

Línea de trabajo: Control Termo-cinético de Precursores Moleculares en Disolución para la Preparación Eficiente de Catalizadores Medio-ambientales Avanzados.

La actividad a desarrollar por el candidato seleccionado se centrará en desarrollar y contrastar una *“nueva metodología para la preparación de catalizadores ultradispersos de Au, Ni y bimetálicos Au-Pd basada en el uso de precursores metálicos poliamínicos y en el control termodinámico y cinético de las disoluciones precursoras”*.

Para ello se prepararán complejos de Au y Ni, así como diversos complejos homo y heterobimetálicos (Au-Au, Au-Pd), que serán empleados como precursores en la preparación de nano y sub-nanoestructuras metálicas soportadas (sobre TiO_2 y Al_2O_3). Los nuevos materiales producidos por este método serán caracterizados estructural y químicamente, para contrastar el éxito en la consecución de los objetivos sintéticos propuestos. Igualmente, serán ensayados funcionalmente en los procesos catalíticos seleccionados.

Dentro de esta línea de trabajo se pretende la consecución de los siguientes objetivos:

- **Preparación de catalizadores ultradispersos de Au y Ni.**

a) Preparación de catalizadores soportados con cargas razonablemente altas (1-3%) y dispersiones superiores 85-100%, formando pequeños clusters (2-10 átomos) o incluso átomos aislados. Desde este punto de partida y, con tratamientos adecuados de activación, se estaría en condiciones de preparar sistemas en los que se pudiera modificar la dispersión a voluntad (dispersiones menores).

Para la preparación de los catalizadores se emplearán diversas aproximaciones en cuanto a la preparación del precursor metálico, en función de la denticidad (número de átomos donadores) del ligando así como de la posibilidad de formar especies polinucleares.

b) Síntesis y caracterización de complejos homobimetálicos con ligandos binucleantes. Con este tipo de sistemas se intenta forzar la proximidad de los centros metálicos variando el tamaño del anillo macrocíclico de manera que puedan conseguirse sistemas estables capaces de mantener los centros binucleares aislados unos de otros. En el estudio cinético y termodinámico de estos sistemas se incluirá el estudio de diversos ligandos puente (p. ej. OH^- o CN^-) entre los centros metálicos con el fin de conocer su capacidad para estabilizar la especie bimetálica.

c) Deposición del precursor en el soporte mediante métodos de impregnación y posterior tratamiento de activación química y/o térmica.

- **Preparación de catalizadores bimetálicos de Au-Pd.**

En este caso el objetivo sería mezclar a nivel atómico a los dos componentes, estableciendo interacciones metal-metal en el mismo precursor y con posibilidad de preparar catalizadores formados por pocos átomos (≥ 2). Se utilizarán dos aproximaciones con respecto a la naturaleza del ligando; (i) ligandos polidentados mononucleantes cuya denticidad (número de átomos donadores) sea tal que no

satisfaga la esfera de coordinación y sea el ligando auxiliar X el que actúe de puente entre los dos centros metálicos (Au,Pd) y, (ii) ligandos polidentados binucleantes capaces de coordinar simultáneamente los dos metales.

a) Síntesis y caracterización de complejos heterobimetálicos Au/Pd con ligandos mononucleantes y ligandos auxiliares (X) capaces de actuar como puente entre las especies metálicas.

b) Síntesis y caracterización de complejos heterobimetálicos Au/Pd con ligandos binucleantes capaces de albergar las dos especies metálicas.

Para la optimización de los sistemas binucleares heterometálicos, será nuevamente imprescindible realizar los estudios de equilibrio y cinéticos necesarios para alcanzar un conocimiento detallado de las condiciones que favorezcan la formación de compuestos conteniendo dos centros metálicos de naturaleza distinta.

c) Deposición del precursor en el soporte mediante métodos de impregnación SCIWI y posterior tratamiento de activación química y/o térmica. Evaluación de la validez de la estrategia preparativa

- **Estudio de comportamiento catalítico.**

Se realizarán ensayos del comportamiento catalítico de los sistemas preparados en las siguientes reacciones:

.- Oxidación de CO (Oxi-CO y PROX) y WGS para los catalizadores de Au y bimetálicos Au-Pd

.- Reformado seco de metano para los catalizadores de Ni (DRM)

.- Oxidación de glicerol con bimetálicos Au-Pd.

Tareas a realizar por el candidato:

.- Estudio de estabilidad en disolución de las especies formadas por reacción del ligando (L) con el/los centros metálicos (M,M') mediante valoraciones potenciométricas y elaboración de los diagramas de distribución de especies.

.- Caracterización: (i) en disolución de las especies (mayoritarias) mediante técnicas como resonancia magnética nuclear, espectrofotometrías UV-vis-IR, espectrometría de masas o técnicas electroquímicas; (ii) en estado sólido, mediante técnicas como espectrofotometría IR.

.- Estudio cinético mediante espectrofotometría de las reacciones más relevantes de las distintas especies: formación, descomposición y sustitución. Esta información será de utilidad para saber el tiempo de estabilización de la disolución tras la adición de M y L (cinética de formación), estabilidad frente a cambios de pH (descomposición) o por ejemplo el tiempo que debe dársele a la disolución cuando se quiera cambiar el ligando auxiliar del precursor (sustitución).

.- Deposición del complejo sobre soportes ligeros (TiO₂, y Al₂O₃) mediante técnicas de impregnación a volumen de poro (SCIWI).

.- Caracterización estructural del catalizador previa activación.

La caracterización del catalizador (antes de su activación) se llevará a cabo fundamentalmente mediante microscopía electrónica de transmisión en un microscopio

de última generación, FEI TITAN³ Themis 60-300, recientemente instalado en la División de Microscopía Electrónica de la Universidad.

Con esta información podrá establecerse la influencia de cada ligando sobre la distribución de los centros metálicos en la superficie de los catalizadores.

Esta caracterización estructural se complementará con la procedente de estudios de Difracción de Rayos-X (DRX) y Espectroscopía XPS.

.- Activación del catalizador.

Una vez preparadas y caracterizadas las muestras se procederá a la activación de las mismas siguiendo un tratamiento térmico en condiciones oxidantes o reductoras.

.- Caracterización estructural del catalizador activado.

La caracterización del catalizador activado se realizará usando microscopía STEM en el microscopio de aberraciones corregidas. Sin embargo, en este apartado no solo se registrará imágenes en modo STEM-HAADF, sino que también se realizará un estudio morfológico y cristalográfico a través de imágenes en campo brillante de alta resolución (Aberration Corrected High Resolution Electron Microscopy, AC-HREM). Esta técnica aportará información complementaria sobre la estructura de pequeños clusters metálicos, en caso de que llegaran a formarse en el proceso de activación del catalizador.

Comparando con los resultados obtenidos antes de la activación, se podrá determinar la capacidad de cada ligando para limitar fenómenos de sinterización durante la etapa de activación.

.- Ensayos de comportamiento catalítico

Los catalizadores de Au incluidos en los objetivos se ensayarán en reacciones de oxidación de CO (Oxi-CO), oxidación de CO en presencia de hidrógeno (PROX) y desplazamiento de gas de agua (WGS). Y los catalizadores de Ni preparados se ensayaran en reacciones de reformado seco de metano.