

SACs o nuevos catalizadores formados por átomos metálicos aislados sobre un soporte

Oriol Rossell y Miquel Seco

Resumen: Los SACs (single atom catalyst) es un nuevo tipo de catalizador que se forma por deposición de átomos individuales (fundamentalmente de metales nobles) sobre un soporte sólido insoluble. En este artículo se discute la síntesis y caracterización de los SACs y se describe su elevada actividad catalítica en reacciones de oxidación, hidrogenación y desplazamiento de gas de agua. Se presentan también dos raros ejemplos en los que los SACs son catalíticamente inactivos.

Palabras clave: SACs (átomos aislados catalíticos), metal noble, síntesis, caracterización, catálisis.

Abstract: SAC (single atom catalyst) are a new class of catalyst formed by deposition of isolated metal atoms on insoluble solid surfaces. This article describes the synthesis and characterization of SACs as well as their catalytic behaviour in some oxidation, hydrogenation and gas-water-shift reactions. Two rare examples where the SACs are not catalytically active are also shown.

Keywords: SACs, noble metal, synthesis, characterization, catalysis.

INTRODUCCIÓN

La catálisis es fundamental en la industria química moderna. Se estima que alrededor de un 90% de los procesos químicos usan catalizadores.^[1] Si bien se sabe que la catálisis homogénea muestra en general una mayor actividad que la heterogénea, el problema de la separación del catalizador de los productos de reacción limita enormemente su aplicación en procesos industriales. Por tanto, la “heterogeneización” de un catalizador homogéneo, mediante deposición del mismo sobre un soporte insoluble, es absolutamente necesaria si se pretende conjugar las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea.

La mayor parte de los procesos catalíticos metálicos en fase heterogénea hacen uso de metales nobles, tales como oro, paladio o platino, que se dispersan sobre un soporte insoluble. El problema es la escasez de estos metales en la naturaleza y, por tanto, su elevado precio. La posibilidad de sustituir los metales nobles por otros más abundantes y baratos ha dado resultados poco ilusionantes hasta el momento.^[2] Otra estrategia trata de optimizar el uso del me-

tal noble de la manera más eficiente posible. Para ello se requiere una óptima dispersión del metal sobre el soporte para conseguir incrementar la fracción de átomos metálicos accesibles a los reactivos y, a la vez, reducir la fracción de los átomos internos e inaccesibles. La bibliografía muestra que una excelente dispersión se puede alcanzar mediante la deposición de nanopartículas del metal sobre el soporte.^[3]

La Figura 1 muestra una nanopartícula icosaédrica de metal en orden creciente de tamaño. Se puede observar que el porcentaje de átomos externos aumenta al disminuir el tamaño de la nanopartícula; además, se puede apreciar que la fracción de los que ocupan aristas o esquinas también aumenta al disminuir el tamaño de la nanopartícula. Este último hecho es relevante ya que estos átomos son los más activos en tanto que presentan una baja coordinación y, por tanto, una mayor exposición a los reactivos.



Miquel Seco



O. Rossell

Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1-11 08028 – Barcelona
E-mail: roriol.rossell@qi.ub.es

Recibido: 23/10/2017. Aceptado: 14/05/2018.

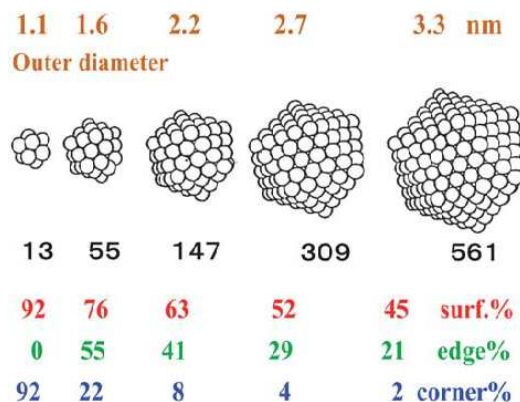


Figura 1. Porcentaje de átomos en superficie, aristas y esquinas sobre el total (adaptado de la referencia 3)

El límite más pequeño que se puede alcanzar en la dispersión de un metal sobre un soporte es el átomo aislado, SACs (single-atom catalyst). Los SACs permiten maximizar la eficiencia catalítica puesto que todos los átomos metálicos están disponibles para interactuar con los reactivos. Evidentemente, la posibilidad de obtener este tipo de catalizador reduce el consumo del metal noble y, por tanto, el coste del proceso. Sin embargo la fabricación de catalizadores estables basados en SACs no es fácil puesto que los átomos individuales son muy móviles sobre el soporte y tienden a aglomerarse, sea en el proceso de su formación o en el transcurso de la catálisis, dando lugar a mezclas de clústers o nanopartículas.^[4] Por tanto, el “catalizador ideal” deberá mostrar átomos individuales estables a la agregación y a la difusión hacia las partes más internas del soporte.

LOCALIZACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE SACS

Hay un buen número de materiales que se pueden emplear como soportes. Con el uso de óxidos metálicos cabe esperar que la inmovilización de los átomos de metal noble tenga lugar en los lugares del soporte que mejor maximizan la interacción con objeto de minimizar la energía total del sistema. Con muy bajos niveles de carga, experimentalmente, se ha demostrado que los átomos aislados ocupan (mediante dopaje) exactamente las posiciones catiónicas de los correspondientes óxidos metálicos. La Figura 2 muestra imágenes HAADF-STEM (microscopía electrónica de transmisión por barrido de campo oscuro anular de ángulo alto) de SACs Au₁/ZnO (2a), Pt₁/FeO_x (2b) y Pt₁/NiO (2c).^[5] Este mecanismo no descarta, sin embargo, la ocupación por los átomos de metal noble de posiciones que supongan la extensión de la superficie del óxido metálico (2d y 2e).

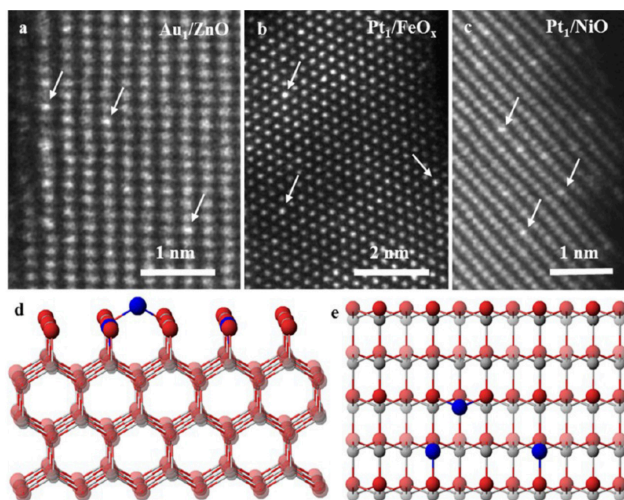


Figura 2. Imágenes HAADF de SACs: a) Au₁/ZnO, b) Pt₁/FeO_x, c) Pt₁/NiO. En todas las imágenes se observa que los átomos aislados ocupan exactamente las posiciones del catión del óxido metálico. Impreso con permiso de la Ref 5. Copyright 2015 American Chemical Society

Otro mecanismo para obtener SACs estables soportados sobre óxidos metálicos es a través de vacantes catiónicas. Se ha determinado que con γ -Al₂O₃ la inmovilización del metal noble ocurre precisamente a través de estas vacantes que generan en su interior fuertes interacciones metal-O-Al, responsables de inducir carga positiva sobre el átomo metálico⁶

Recientemente, se ha puesto de manifiesto que la numerosa familia de compuestos de carbono (grafito, grafeno, nanotubos, etc) pueden actuar como valiosos soportes. En particular, con grafeno se ha descrito que los átomos de metal ocupan las vacantes de carbono y también aristas del cristal.^[7]

La formación de catalizadores bimetalicos formados por deposición de un metal sobre la superficie de otro, es otra forma de estabilizar SACs. Se ha demostrado que en los SACs Pt₁/Cu los átomos de platino dopan substitucionalmente los de cobre.^[8]

SÍNTESIS

El método más común para preparar SACs requiere tres etapas: (1) deposición del metal sobre el soporte. (2) secado y calcinación y (3) en ocasiones, reducción o activación del metal. La inmovilización del metal sobre el soporte puede realizarse mediante diferentes estrategias, siendo la impregnación y la coprecipitación las más habituales. Un ejemplo del primer tipo es la formación de SACs de platino por impregnación de Θ -alúmina con una solución acuosa de ácido tetracloroplátinico.^[9] La coprecipitación consiste en precipitar simultáneamente el material soporte y el compuesto del metal noble. Por ejemplo, se puede obtener SACs de Pt en un soporte de FeO_x tratando una solución acuosa de ácido cloroplátinico y nitrato férrico con carbonato de sodio. El sólido precipitado se reduce posteriormente con una corriente de hidrógeno. El inconveniente de la coprecipitación es que un buen número de átomos metálicos quedan enterrados en el interior del soporte sin poder contactar con los reactivos.

El método “metal leaching” se aplica principalmente para obtener SACs de oro.^[10] Para ello, se deposita sobre un soporte convencional una limitada cantidad de oro, normalmente nanopartículas y, a continuación, se sumerge en una solución acuosa diluida de NaCN bajo una corriente de oxígeno a un pH básico. El proceso de leaching es rápido y selectivo. Este tratamiento solubiliza el metal, pero mantiene los iones de oro intactos y fuertemente unidos al soporte. Obviamente, la aplicación de este método a gran escala viene limitada por problemas medio ambientales.

Caracterización

Microscopía

Por definición, los SACs sólo contienen átomos individuales aislados, por lo que es fundamental descartar la presencia de otras especies distintas en la muestra. La prueba

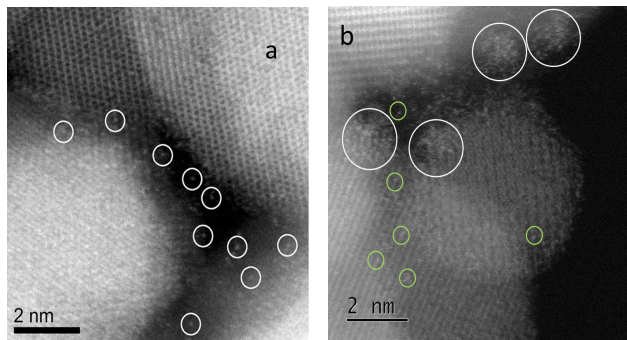


Figura 3. a) átomos de Pd aislados, b) átomos de Pd aislados y nanopartículas sobre una superficie de FeO_x .

más evidente de la dispersión atómica sobre soportes son imágenes que muestren que los átomos metálicos están separados unos de otros. Para ello, la obtención de imágenes HAADF-STEM es fundamental. La Figura 3a muestra algunos átomos individuales de paladio (puntos más brillantes) y la base de átomos de hierro de la magnetita. En la imagen 3b se puede observar mezcla de átomos individuales y pequeñas nanopartículas de paladio.

Con esta técnica la intensidad o brillo de los átomos metálicos en una imagen está relacionada con el cuadrado del número atómico del metal; cuanto más pesado es el metal, más brillante aparece en la imagen.

Técnicas espectroscópicas: EXAFS y XANES

Aunque antes se ha comentado que la presencia de SACs se puede evidenciar mediante observación microscópica, hay que tener en cuenta que a pesar de analizar varias zonas de la muestra queda una enorme superficie sin examinar y la seguridad de que sólo contenga SACs no es completa. En cambio, con las técnicas EXAFS (Extended X Ray Fine Structure) y XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) este riesgo se minimiza dado que se trabaja con muestras plenamente representativas.

Los experimentos en ambos casos se realizan en un sincrotrón. La espectroscopia EXAFS permite determinar los números de coordinación del metal o metales de una muestra y, por lo tanto, es perfectamente útil para evaluar si los SACs se han preparado correctamente; para ello los datos EXAFS no deben mostrar ninguna señal relativa a enlaces metal-metal. Un excelente ejemplo para su comprensión se encuentra en el artículo de H. Wei.¹¹ En este trabajo se prepararon mediante coprecipitación muestras con diferente contenido de Pt soportado sobre FeO_x y se redujeron con H_2 . Se preparó también una muestra formada únicamente por SACs Pt_1/FeO_x cuya presencia se confirmó previamente mediante imágenes HAADF-STEM.

En la Tabla 1 se recogen los datos obtenidos de la esfera de coordinación del platino de las dos muestras. Pt y PtO_2 se usan como referencia.

Tabla 1. Datos EXAFS de muestras Pt/FeO_x con diferentes cargas de Pt (adaptado refer. 11)

Muestra	Shell	N	R(Å)
Pt	Pt-Pt	12,0	2,76
PtO_2	Pt-O	6,0	2,0
	Pt-Pt	6,0	3,08
4.30% Pt/FeO_x	Pt-O	0,6	1,95
	Pt-Fe	1,5	2,52
	Pt-Pt	2,3	2,62
2.73% Pt/FeO_x	Pt-O	1,4	2,0
	Pt-Fe	0,8	2,54
	Pt-Pt	1,4	2,68
0,75% Pt/FeO_x	Pt-O	1,8	2,00
	Pt-Fe	0,9	2,52
	Pt-Pt	0,5	2,73
0.08% Pt/FeO_x	Pt-O	3,9	2,01
	$\text{Pt-Fe}_{\text{long}}$	3,3	3,05

N es el número de coordinación del platino en relación con el elemento indicado. En la muestra 0.08% Pt/FeO_x aparece una contribución Pt-O a 2.01 Å con un número de coordinación de 3.9 y otra contribución a larga distancia, $\text{Pt-Fe}_{\text{long}}$ a 3.05 Å, con un número de coordinación de 3.3. Pero el hecho más relevante es que no aparece coordinación directa Pt-Pt, lo que refuerza la idea de que el platino existe únicamente como átomos aislados. El análisis del resto de datos de la Tabla 1 confirma, por ejemplo, que al disminuir la concentración de platino la contribución Pt-Pt disminuye en tanto que la coordinación con los átomos de oxígeno aumenta.

Los espectros XANES permiten determinar de forma aproximada el estado de oxidación de un metal. En el espectro XANES de una muestra aparece la señal debida a la absorción, llamada línea blanca, que es característica para cada metal. La Figura 4 recoge los espectros de las diferentes muestras

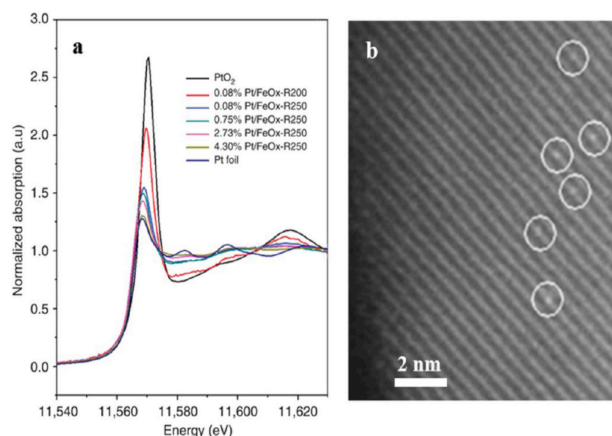


Figura 4. Espectros XANES de muestras de Pd sobre FeO_x con diferente contenido de metal adaptado de la referencia 11

Pt/FeO_x antes mencionadas observándose que la intensidad de la línea blanca incrementa al disminuir la carga (contenido) de metal. Esta tendencia indica que la disminución del porcentaje de platino en las muestras hace que los átomos de platino estén más oxidados, es decir, más positivamente cargados que los correspondientes clústeres o nanopartículas.

Espectroscopia infrarroja con molécula sonda

Esta espectroscopia permite determinar las especies presentes de un metal depositado en un soporte. Un excelente ejemplo del potencial de esta técnica se debe al grupo de Christopher^[12]. Estos autores prepararon un catalizador de rodio sobre un soporte de TiO₂. A través de técnicas microscópicas establecieron previamente que el rodio estaba presente tanto en forma de átomos individuales como de nanopartículas. Para determinar la relación entre ambas especies, trataron la muestra con la molécula sonda CO. El espectro DRIFT (espectroscopia de infrarrojo de reflectancia difusa con transformada de Fourier) aparece en la Figura 5 y es el resultado de la interacción de la molécula de CO con i) átomos aislados de Rh y ii) con las nanopartículas.

Los picos a 2097 y 2028 cm⁻¹ se asignaron a los stretching simétrico y antisimétrico, respectivamente, de la especie *gem*-dicarbonilo Rh(CO)₂ que, de acuerdo con estudios previos, únicamente se puede formar con átomos aislados de Rh (Rh_{iso}). Los picos a 2068 y 1860 cm⁻¹ se asocian con las moléculas de CO adsorbidas mediante enlace lineal (Rh_{linear}) o puente (Rh_{bridge}) a la superficie de las nanopartículas de rodio. Este estudio se llevó a cabo con cinco muestras de diferente contenido total de rodio. Teniendo en cuenta que las fracciones de cada tipo de interacción (Rh_{iso} o Rh_{np}) se pueden cuantificar es posible

establecer la ratio entre ambos tipos de especies catalíticas en función de la carga del catalizador (Fig. 5c). Como se evidencia en la figura, la disminución de la concentración del metal favorece claramente la formación de átomos aislados, en tanto que un aumento supone el incremento del número de nanopartículas.

Comportamiento catalítico de los SACs: aspectos generales

Antes de proceder a comentar algunas de las reacciones catalizadas por SACs, hay que tener presente algunas consideraciones. En primer lugar, la región donde únicamente existen átomos individuales es, en términos de porcentaje en peso del catalizador, muy estrecha según se refleja en la Figura 6. Un ligero aumento de la carga del metal, supone pasar a la región en la que los átomos individuales coexisten con pequeños clústeres o nanopartículas. En la zona en la que se encuentran solo átomos individuales no debe extrañar que el aumento o disminución de la carga no afecte en absoluto la actividad específica: todos los átomos trabajan y, por tanto, la actividad específica por átomo no depende de si hay muchos o pocos.

Es interesante destacar que los SACs, además de ofrecer un gran potencial catalítico, presentan una elevada selectividad ya que están constituidos por una sola especie, átomos aislados.

Otro punto a considerar es el papel del soporte en el comportamiento de los SACs. Algunos autores comparan la influencia del soporte con la que tienen los ligandos de un complejo metálico en catálisis homogénea^[13]. Es decir, el soporte no solo permite inmovilizar el átomo sino que puede influir también en la reacción catalítica. Esta participación puede ocurrir, si se usan óxidos metálicos,

© 2018 Real Sociedad Española de Química

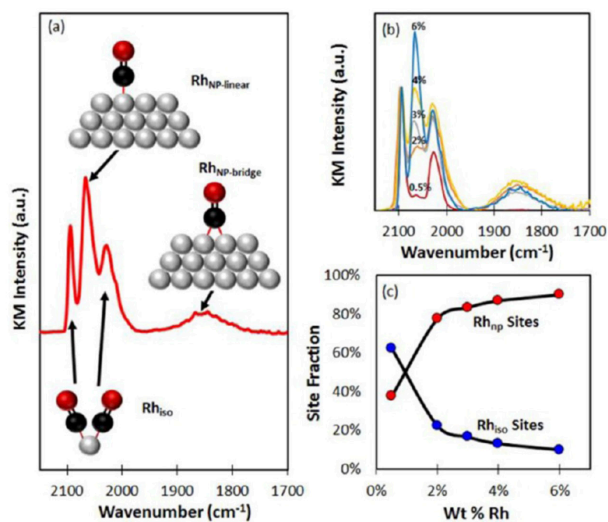


Figura 5. a) Espectro DRIFT registrado de una muestra de 4% de Rh/TiO₂ saturada con CO a 300 K. b) espectro DRIFT de CO de las cinco muestras Rh/TiO₂. c) porcentaje de átomos de Rh aislados y nanopartículas en función del porcentaje de Rh. Impreso con permiso de la Ref 12. Copyright 2015 American Chemical Society

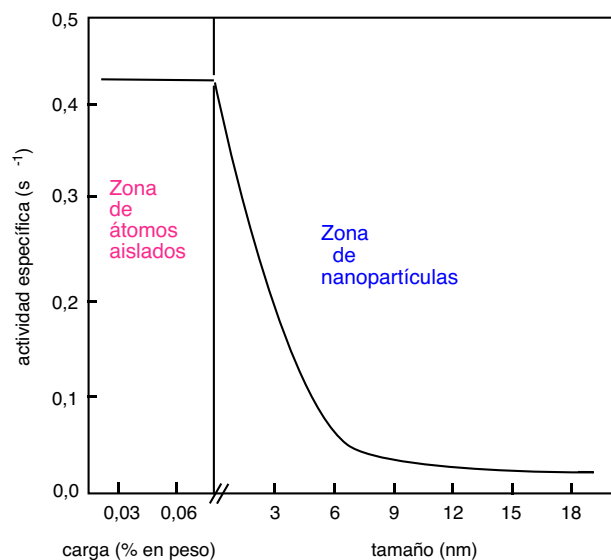


Figura 6. Modelo de comportamiento catalítico de un metal en función de la carga hasta la formación de SACs

a través de la modificación de la estructura electrónica del átomo aislado ya que éste se estabiliza mediante la formación de uniones metal-oxígeno-soposte tales como Au-O-Ce, Pt-O-Al, Pd-O-Al o Ir-O-Fe. Estas interacciones determinan, por lo tanto, que los átomos metálicos presenten una carga positiva, responsable, en parte, de su capacidad catalítica. Otro mecanismo mediante el cual el soporte puede incidir en la reacción es mediante la activación directa de algún reactivo, por ejemplo, de moléculas de agua en la reacción de desplazamiento del gas de agua, que se describe más adelante. En los soportes que no son óxidos metálicos también se han detectado diferencias notables en la actividad de los átomos metálicos en función del tipo de soporte. Por ejemplo, los SACs de platino, preparados mediante un soporte de TiC, son mucho más activos, selectivos y estables en la producción electroquímica de H_2O_2 que los obtenidos con TiN. Cálculos DFT atribuyen este comportamiento a la diferente energía de adsorción de oxígeno sobre TiC y TiN.^[13]

Recientemente, N. López ha publicado un estudio teórico en el que se compara el comportamiento catalítico de átomos aislados sobre diferentes plataformas y se demuestra que la estabilidad y actividad del átomo depende fuertemente de la matriz empleada.^[14]

Los tres indicadores básicos que generalmente se consideran al evaluar un catalizador heterogéneo industrial son la actividad, selectividad y estabilidad. Los SACs, por tanto, deberían satisfacer también estos requerimientos. En efecto, se ha demostrado que en un buen número de procesos, los SACs no son sólo catalíticamente activos y selectivos sino que superan las mejores actividades descritas, a la vez que muestran una gran estabilidad durante la reacción. Las reacciones de oxidación e hidrogenación, así como la de desplazamiento del gas de agua frecuentemente se usan como tests para evaluar el poder catalítico de los SACs^[15] de las cuales aquí se han seleccionado algunas de ellas.

Reacciones de oxidación

La oxidación de CO es uno de los procesos más estudiados. En el numeroso grupo de catalizadores analizados destacan los resultados obtenidos con los SACs Au_1/FeO_x ^[16] que, con una carga de únicamente 0.03% en peso, muestran una actividad extraordinaria. Adicionalmente, estos SACs son muy resistentes a la sinterización en un amplio margen de temperaturas debido al enlace covalente Au-O. El mecanismo propuesto a partir de cálculos DFT supone que las vacantes de oxígeno pueden disociativamente adsorber una molécula de oxígeno para dar dos átomos. Por otra parte, una molécula de CO se adsorbe sobre un átomo Au_1 y, seguidamente, se combina con uno de los átomos de oxígeno disociativamente adsorbidos para desprender la primera molécula de CO_2 . Cuando otra molécula de CO se adsorbe sobre el átomo de Au_1 se combinará con el segundo átomo de oxígeno para dar una segunda molécula de CO_2 , regenerando la vacante de oxígeno para completar el ciclo catalítico.

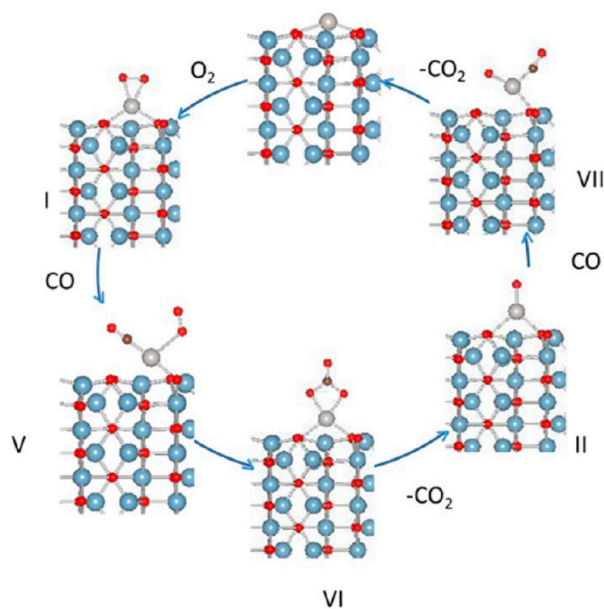


Figura 7. Mecanismo para la oxidación de CO por átomos aislados de platino soportados en $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Impreso con permiso de la Ref 12. Copyright 2015 American Chemical Society

El mecanismo de reacción que tiene lugar con óxidos no reducibles, por ejemplo, con el catalizador $\text{Pt}_1/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, es distinto.^[10] Cálculos DFT sugieren que los átomos de platino optan por enlazarse al O_2 antes que al CO. Así, realizada la adsorción de O_2 por el átomo de Pt_1 , la molécula de CO se enlaza con O_2 para formar carbonato que se disocia posteriormente para formar CO_2 . La subsiguiente reacción con otra molécula de CO produce la segunda molécula de CO_2 y completa el ciclo catalítico (Figura 7). Esta propuesta de mecanismo viene avalada por espectroscopia DRIFTS *in situ* que confirmó la presencia de carbonato durante el proceso de oxidación a temperatura ambiente.

Reacciones de hidrogenación

Recientemente, se ha descrito que el SACs Pt_1/FeO_x es el mejor catalizador para la hidrogenación de 3-nitroestireno.^[11] Este catalizador exhibe una actividad 20 veces superior al mejor de los catalizadores hoy en día empleados a la vez que muestra gran selectividad. El extraordinario poder del catalizador se atribuye nuevamente a la carga positiva de los átomos de platino anclados en la superficie de FeO_x , y a la ausencia de enlace Pt-Pt, factores que favorecen la adsorción preferencial de los grupos nitro.

En procesos de hidrogenación es frecuente el uso de SACs del tipo Pd_1 (o Pt_1)/Cu, es decir, formados por átomos del metal anclados en un soporte de cobre. Con esta estrategia se consigue que los Pd_1 rebajen la barrera de energía para la disociación de la molécula de hidrógeno en átomos a la vez que se facilita la desadsorción de la superficie de Cu de la nueva molécula formada. Uno de los ejemplos más estudiados es la hidrogenación selectiva de estireno y acetileno con los SACs Pd_1/Cu .^[17] La fácil disociación

de hidrógeno sobre átomos de Pd y el débil enlace de los productos de reacción con el soporte metálico hacen que los Pd₁/Cu ofrezcan unos resultados catalíticos muy superiores de los que se obtienen separadamente con Cu o Pd.

Otro ejemplo interesante son los SACs de Pt₁/Cu que se han utilizado para hidrogenar 1-butadieno a 1-buteno. El mecanismo del proceso es similar al anteriormente descrito: los átomos aislados del platino sobre el cobre activan las moléculas de H₂ que reaccionan con las del reactivo para dar 1-buteno. Los autores afirman que con una relación inferior a 1 átomo de platino por 100 átomos de Cu se obtiene la máxima actividad.^[8]

Átomos de paladio inmovilizados en las cavidades de un material mesoporoso grafitico de nitruro de carbono exhiben una muy elevada actividad y selectividad en los procesos de hidrogenación de alquenos y nitroarenos. Este comportamiento se atribuye a la fácil activación del hidrógeno y adsorción del sustrato sobre los átomos dispersos de paladio.^[18]

Reacción de desplazamiento gas de agua

La reacción de desplazamiento del gas de agua (water-gas shift, WGS) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ es una reacción básica para producir hidrógeno y también para eliminar o reducir la contaminación debida al CO. Lin y T. Zhang prepararon mediante el método de coprecipitación varias muestras de Ir/FeO_x con diferentes contenidos de metal, incluyendo SACs Ir₁/FeO_x^[19] y mostraron que ésta era con diferencia la más activa catalíticamente. El mecanismo de la reacción propuesto supone que el CO se adsorbe sobre el iridio en tanto que la molécula de H₂O se disocia en las vacantes de oxígeno par dar H₂ y O; este último reacciona con el CO adsorbido en el átomo de Ir para producir CO₂. El magnífico comportamiento del catalizador se atribuye al hecho de que la simple deposición de Ir sobre el soporte reducible de FeO_x promueve la generación de una elevada cantidad de vacantes de oxígeno, factor clave en este mecanismo.

En esta área cabe destacar también el artículo de Flytzani-Stephanopoulos^[20] en el que correlaciona la actividad de los átomos de oro depositados en un cristal de ceria con la forma del mismo (nanovarillas, nanocubos y nanopoliedros). Se encontró una fuerte dependencia geometría/actividad para el proceso WGS, demostrándose que las nanovarillas son el mejor soporte para anclar y activar los átomos de oro.

¿Son todos los SACs catalíticamente activos?

Se conocen en la actualidad un buen número de SACs formados con metales nobles, que muestran una gran actividad en muchas reacciones y que superan catalíticamente a otras especies con un contenido de metal mucho mayor.

Sin embargo se han descrito muy pocos ejemplos en los que los SACs son inertes en determinados procesos. A continuación, se comentan dos de ellos.

Corma publicó un elegante artículo en donde se describe la preparación de un catalizador basado en oro con un contenido del 0,1% en peso, depositado sobre nanotubos de carbono funcionalizados. El objetivo era estudiar su comportamiento en la reacción de oxidación del tiofenol con O₂.^[21] Imágenes HAADF-STEM mostraron átomos aislados (monómeros) acompañados por algunos dímeros. En el proceso de catálisis de tiofenol a disulfuro en presencia de oxígeno se observó un tiempo inicial de inducción, transcurrido el cual, la reacción procedía a una elevada velocidad. El período de inducción sugería que la especie activa no era el átomo aislado de oro. El análisis mediante imágenes HAADF-STEM de las especies presentes en función del tiempo de reacción concluyó que las especies catalíticamente activas son clústers de 4-13 átomos de oro formados a partir de los átomos individuales.

Recientemente, nuestro grupo ha publicado un artículo en el que se describe que los SACs Pd₁/FeO_x no catalizan la hidrogenación de alquenos, en tanto que nanopartículas de paladio de diferentes tamaños inmovilizadas en el mismo soporte se comportan como excelentes catalizadores.^[22]

El experimento consistió en preparar 5 muestras de nanopartículas de magnetita como soporte con cargas de Pd de 0,018, 0,038, 0,63, 0,9 y 3,48 % en peso que se examinaron mediante HAADF-STEM. Las imágenes mostraron que la primera muestra contiene únicamente átomos de Pd aislados Figura 8(a), en tanto que en las restantes aparecen nanopartículas con tamaños crecientes al aumentar el porcentaje de Pd. El potencial catalítico de estas muestras se investigó en la reacción de hidrogenación de estireno.

De la Figura 8(b) se desprende que la actividad catalítica de las muestras preparadas disminuye al aumentar la carga. Sin embargo, la nula actividad de la muestra que contiene únicamente átomos aislados fue un hecho inesperado. Adicionalmente, se observó que después del proceso fallido de catálisis los átomos aislados seguían fuertemente unidos al soporte, sin mostrar indicios de agregación, incluso después de aumentar la temperatura y tiempo de reacción. En una primera aproximación, se ha propuesto que la inactividad catalítica de los SACs Pd/FeO_x se puede atribuir a la carga positiva de los átomos de Pd, según se

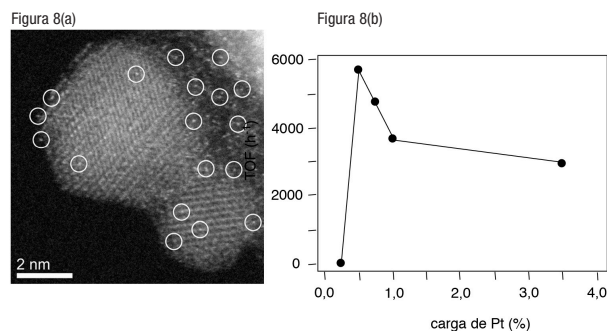


Figura 8. (a) imagen HAADF-STEM de los átomos de Pd sobre el soporte de FeO_x (b) representación de la actividad catalítica de la muestra en función del contenido de la carga

desprende de los espectros XPS de las muestras preparadas. La elevada carga positiva sobre el paladio explica, por una parte, el fuerte anclaje de los átomos aislados al soporte y, por otra, la dificultad para formar especies di-hidruro que es la primera etapa para un proceso de hidrogenación.

CONCLUSIONES

El uso combinado de cálculos DFT con las técnicas de caracterización más avanzadas permite profundizar en el conocimiento de los SACs, que en la mayoría de ejemplos muestran un potencial catalítico enorme. Quedan, sin embargo, muchos desafíos: i) disponibilidad de técnicas sencillas que faciliten obtener una elevada concentración de átomos individuales; ii) estabilización más intensa de los átomos sobre el soporte con objeto de impedir la movilidad y agregación; iii) mejor comprensión sobre las interacciones metal-soporte para poder mejorar la síntesis. Avanzar en estos aspectos debería abrir una ventana a la aplicación catalítica de los SACs a gran escala en el futuro.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a los Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona por su constante apoyo y al Mineco por su ayuda financiera ininterrumpida desde el año 1984.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weikamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Vol 1, 2ed., Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
- [2] a) H. T. Chung, J. H. Won, P. Zelenay, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1922; b) W. Yang, T. P. Fellinger, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 206; c) A. Le Goff, V. Artero, B. Jusselme, P. D. Tran, N. Guillet, R. Métayé, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science* **2009**, *326*, 1384.
- [3] M. Haruta, *Faraday Discuss.* **2011**, *152*, 11.
- [4] a) B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 634; b) Y. Wu, D. Wang, Y. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2112.
- [5] J. Liu, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 34
- [6] a) J. H. Kwak, J. Hu, D. Mei, C. W. Yi, D. H. Kim, C. H. Peden, L. F. Allard, J. Szanyi, *Science*, **2009**, *325*, 1670; b) S. F. Hackett, R. M. Brydson, M. H. Gass, L. Harvey, A. D. Newman, K. Wilson, A. F. Kee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8593.
- [7] H. Wang, Q. Feng, Y. Cheng, Y. Yao, Q. Wang, K. Li, U. Schwingenschlögl, X. X. Zhang, W. Yang, J. *Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4632.
- [8] F. R. Lucci, J. Liu, M. D. Marcinkowski, M. Yang, L. F. Allard, M. Flytzani-Stephanopoulos, E. C. H. Sykes, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8550.
- [9] M.M. DeBusk, M. Yoon, L. H. Allard, D. R. Mullins, Z. Wu, Z. X. Yang, G. Veith, G. M. Stocks, C. K. Narula, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12634.
- [10] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science*, **2003**, *301*, 935.
- [11] H. Wei, X. Y. Liu, A. Wang, J. L. Zhang, B. T. Qiao, Y. Yang, Y. Q. Huang, S. Miao, J. Liu, T. Zhang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5634.
- [12] J. C. Matsubu, V. N. Yang, P. Christopher, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3076.
- [13] S. Yang, Y. J. Tak, J. Kim, A. Soon, H. Lee, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1301.
- [14] E. Fako, Z. Todziana N. López, *Catal. Sci. Technol. Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4285.
- [15] S. Liang, C. Hao, Y. Shi, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 2559.
- [16] B. Qiao, J. X. Liang, A. Wang, C. Xu, J. Li, T. Zhang, J. Liu, *J. Nano Res.* **2015**, *8*, 2913.
- [17] G. Kyriakou, M. W. Boucher, A. D. Jewell, E. A. Lewis, T. J. Lawton, A. E. Baber, H. L. Tierney, M. Flytzani-Stephanopoulos, E. C. Sykes, *Science*, **2012**, *335*, 1209.
- [18] G. Vilé, D. Albani, M. Nachtegal, Z. Chen, D. Dontsova, M. Antonietti, J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11265.
- [19] J. Lin, A. Wang, B. Qiao, X. Liu, X. Yang, X. Wang, J. Liang, J. Li, J. Liu, T. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15314.
- [20] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2884.
- [21] A. Corma, P. Concepción, M. Boronat, M. J. Sabater, J. Navas, M. J. Yacaman, E. Larios, A. Posadas, M. A. López-Quintela, D. Buceta, E. Mendoza, G. Guilera, A. Mayoral, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 775.
- [22] M. D. Rossell, F. J. Caparrós, I. Angurell, G. Muller, J. Llorca, M. Seco, O. Rossell, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4081.