ec. 7.1})$$



**Figura 7.14.** Representación esquemática del clúster  $Co_{15}$  optimizado sobre: a) Grafeno con una única vacante de C, b) Grafeno dopado con N grafitico, c) Grafeno dopado con N piridínico, d) Grafeno dopado con 3 átomos de N piridínicos. Los átomos y enlaces de C, N y Co se representan de color marrón, azul claro y azul oscuro, respectivamente.

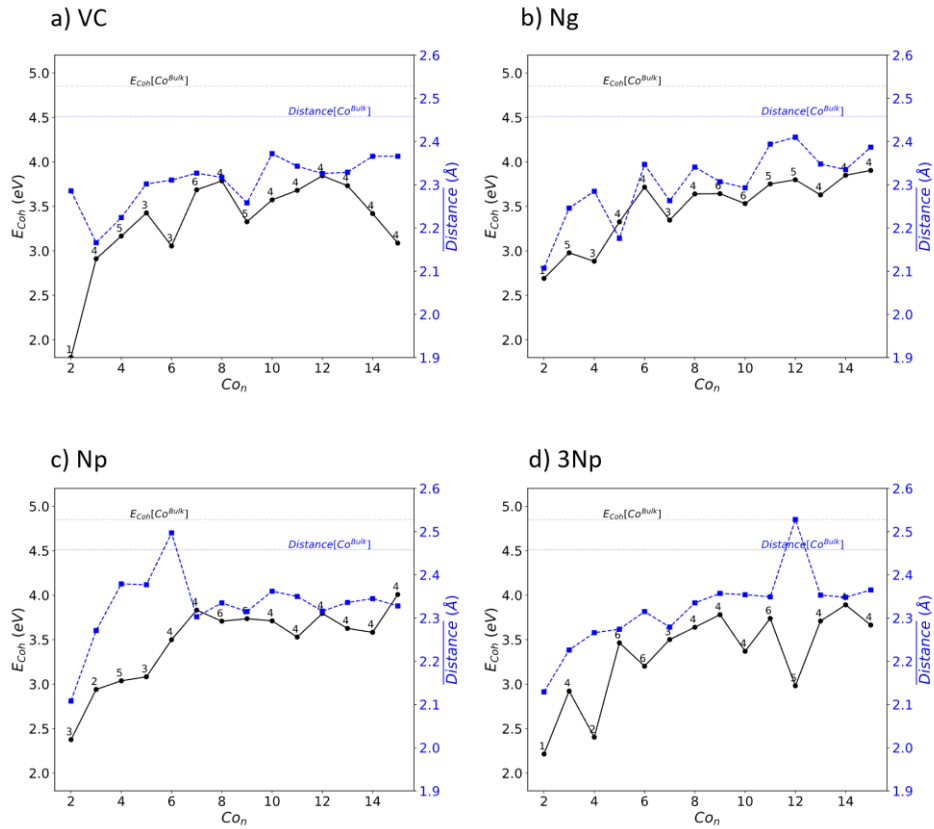
Las casi 400 estructuras examinadas dieron lugar a algunos patrones comunes e independientes del soporte:

(i) Los átomos en la superficie de los clústeres con  $n \geq 6$  átomos tienen una coordinación entre 4 y 6.

(ii) La distancia interatómica promedio entre los átomos examinados y sus vecinos disminuye con el tamaño del clúster. En aquellos clústeres con  $n \geq 10$ , esta distancia es cercana a la de Co-Co del *bulk*. La presencia de un nitrógeno piridínico incrementa la dispersión de distancias debido a la orientación y configuración preferente, que no tiene lugar en estructuras con alta simetría, es decir, en VC, Ng y 3Np.

(iii) La energía de cohesión de los átomos de Co es generalmente menor que la del *bulk*, 4,85 eV/átomo, y aproximadamente un 10% mayor que la observada [40,41]. Sin embargo, esta energía de cohesión es mucho mayor en los átomos de Co cercanos a átomos de C ó N insaturados del soporte; se debe observar que el Ng no presenta enlaces libres, y que todos los puntos investigados están por debajo de la  $E_{\text{Coh}}$  del *bulk*. A diferencia de la distancia interatómica promedio y teniendo en cuenta el efecto de los enlaces libres del soporte, el número de coordinación atómica sí parece un descriptor adecuado para la energía de cohesión, y por tanto de la medida contra la lixiviación.

El Co más lábil en los clústeres soportados, es decir, el átomo que lixiviana más fácilmente presenta una energía de cohesión baja a no ser que interactúe directamente con un átomo de N no saturado de la superficie. La **Figura 7.15** describe la energía de cohesión atómica más baja y la distancia Co-Co promedio con sus vecinos en función del número de átomos en el clúster. La primera observación es que la energía de cohesión  $E_{\text{coh}}$  y las distancias interatómicas son codependientes. Además, ambos parámetros aumentan con el tamaño del clúster y la coordinación entre átomos de Co en todos los casos, especialmente en presencia de átomos de N en la superficie. Estos resultados se suman a los anteriores para derivar dos resultados fundamentales: los átomos de Co con menor coordinación lixivian más fácilmente que los altamente coordinados, y la interacción de los átomos de Co con enlaces libres los estabiliza significativamente reduciendo el lixiviado. Ambas afirmaciones están en línea con las observaciones experimentales y explican la resistencia de las pequeñas partículas en la muestra  $\text{CoN}_x@NC$  antes y después de las condiciones de la reacción de hidroformilación.



**Figura 7.15.** Representación esquemática de las tendencias de la energía de cohesión y de las distancias Co-Co del clúster  $C_{15}$  optimizado sobre: a) Grafeno con una vacante de C, b) Grafeno dopado con N grafitico, c) Grafeno dopado con N piridínico, d) Grafeno dopado con tres átomos de N piridínico.

## 7.4 Conclusiones

- En este capítulo, se han utilizado ligandos que contienen nitrógeno y/o fósforo como precursores de nanopartículas de  $\text{CoN}_x$  y  $\text{Co}_2\text{P}$ , respectivamente, que mostraron un comportamiento catalítico diferente al que presentan las nanopartículas de Co metálico sintetizadas sin adición de ligando.
- El material dopado con N ha mostrado excelentes resultados no sólo en términos de actividad catalítica, sino también en cuanto a la resistencia a la oxidación y a la lixiviación de cobalto, superando a las nanopartículas de Co sin recubrimiento en todos los aspectos, por lo que la terpiridina ha demostrado ser útil en la formación de capas de carbono protectoras alrededor de las partículas sin comprometer a la actividad catalítica.
- Por otro lado, la aplicación de  $\text{PPh}_3$  como ligando ha llevado al desarrollo de especies de fosfuro de Co, que hasta el momento no se habían aplicado en esta reacción. A diferencia del rodio, la introducción de P en los catalizadores de cobalto no mejora el rendimiento de la reacción, sin embargo, sus recubrimientos de carbono también han resultado efectivos en la reducción del lixiviado.
- En resumen, se ha presentado un método alternativo que no implica aditivos para suprimir la lixiviación del metal durante las condiciones de hidroformilación mediante el empleo de ligandos que contienen N y P como fuentes para formar parches protectores de carbono alrededor de las partículas. Estos recubrimientos han demostrado ser altamente efectivos en la preservación de las nanopartículas de Co soportadas en el material durante las condiciones de hidroformilación.
- Todos los catalizadores sintetizados se probaron en comparación con las nanopartículas de Co descubiertas y demostraron su superioridad en términos de lixiviado mediante análisis de ICP y resistencia a la oxidación de cobalto. Los resultados catalíticos

están respaldados por estudios de HRTEM/STEM, XPS, XAS y cálculos teóricos.

## 7.5 Referencias

- [1] D.M. Hood, R.A. Johnson, A.E. Carpenter, J.M. Younker, D.J. Vinyard, G.G. Stanley, Highly active cationic cobalt(II) hydroformylation catalysts, *Science* 367 (2020) 542–548.
- [2] F. Hebrard, P. Kalck, Cobalt-catalyzed hydroformylation of alkenes: Generation and recycling of the carbonyl species, and catalytic cycle, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4272–4282.
- [3] F.G. Delolo, J. Yang, H. Neumann, E.N. Dos Santos, E. V. Gusevskaya, M. Beller, Cobalt-Catalyzed Hydroformylation under Mild Conditions in the Presence of Phosphine Oxides, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 5148–5154.
- [4] Y. Kanda, K. Kawanishi, T. Tsujino, A.M.F.M. Al-Otaibi, Y. Uemichi, Catalytic activities of noble metal phosphides for hydrogenation and hydrodesulfurization reactions, *Catalysts*. 8 (2018) 1–12.
- [5] Y. Zhang, K. Nagasaka, X. Qiu, N. Tsubaki, Hydroformylation of 1-hexene for oxygenate fuels on supported cobalt catalysts, *Catal. Today*. 104 (2005) 48–54.
- [6] Y. Liu, Z. Li, B. Wang, Y. Zhang, A Fine Dispersed Cobalt Catalyst with Macro-Pore for Hydroformylation of 1-Hexene, *Catal. Letters*. 146 (2016) 2252–2260.
- [7] Z. Cai, H. Wang, C. Xiao, M. Zhong, D. Ma, Y. Kou, Hydroformylation of 1-hexene over ultrafine cobalt nanoparticle catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 330 (2010) 94–98.
- [8] W. Xu, Y. Ma, X. Wei, H. Gong, X. Zhao, Y. Qin, Q. Peng, Z. Hou, Core-shell Co@CoO catalysts for the hydroformylation of olefins, *New J. Chem.* 46 (2022) 15712–15722.
- [9] M.C. Marcucci Ribeiro, ( 12 ) Patent Application Publication ( 10 ) Pub . No . : US 2004 / 0092606A1, United States - Pat. Appl. Publ.

- 1 (2004) 2002–2005.
- [10] M.F. Hertrich, F.K. Scharnagl, A. Pews-Davtyan, C.R. Kreyenschulte, H. Lund, S. Bartling, R. Jackstell, M. Beller, Supported Cobalt Nanoparticles for Hydroformylation Reactions, *Chem. - A Eur. J.* 25 (2019) 5534–5538.
- [11] J. Zhao, Y. He, F. Wang, W. Zheng, C. Huo, X. Liu, H. Jiao, Y. Yang, Y. Li, X. Wen, Suppressing Metal Leaching in a Supported Co/SiO<sub>2</sub> Catalyst with Effective Protectants in the Hydroformylation Reaction, *ACS Catal.* 10 (2020) 914–920.
- [12] S. Gutiérrez-Tarriño, S. Rojas-Buzo, C.W. Lopes, G. Agostini, J.J. Calvino, A. Corma, P. Oña-Burgos, Cobalt nanoclusters coated with N-doped carbon for chemoselective nitroarene hydrogenation and tandem reactions in water, *Green Chem.* 23 (2021) 4490–4501.
- [13] J.Y. Kim, J.H. Park, O.S. Jung, Y.K. Chung, K.H. Park, Heterogenized catalysts containing cobalt-rhodium heterobimetallic nanoparticles for olefin hydroformylation, *Catal. Letters.* 128 (2009) 483–486.
- [14] N. Huang, B. Liu, X. Lan, T. Wang, Insights into the Bimetallic Effects of a RhCo Catalyst for Ethene Hydroformylation: Experimental and DFT Investigations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 18771–18780.
- [15] B. Wang, J.F. Chen, Y. Zhang, Synthesis of highly dispersed cobalt catalyst for hydroformylation of 1-hexene, *RSC Adv.* 5 (2015) 22300–22304.
- [16] H. Wang, H. Yuan, X. Chen, X. Wang, K. Zhao, F. Shi, A Highly Active N-Doped Carbon Supported CoFe Alloy Catalyst for Hydroformylation of C<sub>8</sub> Olefins, *J. Phys. Chem. C.* 126 (2022) 273–281.
- [17] W. Dong, J. Liu, H. Zhu, Y. Ding, Y. Pei, J. Liu, H. Du, M. Jiang, T. Liu, H. Su, W. Li, Co-Co<sub>2</sub>C and Co-Co<sub>2</sub>C/AC catalysts for hydroformylation of 1-hexene under low pressure: Experimental and theoretical studies, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 19114–19122.
- [18] B. Wei, X. Liu, Y. Deng, K. Hua, J. Chen, H. Wang, Y. Sun, Efficient and Stable Co/β-Mo<sub>2</sub>C Catalyst for Hydroformylation, *ACS Catal.* (2021) 14319–14327.

## Capítulo 7

- [19] L.H. Slauch, R.D. Mullineaux, Novel Hydroformylation catalysts, *J. Organomet. Chem.* 13 (1968) 469–477.
- [20] B. Liu, Y. Wang, N. Huang, X. Lan, T. Wang, Activity Promotion of  $\text{Rh}_{8-x}\text{Co}_x\text{P}_4$  Bimetallic Phosphides in Styrene Hydroformylation: Dual Influence of Adsorption and Surface Reaction, *ACS Catal.* 11 (2021) 9850–9859.
- [21] H. Gong, X. Zhao, Y. Qin, W. Xu, X. Wei, Q. Peng, Y. Ma, S. Dai, P. An, Z. Hou, Hydroformylation of olefins catalyzed by single-atom Co(II) sites in zirconium phosphate, *J. Catal.* 408 (2022) 245–260.
- [22] C. Galdeano-Ruano, C.W. Lopes, D. Motta Meira, A. Corma, P. Oña-Burgos,  $\text{Rh}_2\text{P}$  Nanoparticles Stabilized by Carbon Patches for Hydroformylation of Olefins, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 10743–10753.
- [23] S. Yamashita, J. Kikkawa, K. Yanagisawa, T. Nagai, K. Ishizuka, K. Kimoto, Atomic number dependence of Z contrast in scanning transmission electron microscopy, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–7.
- [24] N.A.M. Barakat, B. Kim, S.J. Park, Y. Jo, M.H. Jung, H.Y. Kim, Cobalt Nanofibers Encapsulated in a Graphite Shell by an Electrospinning Process, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 7371–7378.
- [25] L. Liu, F. Gao, P. Concepción, A. Corma, A new strategy to transform mono and bimetallic non-noble metal nanoparticles into highly active and chemoselective hydrogenation catalysts, *J. Catal.* 350 (2017) 218–225.
- [26] L. Liu, P. Concepción, A. Corma, Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon, *J. Catal.* 340 (2016) 1–9.
- [27] F. Yang, Y. Zhao, Y. Du, Y. Chen, G. Cheng, S. Chen, W. Luo, A Monodisperse  $\text{Rh}_2\text{P}$ -Based Electrocatalyst for Highly Efficient and pH-Universal Hydrogen Evolution Reaction, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–7.
- [28] Z. Chen, X. Zeng, X. Li, Z. Lv, J. Li, Y. Zhang, Strong Metal Phosphide–Phosphate Support Interaction for Enhanced Non-Noble Metal Catalysis, *Adv. Mater.* 34 (2022), 2106724–2106736.



- [29] G. Greczynski, L. Hultman, X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing, *Prog. Mater. Sci.* 107 (2020) 100591.
- [30] W. Wu, L. Zong, X. Chen, W. Zhang, L. Cui, Y. Yang, X. Wang, S.X. Li, L. Wang, Co nanoislands activated Co,N-doped porous carbon nanospheres for highly efficient and durable oxygen electrocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 541 (2021) 148262-148271.
- [31] G.R. Bhadu, B. Parmar, P. Patel, A. Paul, J.C. Chaudhari, D.N. Srivastava, E. Suresh, Co@N-doped carbon nanomaterial derived by simple pyrolysis of mixed-ligand MOF as an active and stable oxygen evolution electrocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 529 (2020) 147081- 147091.
- [32] C. Tang, A.E. Surkus, F. Chen, M.M. Pohl, G. Agostini, M. Schneider, H. Junge, M. Beller, A Stable Nanocobalt Catalyst with Highly Dispersed  $\text{CoN}_x$  Active Sites for the Selective Dehydrogenation of Formic Acid, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 16616–16620.
- [33] K.M. Cole, D.W. Kirk, S.J. Thorpe,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles characterized by XPS and UPS, *Surf. Sci. Spectra.* 28 (2021) 014001- 014016.
- [34] V. García-López, N. Giaconi, L. Poggini, J. Calbo, A. Juhin, B. Cortigiani, J. Herrero-Martín, E. Ortí, M. Mannini, M. Clemente-León, E. Coronado, Spin-Crossover Grafted Monolayer of a Co(II) Terpyridine Derivative Functionalized with Carboxylic Acid Groups, *Adv. Funct. Mater.* (2023) 2300351- 2300362.
- [35] J.R. Hayes, R.H. Bowker, A.F. Gaudette, M.C. Smith, C.E. Moak, C.Y. Nam, T.K. Pratum, M.E. Bussell, Hydrodesulfurization properties of rhodium phosphide: Comparison with rhodium metal and sulfide catalysts, *J. Catal.* 276 (2010) 249–258.
- [36] K. Wang, B. Huang, F. Lin, F. Lv, M. Luo, P. Zhou, Q. Liu, W. Zhang, C. Yang, Y. Tang, Y. Yang, W. Wang, H. Wang, S. Guo, Wrinkled  $\text{Rh}_2\text{P}$  Nanosheets as Superior pH-Universal Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Catalysis, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–7.
- [37] B. Liu, N. Huang, Y. Wang, X. Lan, T. Wang, Promotion of

## Capítulo 7

- Inorganic Phosphorus on Rh Catalysts in Styrene Hydroformylation: Geometric and Electronic Effects, *ACS Catal.* 11 (2021) 1787–1796.
- [38] R. Franke, D. Selent, A. Börner, Applied hydroformylation, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5675–5732.
- [39] J. Pospech, I. Fleischer, R. Franke, S. Buchholz, M. Beller, Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 2852–2872.
- [40] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 2005.
- [41] E. Kaxiras, Applications of band theory, in: *At. Electron. Struct. Solids*, Cambridge University Press, 2003: pp. 160–202.

**Capítulo 8.**  
**Conclusiones generales**



La catálisis heterogénea es uno de los medios con mayor proyección para alcanzar procesos industriales sostenibles sin renunciar a la productividad. Dentro de la catálisis heterogénea, el uso de nanopartículas soportadas permite combinar los elevados rendimientos de la catálisis homogénea con la reciclabilidad de la heterogénea. En base a esto, de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Se han desarrollado catalizadores basados en nanopartículas de rodio y fosforo de rodio soportadas por impregnación húmeda seguida de pirólisis. Estos materiales se han caracterizado mediante el uso de diferentes técnicas, entre las que destaca la espectroscopía de absorción de rayos X, ya que ha permitido determinar que el uso del complejo  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  como único precursor da lugar a la especie  $\text{Rh}_2\text{P}$  ( $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$ ) en ausencia de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , mientras que las nanopartículas obtenidas a partir de dos precursores de Rh y P separados ( $\text{Rh}_2\text{P-2@C}$ ) están constituidas por una mezcla  $\text{Rh}_2\text{P}$  y  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Estos resultados se apoyan en los ensayos de intercambio isotópico en los que el  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  es el que disocia el hidrógeno más rápidamente de todos los materiales de rodio estudiados. Además, mediante espectroscopia Raman se ha comprobado la presencia de parches de carbón gráfico alrededor de las nanopartículas.

2. Los materiales de rodio desarrollados se han empleado como electrocatalizadores en la reacción de evolución del hidrógeno, donde se ha demostrado que el electrodo preparado con  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  presenta sobrepotenciales menores a los de los materiales  $\text{Rh@C}$  y  $\text{Rh}_2\text{P-2@C}$  en todos los pH estudiados, lo que demuestra por un lado el efecto positivo del P y por otro, la influencia de la mayor pureza de la especie  $\text{Rh}_2\text{P}$  determinada por absorción de rayos X.

El catalizador  $\text{Rh}_2\text{P-1@C}$  es además más activo que el catalizador de platino de referencia y en comparación con otros materiales basados en  $\text{Rh}_2\text{P}$  es el que en conjunto presenta mejores resultados para una menor carga metálica.

## Capítulo 8

Aparte de la actividad, se ha comprobado su estabilidad cíclica en todo el rango de pH después de 200 ciclos en todas las condiciones. Finalmente, mediante cálculos DFT se ha demostrado que el recubrimiento de carbono favorece la disociación del agua y previene la formación de vacantes de P, mejorando la actividad catalítica y evitando el lixiviado.

3. Se ha demostrado que el catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C preparado a partir del complejo de Wilkinson presenta una actividad catalítica en la hidroformilación de olefinas en fase líquida superior a la del catalizador homogéneo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Se ha corroborado la superioridad de las especies de fósforo de rodio sobre las de rodio metálico, así como la influencia del método de síntesis en la conversión catalítica.

Para el más activo de ellos, el Rh<sub>2</sub>P-1@C, se ha demostrado la dependencia del lixiviado en función de la temperatura de pirólisis con una clara disminución de la pérdida de metal al aumentar la temperatura de síntesis del catalizador. También se ha demostrado la superioridad del carbón como soporte, no solo porque es más activo que el resto de soportes estudiados (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO), sino porque también se ha relacionado el lixiviado del metal con el soporte empleado.

El catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C ha demostrado ser un catalizador heterogéneo reutilizable y estable para la hidroformilación de olefinas.

4. Finalmente, se han desarrollado catalizadores heterogéneos para la hidroformilación de olefinas basados en cobalto como alternativa a la escasez del rodio. En la síntesis se han utilizado ligandos que contienen nitrógeno y/o fósforo como precursores de nanopartículas de CoN<sub>x</sub> y Co<sub>2</sub>P, respectivamente y su actividad catalítica se ha comparado con la de las nanopartículas de Co metálico preparadas sin adición de ligando.

Esta comparación ha puesto de manifiesto la efectividad del recubrimiento de las nanopartículas en la prevención de la oxidación del cobalto y el lixiviado.

Los resultados experimentales se apoyan en cálculos DFT, que han demostrado que la energía de cohesión de los átomos de cobalto en los clústeres es mucho mayor en aquellos átomos de Co cercanos a átomos de C ó N insaturados del soporte que en aquellos que no lo están. Esto explicaría que el material Co@C sin dopar y sin recubrimiento de carbón lixivie casi la mitad de su carga metálica durante la reacción de hidroformilación en fase líquida.





## **Glosario de abreviaturas**



<b>AIPOs</b>	Aluminofosfatos <i>Aluminophosphates</i>
<b>BE</b>	Energía de ligadura <i>Binding Energy</i>
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
<b>CCWT</b>	Transformadas de ondas Cauchy continuas <i>Continuous Cauchy Wavelet-Transforms</i>
<b>C<sub>dc</sub></b>	Capacitancia de doble capa Double layer capacitancy
<b>C<sub>e</sub></b>	Capacitancia específica
<b>CE</b>	Contraelectrodo
<b>COFs</b>	Estructuras orgánicas covalentes <i>Covalent organic frameworks</i>
<b>Detector CCD</b>	Dispositivo de carga acoplada <i>Charge-coupled device</i>
<b>Detector TCD</b>	Detector de conductividad térmica <i>Thermal conductivity detector</i>
<b>DFT</b>	Teoría del funcional de la densidad <i>Density functional theory</i>
<b>EA</b>	Eficiencia Atómica
<b>E<sub>a</sub></b>	Energía de activación
<b>E<sub>Ads</sub></b>	Energía de adsorción

*Abreviaturas*

<b>ECSA</b>	Área de superficie electroquímicamente activa <i>Electrochemical surface area</i>
<b>EDS</b>	Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
<b>EELS</b>	Espectroscopia electrónica de pérdida de la energía <i>Electron energy loss spectroscopy</i>
<b>ER</b>	Electrodo de referencia
<b>ET</b>	Electrodo de trabajo
<b>EXAFS</b>	Estructura fina de absorción de rayos X extendida <i>Extended X-ray absorption fine structure</i>
<b>FMWH</b>	Anchura a media altura <i>Full Width at Half Maximum</i>
<b>FRX</b>	Fluorescencia de rayos X
<b>GC</b>	Cromatografía de gases Gas chromatography
<b>HAADF-STEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión de barrido en modo campo oscuro anular gran angular <i>High-Angular Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
<b>HAM</b>	Hidroaminometilación Hydroaminomethylation
<b>HDS</b>	Hidrodeshulfuración Hydrodesulfurization

<b>HER</b>	Reacción de evolución del hidrógeno <i>Hydrogen Evolution Reaction</i>
<b>HOMO</b>	Orbital ocupado de mayor energía Highest occupied molecular orbital
<b>HRTEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución <i>High-resolution transmission electron microscopy</i>
<b>ICP-OES</b>	Espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente <i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>
<b>KE</b>	Energía cinética <i>Kinetic Energy</i>
<b>LSV</b>	Voltamperometría de barrido lineal <i>Linear Sweep Voltammetry</i>
<b>LUMO</b>	Orbital Molecular vacante más bajo <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<b>MNPs</b>	Nanopartículas metálicas <i>Metallic nanoparticles</i>
<b>MOFs</b>	Estructuras metal-orgánicas <i>Metal organic frameworks</i>
<b>m-THF</b>	Metiltetrahidrofurano
<b>NC</b>	Número de coordinación

## *Abreviaturas*

<b>NHE</b>	Electrodo de hidrógeno normal <i>Normal hydrogen electrode</i>
<b>ODS</b>	Objetivos de desarrollo sostenible
<b>OER</b>	Reacción de evolución del oxígeno <i>Oxygen Evolution Reaction</i>
<b>PDOS</b>	Densidad proyectada de los estados <i>Projected density of states</i>
<b>POPs</b>	Polímeros orgánicos porosos <i>Porous organic polymers</i>
<b>RDS</b>	Paso limitante de la velocidad <i>Rate Determining Step</i>
<b>RHE</b>	Electrodo de hidrógeno reversible <i>Reversible hydrogen electrode</i>
<b>SAPOs</b>	Silicoaluminofosfatos <i>Silicoaluminophosphates</i>
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido <i>Scanning electron microscopy</i>
<b>SMSI</b>	Interacción fuerte metal-soporte <i>Strong metal-support interactions</i>
<b>SPB</b>	Tampón sodio fosfato <i>Sodium Phosphate Buffer</i>
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión <i>Transmission Electron Microscopy</i>
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico

*Thermogravimetric analysis*

<b>TMP</b>	Fosfuros de metales de transición <i>Transition Metal Phosphides</i>
<b>TOF</b>	<i>Turnover Frequency</i>
<b>TON</b>	<i>Turnover Number</i>
<b>TPD-NH<sub>3</sub></b>	Desorción de amoniaco a temperatura programada <i>Temperature-programmed desorption of ammonia</i>
<b>TS</b>	Pendientes de Tafel <i>Tafel Slopes</i>
<b>XANES</b>	Estructura de absorción de rayos X cerca del borde <i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
<b>XAS</b>	Espectroscopia de absorción de rayos X <i>X-ray absorption spectroscopy</i>
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
<b>XRPD</b>	Difracción de rayos X de polvo <i>X-Ray Powder Diffraction</i>
<b><math>\Delta G</math></b>	Energía libre de Gibbs
<b><math>\sigma^2</math></b>	Factor Debye-Waller





## **Resúmenes**



La presente tesis doctoral se centra en la investigación y desarrollo de catalizadores avanzados con aplicaciones en la industria química. Desde la síntesis de nanopartículas de  $Rh_2P$  hasta la exploración de catalizadores de cobalto dopados con heteroátomos, se ha buscado no sólo la eficiencia catalítica, sino también minimizar el impacto de estos procesos, permitiendo la producción de productos químicos esenciales con un menor consumo de recursos. En un momento donde la transición hacia fuentes de energía limpias y procesos respetuosos con el medio ambiente es de suma importancia, los avances en la catálisis y la síntesis de materiales desempeñan un papel crucial en la búsqueda de soluciones más sostenibles para la industria química.

Se ha investigado el proceso de síntesis de nanopartículas de  $Rh_2P$  soportadas por impregnación húmeda seguida de pirólisis para su uso en reacciones de hidroformilación. Para ello, se han descrito y comparado dos métodos que se diferencian en los precursores empleados: uno a partir de un único precursor de fósforo y rodio y el otro a partir de dos precursores separados. Posteriormente, se ha realizado una caracterización de los materiales que ha permitido relacionar la forma de incorporar el fósforo con la composición de las partículas, determinando que el contenido de óxido de rodio es mayor cuando se emplean dos precursores.

Para analizar la contribución del fósforo en el sistema se han preparado nanopartículas de rodio metálico soportadas para estudiar la influencia del fósforo en la composición y el tamaño de partícula. Se han analizado otros aspectos como la carga metálica, la temperatura de pirólisis y el uso de diferentes soportes empleando la microscopía electrónica; y se ha estudiado su capacidad de disociación de hidrógeno mediante ensayos de intercambio isotópico.

Tras la caracterización de los materiales, éstos se han empleado como electrocatalizadores en la reacción de evolución del hidrógeno, en la que se ha estudiado su aplicabilidad a pH ácido, básico y neutro con bajas cargas de metal. Se ha demostrado que las especies de  $Rh_2P$  son más activas que las de Rh metálico en la producción de hidrógeno y que el

## *Resumen*

método de síntesis influye en la actividad catalítica. Para completar los ensayos experimentales, se han realizado cálculos DFT que han permitido comprobar por un lado la influencia de los defectos en la red de Rh<sub>2</sub>P y por otro, si las capas de carbono son efectivas en la protección de las nanopartículas.

Se han aplicado los materiales de Rh y Rh<sub>2</sub>P en la hidroformilación de olefinas donde se ha estudiado la actividad catalítica, la influencia del fósforo y la estabilidad de los catalizadores. Se ha demostrado que el material Rh<sub>2</sub>P-1@C, obtenido a partir de un solo precursor de rodio y fósforo, es un sustituto viable del catalizador homogéneo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ya que las energías de activación calculadas son muy cercanas entre sí. Se ha estudiado la influencia de algunos parámetros en la estabilidad del catalizador, como la temperatura de pirólisis a la que se sintetiza el material, demostrando que existe una relación inversa entre la temperatura de pirólisis y la cantidad de metal lixiviado durante la reacción. Otro factor estudiado es el del soporte, donde además del carbón se han empleado óxidos inorgánicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO), poniendo de manifiesto la superioridad del carbón como soporte no sólo en términos de actividad catalítica, sino de estabilidad del material.

El catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C ha sido satisfactoriamente probado en reacciones de hidroformilación de etileno en un reactor de lecho fijo y en la reacción de hidroaminometilación.

Como alternativa a los materiales de rodio, se han desarrollado catalizadores de cobalto dopados con heteroátomos (fósforo y nitrógeno). Éstos se han empleado en la hidroformilación de olefinas, donde se ha evaluado la influencia del dopaje en la actividad catalítica y en su estabilidad. Se ha comprobado la efectividad del recubrimiento del carbón dopado con nitrógeno al aumentar su estabilidad en comparación con las nanopartículas de cobalto sin recubrir y se ha demostrado que las nanopartículas de Co<sub>2</sub>P, al contrario que las Rh<sub>2</sub>P, no son más activas que las de Co metálico.

Aquesta tesi doctoral es centra en la investigació i la síntesis de nous catalitzadors amb aplicacions en reaccions químics d'interès industrial. Durant el transcurs de la síntesis de les nanopartícules fins a l'estudi de nous catalitzadors de cobalt dopats amb heteroàtoms, s'ha cercat no únicament l'eficiència catalítica dels processos sinó la disminució de l'impacte dels mateixos, per així aconseguir obtenir productes químics essencials d'una forma sostenible. En el context actual, on es tendeix a la transició a noves fonts d'energia netes i processos més respectuosos, els avanços en el camp de la catàlisi i la síntesis de materials resulten extremadament importants, i la present tesi doctoral s'emmarca en aquest precís context.

S'ha investigat el procés de síntesis de nanopartícules de Rh<sub>2</sub>P suportades a través del mètode d'impregnació humida seguida d'un procés de piròlisis, per al posterior ús d'aquests materials en reaccions d'hidroformil·lació. Per tal fi, s'han descrit i comparat dos mètodes de síntesis que es diferencien en els precursors utilitzats: un a partir d'un únic precursor com a font de fòsfor i rodi, i l'altre a partir dels dos precursors – de rodi i fòsfor – per separats. Posteriorment, s'ha portat a terme una caracterització completa de cadascun dels materials preparats que a permès relacionar la forma com s'incorpora el fòsfor el material en funció de la composició de les partícules, determinant d'aquesta manera que el contingut d'òxid de rodi és major quan s'utilitzen dos precursors.

Amb l'objectiu d'analitzar la contribució de les espècies de fòsfor en el sistema s'han preparat un material basat en nanopartícules de rodi metàl·lic suportades per així poder estudiar la influència, per exemple en les dimensions de les partícules. S'han analitzat, mitjançant la microscòpia electrònica, com influeixen en aquest paràmetre altres aspectes, com ara: la càrrega metàl·lica, la temperatura de piròlisis i l'ús de diferents suports. Tanmateix, s'ha estudiat la capacitat dissociativa de l'hidrogen per part d'aquests materials mitjançant assajos d'intercanvi isotòpic.

## *Resum*

Després de la caracterització dels materials, aquests s'han utilitzat com a electrocatalitzadors en la reacció d'evolució de l'hidrogen en la que s'ha estudiat la utilització d'aquests materials, utilitzant una baixa càrrega metàl·lica, en diferents medis (pH àcid, bàsic i neutre). Els treballs han demostrat que les espècies de Rh<sub>2</sub>P són més actives que les de Rh metàl·lic i que el mètode de síntesis també influeix en l'activitat catalítica. Per a completar la part experimental, s'han realitzat càlculs DFT que han permès comprovar tan la influència dels defectes de la xarxa de Rh<sub>2</sub>P com la influència de les capes de carboni en quant a la protecció de les pròpies nanopartícules.

Tot seguit, els materials de Rh y Rh<sub>2</sub>P s'han aplicat en la reacció d'hidroformil·lació d'olefines on s'ha estudiat l'activitat catalítica, la influència de les espècies de fòsfor i l'estabilitat dels catalitzadors utilitzats. S'ha demostrat que el material de Rh<sub>2</sub>P-1@C, obtingut a partir d'un sol precursor de rodi i fòsfor, pot convertir-se en un possible candidat per a substituir el catalitzador homogeni RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ja que les energies d'activació calculades són molt similars entre elles. També, s'ha estudiat la influència d'alguns paràmetres relacionats amb l'estabilitat del catalitzador, com ara la temperatura de piròlisis a la que se sintetitza el material i la quantitat de metall lixiviat durant la reacció. Una altre factor que ha estat objecte d'estudi és el suport, on a més a més del carboni s'han utilitzat òxids inorgànics – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZnO – posant de manifest la superioritat del carboni com a suport; no només en termes d'activitat catalítica sinó d'estabilitat del propi material.

A més a més, el catalitzador Rh<sub>2</sub>P-1@C s'ha provat satisfactòriament en reaccions d'hidroformil·lació de l'etilè en un reactor de tipus llit fix, i en la reacció d'hidroaminometil·lació

Com a alternativa als materials de rodi, s'han sintetitzat catalitzadores de cobalt dopats amb heteroàtoms (fòsfor i nitrogen). Aquests materials, s'han utilitzat en la reacció d'hidroformil·lació d'olefines, on s'ha estudiat la influència del dopatge en l'activitat catalítica i en la seva estabilitat. S'ha

comprovat que l'efectivitat del recobriment del carbó dopat amb nitrogen augmenta l'estabilitat del catalitzador en front de les nanopartícules de cobalt sense recobriment, i s'ha aconseguit demostrar que les nanopartícules de  $\text{Co}_2\text{P}$ , a diferència de les de  $\text{Rh}_2\text{P}$ , no resulten ser més actives que les de Co metàl·lic.

## *Summary*

The present doctoral thesis focuses on the research and development of advanced catalysts with applications in the chemical industry. From the synthesis of Rh<sub>2</sub>P nanoparticles to the exploration of cobalt catalysts doped with heteroatoms, the primary goal has been to enhance not only the catalytic efficiency but also to minimize the environmental impact of these processes, allowing the production of essential chemicals with reduced resource consumption. In a time where the transition to clean energy sources and environmentally friendly processes is of utmost importance, advances in catalysis and material synthesis play a crucial role in the quest for more sustainable solutions in the chemical industry.

The synthesis of supported Rh<sub>2</sub>P nanoparticles by wet impregnation followed by pyrolysis has been investigated. Two methods, differing only in the precursors employed, have been described and compared: one using a single precursor of phosphorus and rhodium, and the other using two separate precursors. Material characterization has revealed the relationship between the method of phosphorus incorporation and particle composition, demonstrating that the rhodium oxide content is higher when two separate precursors are used. Additionally, supported metallic rhodium nanoparticles were prepared to study the influence of phosphorus on particle size and composition. In this chapter, other factors have also been analyzed such as metal loading, pyrolysis temperature, and the use of different supports, employing electron microscopy. Finally, the hydrogen dissociation capacity of the catalysts has been compared through isotopic exchange assays, and the presence of carbon patches around the nanoparticles has been studied using Raman spectroscopy.

Following material characterization, these materials have been employed as electrocatalysts in the hydrogen evolution reaction, where their applicability at acidic, basic and neutral pH at one of the lowest metal loadings described has been studied. It has been demonstrated that Rh<sub>2</sub>P species are more active than metallic Rh species in hydrogen production, and the synthesis method influences catalytic activity. To complement



experimental assays, DFT calculations have been performed, allowing for an examination of the influence of defects in the Rh<sub>2</sub>P lattice and an assessment of the effectiveness of carbon layers in protecting the nanoparticles.

Rh and Rh<sub>2</sub>P materials have been applied in the hydroformylation of olefins, where catalytic activity, the influence of phosphorus, and catalyst stability have been investigated. It has been shown that the material Rh<sub>2</sub>P-1@C, obtained from a single precursor of rhodium and phosphorus, is a viable substitute for the homogeneous catalyst RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, as their apparent activation energies are very close. The influence of parameters affecting catalyst stability, such as the pyrolysis temperature at which the material is synthesized, has been studied, demonstrating an inverse relationship between pyrolysis temperature and the amount of leached metal during the reaction. Another factor studied is that of the support, where, in addition to carbon, inorganic oxides (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO) have been employed, highlighting the superiority of carbon as support not only in terms of catalytic activity but also material stability. At the end of this chapter, the Rh<sub>2</sub>P-1@C catalyst has been applied in the hydroformylation of ethylene in a fixed-bed reactor and in the hydroaminomethylation reaction.

As an alternative to rhodium materials, cobalt catalysts doped with heteroatoms (phosphorus and nitrogen) have been developed. These catalysts have been employed in the hydroformylation of olefins, where the influence of doping on the catalytic activity and leaching has been evaluated. The effectiveness of nitrogen-doped carbon coating in suppressing leaching has been demonstrated compared to undoped cobalt nanoparticles, and it has been shown that Co<sub>2</sub>P nanoparticles, unlike Rh<sub>2</sub>P, are not more active than metallic Co nanoparticles.