



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

# SÍNTESIS DE NANOCATALIZADORES PARA APLICACIÓN EN PROCESOS DE ENERGÍA SOSTENIBLE

Autor

Marta Menéndez Romero

Director

Gema Martínez Martínez

Ponente

María Pilar Pina Irita

Facultad de Ciencias

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2020

## RESUMEN

El desarrollo de este Trabajo Fin de Grado correspondiente al Grado de Química, forma parte de una línea de investigación del grupo de Películas y Partículas Nanoestructuradas (NFP) del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, sobre la síntesis de nuevos catalizadores basados en átomos aislados.

En las últimas décadas, se ha desarrollado una nueva generación de catalizadores que supone un puente entre los catalizadores heterogéneos y los homogéneos, y que aúnan las ventajas de ambos; alta eficiencia y selectividad, buena estabilidad y fácil separación para su posterior reutilización. Este tipo de catalizadores conocidos como SACs, por sus siglas en inglés *Single Atom Catalysts*, están formados por átomos metálicos aislados e individuales dispersos en un soporte.

En este contexto, la investigación desarrollada en este Trabajo Fin de Grado tiene como objetivo general la síntesis de nuevos materiales nanoestructurados que contengan centros activos Co-N dispersos en una matriz de carbono. El método de síntesis propuesto es la pirólisis láser, una técnica que presenta importantes ventajas con respecto a los métodos de síntesis convencionales como son, alto rendimiento, operación continua, escalabilidad y pureza del producto, lo que le ha dado un papel dominante en la producción comercial de nanomateriales.

Se ha conseguido un avance significativo sobre la literatura existente, al lograr mediante esta técnica obtener SACs en un solo paso, con una producción de 1 g/h. Además, se ha realizado una exitosa prueba de concepto para aumentar el contenido en nitrógeno de los catalizadores, mediante el diseño y puesta en marcha de un sistema experimental que permite co-alimentar con amoníaco. Todo ello constituye un avance prometedor para el desarrollo de catalizadores más eficientes con potencial aplicación en tecnologías de energía sostenible.

## ABSTRACT

The development of this dissertation corresponding to the Chemistry Grade Final Project, involves a research line of the Nanostructured Films and Particles group of the Department of Chemical and Environmental Engineering at University of Zaragoza, about the synthesis of novel catalyst based on single atoms.

In the past few decades, a new generation of catalysts named as SACs (Single Atom Catalysts), has been developed. These catalysts are based on single atoms dispersed on a support and they build a bridge between homogeneous and heterogeneous catalysts, due their good stability, selectivity and their easy recovery.

In this context, the investigation performed in this dissertation has as final objective the synthesis of new catalysts composed by Co-N active centres dispersed on a carbon matrix. The synthesis of the catalysts has been carried out using laser technology, due to its unique and excellent advantages, including high throughput, continuous operation, scalability, and product purity that have given it a dominant role in the commercial production of nanomaterials.

A significant improvement over previous literature has been achieved, since this technique allows high production of SACs in a single step. Additionally, a successful proof of concept has been performed to increase the nitrogen doping of the carbon supports, by the incorporation of  $\text{NH}_3$ . Overall, these developments provide a promising advance for the achievement of efficient catalysts, which can be applied in sustainable energy processes.

## ÍNDICE

1.-INTRODUCCIÓN.....	5
1.1.    Catalizadores.....	5
1.2.    Tipos de catalizadores.....	5
1.3.    Catalizadores formados por átomos aislados.....	6
1.3.1. Concepto.....	6
1.3.2. Clasificación.....	7
1.3.3. Síntesis.....	8
1.3.4. Caracterización.....	10
1.3.5. Aplicaciones.....	12
1.4.    Pirólisis Láser .....	15
1.4.1. Fundamento teórico.....	15
1.4.2. Reactor de pirólisis láser.....	17
1.4.3. Ventajas e inconvenientes.....	20
2.- OBJETIVOS.....	21
3.- PARTE EXPERIMENTAL.....	21
3.1.    Reactivos.....	21
3.2.    Síntesis .....	21
3.3.    Técnicas de caracterización y equipos utilizados.....	23
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
5.- CONCLUSIONES.....	27
6.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 Catalizadores

El concepto de catálisis existe desde hace casi 200 años. Sin embargo, se lleva utilizando desde hace miles de años en procesos como la fermentación del vino, donde la enzima zimasa transforma selectivamente los azúcares en alcohol, o la manufactura de jabón a partir de grasas animales usando cenizas de madera como catalizador.

Se define como catalizador todo aquel elemento que consigue modificar la velocidad de una reacción química, ya sea modificando el mecanismo o disminuyendo su energía de activación. Hoy en día, la catálisis juega un papel crucial tanto en la industria química como en la sociedad moderna. Más del 85% de los productos químicos actuales se producen mediante procesos catalíticos y la catálisis industrial contribuye a aproximadamente el 25% del producto bruto interno en los países desarrollados.<sup>1</sup>

### 1.2 Tipos de catalizadores

Los catalizadores se pueden dividir en dos grandes grupos, atendiendo a la fase en la que se encuentren el catalizador y los sustratos: catalizadores homogéneos y catalizadores heterogéneos. Existe un tercer grupo adicional que son los biocatalizadores, basados en enzimas que catalizan reacciones biológicas.<sup>2</sup>

En la catálisis homogénea tanto los reactivos como el catalizador se encuentran en la misma fase, lo que propicia una adecuada proximidad y, por lo tanto, una elevada eficiencia catalítica. Muchos de estos catalizadores están compuestos por átomos o *clusters* metálicos (de metales de transición) estabilizados por ligandos. Estas geometrías de coordinación permiten que sea más fácil identificar y usar de forma más efectiva los sitios activos. Además, las propiedades catalíticas se pueden modificar cambiando el ligando. Por todo esto, la catálisis homogénea presenta unas ventajas destacables como son su elevada actividad y modificable selectividad. Sin embargo, posee una desventaja enorme que la limita en el campo industrial y es la difícil separación del catalizador y los productos originados. Generalmente, esto supone que la mayoría de los productos se contaminen inevitablemente con los complejos moleculares (catalizadores). Asimismo, y debido a la baja estabilidad térmica de muchos de los catalizadores moleculares, se hace difícil prevenir su descomposición durante los procesos de purificación.<sup>3</sup>

Opuestamente, la catálisis heterogénea engloba aquellos casos donde el catalizador se encuentra en distinta fase que los reactivos. En la mayoría de los casos se trata de un catalizador sólido que cataliza una reacción gas-gas o gas-líquido. Aunque los catalizadores heterogéneos suelen presentar menor actividad y selectividad, presentan una mayor estabilidad y son más fáciles de separar del sistema de reacción, por lo que pueden ser reutilizados en ciclos catalíticos consecutivos. Por ello, la mayoría de los procesos industriales están basados en procesos de catálisis heterogénea.<sup>4</sup>

Con el objetivo de aprovechar las ventajas de ambos tipos de catálisis, a finales de la década de los 60 comenzó a desarrollarse un nuevo concepto basado en la heterogenización de los catalizadores homogéneos. Se intentó anclar los catalizadores homogéneos a un soporte insoluble mediante interacciones físicas y químicas. Sin embargo, estos catalizadores híbridos presentan unas desventajas importantes, como son el posible lixiviado metálico durante la reacción o efectos negativos del soporte, limitaciones de transferencia de masa o la modificación del complejo metálico.<sup>5</sup>

No obstante, desde hace unos años ha ido emergiendo un nuevo concepto de catalizador que supone un puente entre la catálisis homogénea y la heterogénea. Se trata de los catalizadores formados por átomos metálicos aislados, conocidos como SAC's por sus siglas en inglés (*Single-Atom Catalysts*). Estos catalizadores presentan la promesa de unir la estabilidad y la facilidad de recuperación de los catalizadores heterogéneos, con la alta eficiencia atómica y la uniformidad de los sitios activos de los catalizadores homogéneos.

### 1.3 Catalizadores formados por átomos metálicos aislados

#### 1.3.1. Concepto

Para que un catalizador sea útil para la industria debería mejorar las condiciones de reacción del proceso original. Por ejemplo, bajando la temperatura, la presión y el tiempo de reacción. También es necesario que sea selectivo hacia el producto deseado (para evitar la formación de subproductos), que la separación del medio de reacción sea fácil, que se pueda reutilizar y sea económico. En general, un catalizador homogéneo será mucho más selectivo, pero un catalizador heterogéneo suele ser más estable y su separación y reutilización más fácil. Por eso se estima que los catalizadores heterogéneos utilizados en industria alcanzan una proporción del 80 %.

La mayoría de los catalizadores que se utilizan actualmente contienen nanopartículas de metales de transición integrados en un soporte en fase sólida. Con frecuencia, se trata de soportes porosos. Esto proporciona una enorme superficie específica, proporcionando un gran número de centros activos disponibles para llevar a cabo la reacción catalítica. Cuando el líquido o el gas reactante fluyen a través del soporte poroso, los reactivos se unen a la superficie de las nanopartículas reaccionando unos con otros y liberándose los productos. Sin embargo, puesto que en las reacciones catalíticas únicamente se emplea la superficie de las nanopartículas, se malgasta todo el metal presente en el interior.

En el año 2003 se publica un estudio de Au y Pt soportado sobre ceria para su uso como catalizador en la reacción Water Gas Shift<sup>6</sup>. El grupo de trabajo de Maria Flytzani-Stephanopoulos descubrió que el cambio de conformación electrónica que sufre el metal en su estado atómico permitía la interacción de los átomos de ceria con los átomos de Pt y Au. Nace

así un nuevo concepto de catálisis basado en la actividad catalítica de átomos metálicos individualmente dispersos sobre un soporte sólido.

En 2011 se publicó un estudio sobre átomos aislados de Pt dispersos en una superficie de  $\text{FeO}_x$  que presentaban actividad catalítica en la oxidación de  $\text{CO}$  <sup>7</sup>. A partir de este momento, aparece oficialmente el término de **SACs**, para definir a esta nueva generación de catalizadores basados en átomos aislados e individuales dispersos en soporte.

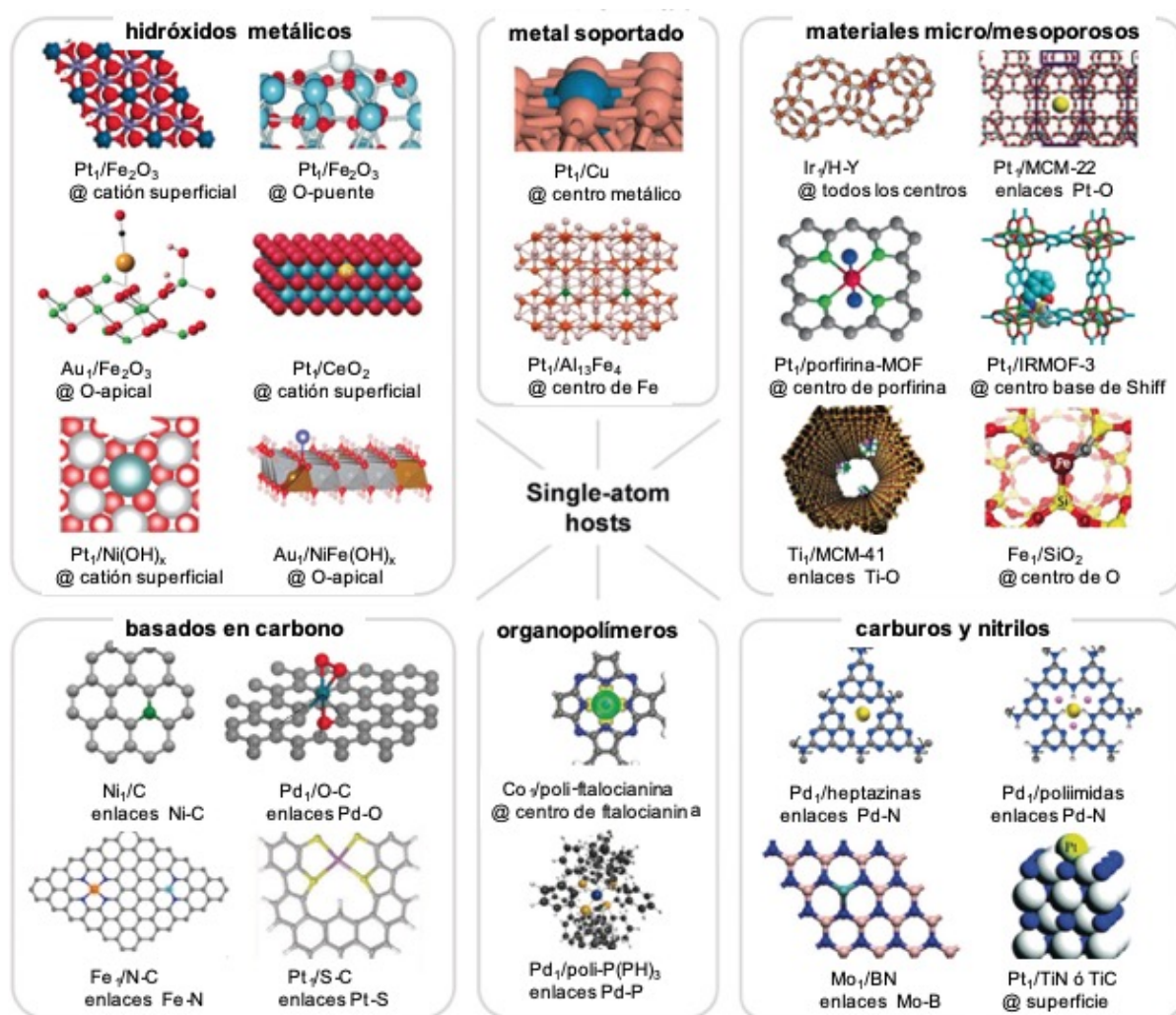
La característica estructural más importante de estos catalizadores (SACs) es que los centros catalíticos activos son átomos aislados e individuales que se encuentran dispersos en un soporte, lo que no sólo maximiza la eficiencia metálica, sino que también consigue una mayor uniformidad en cuanto a la naturaleza y distribución de dichos centros activos comparando con los catalizadores heterogéneos <sup>2</sup>. La reducción de la cantidad de metal unido a su mayor eficiencia, se traduce en un menor impacto medioambiental y, por supuesto, un menor coste. A pesar de todas estas ventajas, hay que tener en cuenta que los átomos adsorbidos suelen presentar una alta tendencia a aglomerarse. Como consecuencia, uno de los mayores retos al que se enfrenta la investigación en este campo es la búsqueda de nuevos protocolos de síntesis de estos catalizadores, que eviten concienzudamente el fenómeno de sinterización.

### *1.3.2. Clasificación*

La clasificación más aceptada para estos catalizadores es en función del tipo de soporte o matriz en la que se encuentran dispersos los átomos o centros activos. Así, la naturaleza del soporte determinará el tipo de enlace del átomo metálico a la matriz, su número de coordinación y el entorno químico del mismo <sup>8</sup>.

Entre los soportes más utilizados se encuentran:

- Óxidos metálicos, e hidróxidos metálicos.
- Otros metales; en este caso concreto se puede hablar de SAAs (single-atom alloys).
- Materiales micro- y mesoporosos: Zeolitas, estructuras metal-orgánicas (MOFs) o sílices.
- Organopolímeros.
- Nitruros y carburos.
- Soportes de Carbono.



**Figura 1.** Ejemplos representativos de distintos tipos de SACs en función del soporte. Se ilustran distintos tipos de anclaje y coordinación de los átomos metálicos al soporte <sup>8</sup>.

En este trabajo se van a sintetizar catalizadores basados en soporte carbonoso. Este tipo de soporte se caracteriza porque la unión de los átomos metálicos a la matriz de carbono se hace a través de heteroátomos, como por ejemplo, O, S, P o N. Ajustando la proporción de heteroátomos se consigue un elevado control sobre la densidad y la estructura de coordinación.

### 1.3.3. Síntesis

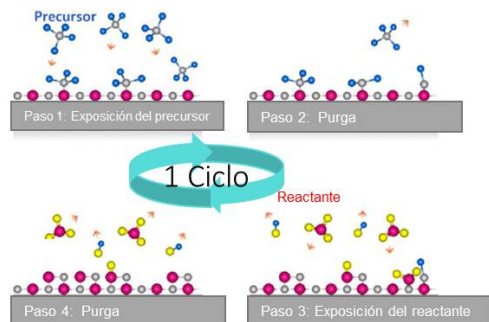
En general se pueden dividir en dos grandes grupos; los métodos de síntesis que incorporan porcentajes de metal en peso menores al 1 %. Y aquellos que permiten incorporar peso igual o mayor 1 % en peso de metal (Figura 2) <sup>9</sup>.



## Síntesis SACs

### SACs de baja carga (<1% peso)

#### - Deposición atómica en capas

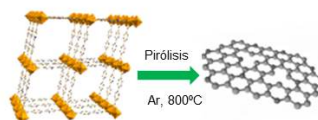


#### - Métodos de química húmeda

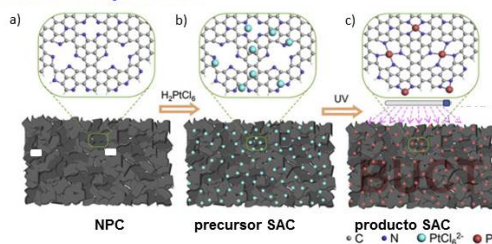


### SACs de alta carga (≥1% peso)

#### - Pirólisis de MOFs / Complejos organomet.



#### - Método fotoquímico



#### - Método de copolimerización

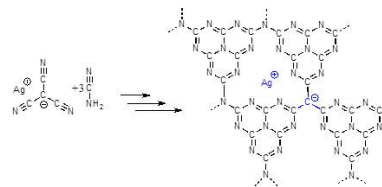


Figura 2. Métodos de síntesis de SACs.

Dentro de la primera categoría se puede destacar a los siguientes métodos:

- *Deposición de capas atómicas (ALD)*

Este método fue creado con el propósito de fabricar capas muy finas de óxidos metálicos con un control de precisión atómica y se adaptó en 2013 para fabricar catalizadores SACs de Pt. Presenta ciertas desventajas como una escalabilidad limitada, un lento crecimiento y, en la mayoría de los casos, se requieren precursores organometálicos caros. Sin embargo, presenta una selectividad excelente y una elevada durabilidad debido a su resistencia a la desactivación, tanto por sinterización como por deposición de residuo carbonoso.

- *Síntesis por química húmeda*

Se trata de la síntesis clásica de compuestos químicos. Sin embargo, para la preparación de SACs no resulta ser la más apropiada ya que presenta grandes limitaciones en la cantidad de metal que se puede introducir, proporcionando en la mayoría de los casos cargas insuficientes de metal. Además, es muy difícil controlar la formación prematura de nanopartículas.

Dentro de la segunda categoría los métodos más destacados que permiten aumentar la carga de metal por encima de un 1% son:

- *Pirólisis de MOFs*

Los MOFs (del inglés “Metalorganic Framework”) o redes metal-orgánicas abiertas son redes 3D complejas compuestas por nodos metálicos conectados por enlaces orgánicos formando poros y canales <sup>10</sup>. Su carbonización permite obtener materiales carbonosos porosos con átomos metálicos embebidos. Como principal inconveniente cabe destacar que la mayoría de las síntesis de MOFs son procesos largos y tediosos.

- *Método de copolimerización*

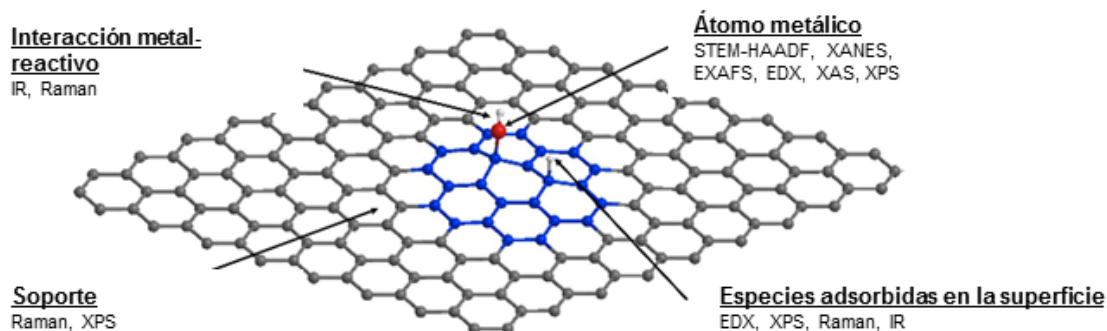
Consiste en reacciones de polimerización entre monómeros, de los cuales uno de ellos contiene el ion metálico que se desea introducir. Un ejemplo es la reacción entre el tricianometanuro de plata y la cianamida, en la que es preciso calentar a 550 ° C para evitar la formación de nanopartículas de plata. El resultado es una red donde se repite la proporción  $C_3N_4$ , con átomos libres de  $Ag^+$  que contrarrestan las cargas negativas del carbono central del tricianometano. De esta manera, se consigue incorporar un porcentaje en peso de 1 a 10% de Ag por cada grupo  $C_3N_4$ .

- *Método fotoquímico*

Este método consiste en la utilización de luz para producir la deposición de átomos metálicos en el soporte. Como ejemplo cabe destacar la síntesis del SAC Pd1/TiO<sub>2</sub>, que presenta una elevada estabilidad y una alta actividad catalítica en la hidrogenación de los enlaces C=C y C=O. El método de síntesis consiste en impregnar nanopartículas ultrafinas de TiO<sub>2</sub> estabilizadas en etilenglicol (EG) con el precursor de Pt y exponerlo a luz UV.

#### 1.3.4. Caracterización

Para caracterizar de forma certera los SACs es necesario el uso conjunto de varias técnicas analíticas. La figura 3, muestra el conjunto de técnicas de caracterización utilizadas en la caracterización de SACS con soporte de carbono.



**Figura 3.** Resumen de las técnicas utilizadas en la caracterización de SACs con soporte de carbono.

La Microscopía de barrido electrónico **STEM** (de sus siglas en inglés “Scanning Transmission Electron Microscopy”) con un detector de electrones a alto ángulo en campo oscuro (**HAADF**, de sus siglas en inglés High Angle Annular Dark Field), permite obtener imágenes directas de los átomos metálicos aislados en un soporte. Actualmente debido a las lentes de corrección de aberraciones es posible alcanzar una resolución espacial del orden de las decenas de pico-metros. Es frecuente disponer de un detector de rayos X (**EDX**) que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como cada elemento tiene una energía característica de los rayos X, se puede obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas de la muestra deseadas.

La espectroscopia de absorción de rayos X (**XAS**) es una sonda de orden local alrededor de una especie química predefinida dentro de un material. Esta técnica da información relativa a la geometría de coordinación del átomo considerado, de las distancias interatómicas de dicho átomo con los vecinos y también del desorden estático y dinámico alrededor de dicho átomo. La técnica **EXAFS** (“Extended X-ray Absorption Fine Structure”) analiza las variaciones en los bordes de absorción de los diferentes elementos. Es una técnica local, con selectividad elemental y se puede utilizar para obtener información estructural de los enlaces alrededor del metal. En la técnica **XANES** (“X-ray Absorption Near Edge Structure”) sólo se analiza la zona de absorción justo después del borde y permite principalmente el estudio de los estados de oxidación de los metales de transición.

En cuanto a la caracterización de los soportes, una de las técnicas más común es la **Espectroscopía Raman**, utilizada sobre todo para estudiar el grado de grafitización en los SACs con soporte de carbono. La **Microscopía Electrónica de Transmisión** de alta resolución permite determinar la morfología del material siendo muy útil para descartar de forma rápida la presencia o ausencia de nanopartículas. La **Difracción de Rayos X** suministra información sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único (huella dactilar) y se utiliza cuando se trata de soportes principalmente cristalinos. Por último, la **Espectroscopia**

**Infrarrojo** se suele utilizar para determinar las interacciones del centro activo (átomo metálico) con los reactantes.

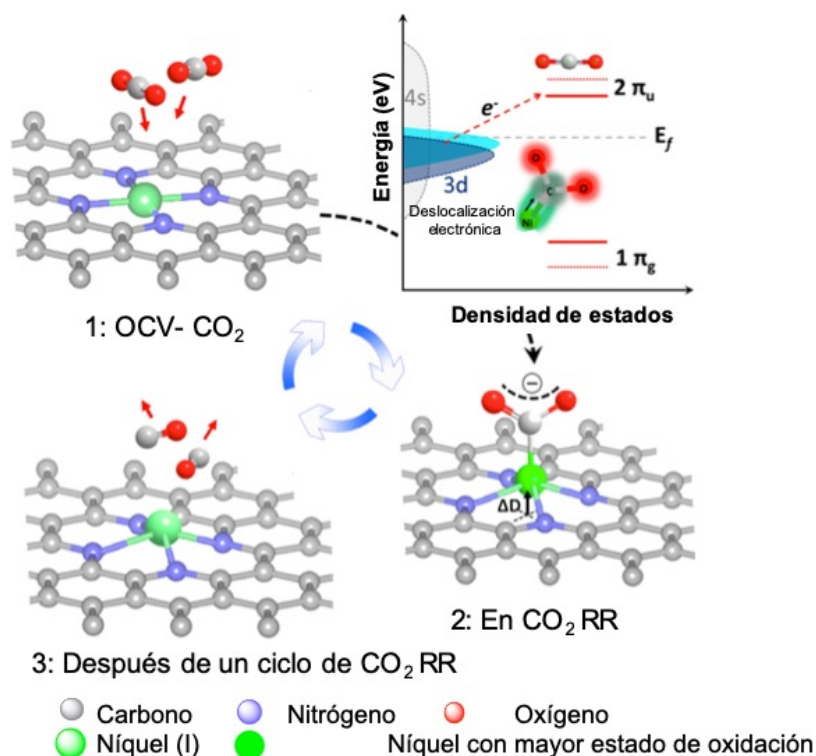
### 1.3.5. Aplicaciones

Los rápidos avances en el diseño de nuevos procesos de preparación de SACs junto con las mejoras incorporadas en las técnicas de caracterización están llevando a que, cada vez más, esta nueva generación de catalizadores sustituya a los catalizadores heterogéneos convencionales en reacciones de gran relevancia en sostenibilidad medioambiental, consiguiéndose en la mayoría de los casos, mayor actividad catalítica y selectividad. En la tabla 1 se resumen algunas de las aplicaciones catalíticas más importantes de SACs con soportes de óxidos metálicos y metales.

**Tabla 1.** Resumen de aplicaciones de SACs.

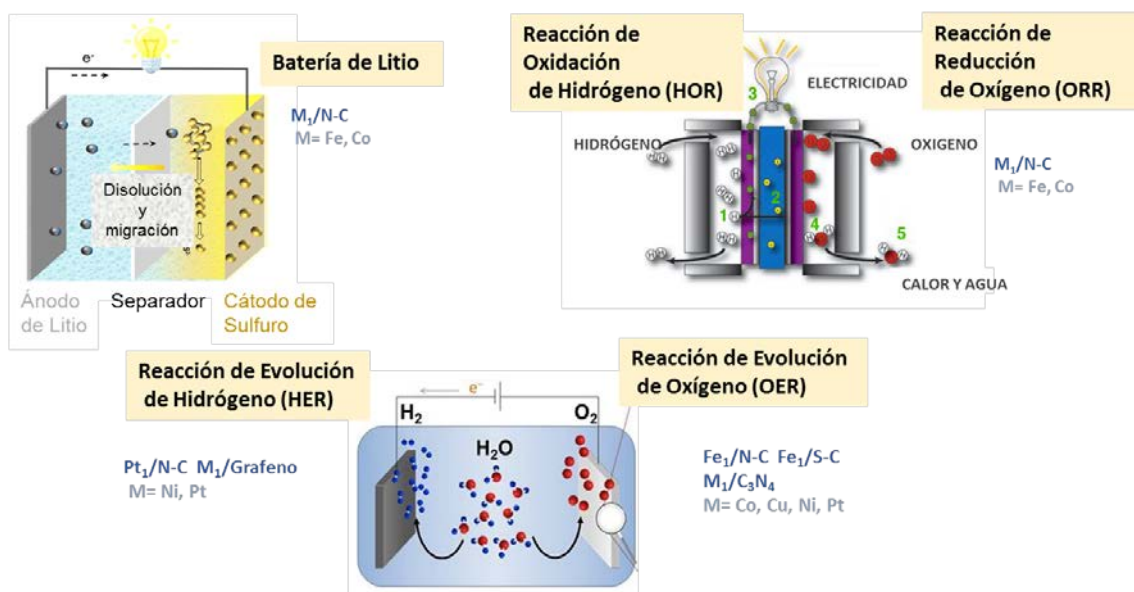
Reacción	Catalizador	Resultado	Referencia
<b>Oxidación selectiva de CO</b>	$Pt_1/FeO_x$ $Au_1/CeO_2$	Excelente estabilidad y alta actividad catalítica	<i>Nat. Chem.</i> , 2011, 3, 634
<b>Hidrogenación Selectiva</b> Estirenos Nitroarenos	$Pd_1/Cu$ $Pd_1/FeO_2$	TOF, 20 veces mayor que el mejor resultado y con selectividad del 99%	<i>Science</i> 2012, 335, 1209 <i>Nat. Commun.</i> , 2014, 5, 5634
<b>Conversión no-oxidativa <math>C_1</math> a <math>C_2</math> y aromáticos</b>	$Fe_1/SiO_2$	Máxima selectividad a etileno, 48.4% Selectividad total a Hidrocarburos, 99%	<i>Science</i> 2014, 344, 616
<b>Reducción de <math>CO_2</math> a <math>C_1(HC)</math></b>	$M_1/Au, Ag$ $Rh/Ti_2O_2$ M= Cu, Ni, Co $Pt/CN$	Eficiencia de reacción cerca del 50%	<i>ACS Catal.</i> , 2016, 6, 7769 <i>JACS</i> 2016, 138, 6292
<b>Reducción de NO a <math>N_2</math></b>	$Rh_1/Co_3O_4$	Alta velocidad, 100% selectividad	<i>Nat. Commun.</i> , 2015, 6, 7938

Entre las reacciones recogidas en la tabla cabe destacar la reacción de *Reducción del  $CO_2$*  para obtener hidrocarburos, alcoholes u otros combustibles. Lo cual supone adicionalmente una vía para reducir las emisiones de carbono. Sin embargo, el enlace de esta molécula es muy estable y no es fácil bajar su energía de activación para que reaccione en condiciones suaves. El uso de catalizadores basados en átomos aislados de metales de transición ha demostrado ser una solución prometedora <sup>11</sup>. En la reducción electrotérmica, ha resultado efectivo el N-grafeno dopado con átomos aislados de Ni. Se ha comprobado que se produce un cambio en la configuración electrónica del centro metálico que promueve la activación del  $CO_2$  a través de transferencia electrónica aumentando la actividad de la electrorreducción.



**Figura 4.** Evolución estructural del sitio activo en la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub>.

También, hay que destacar el protagonismo que los SACS basados en carbono están teniendo en el campo de las tecnologías de energía renovables; *pilas de combustible*, *reacción de ruptura del agua* o en las *baterías de litio*. En la figura 5 se muestran algunos ejemplos de estos catalizadores y la reacción electro catalítica en la que se aplican.



**Figura 5.** Ejemplos de SACS basados en carbono utilizados como electrocatalizadores. Imágenes adaptadas <sup>1213</sup>

Un ejemplo para destacar es la *reacción de reducción de oxígeno* (ORR, “Oxygen Reaction Reduction”) que tiene lugar en el cátodo de la pila de combustible o en baterías de Zinc-aire. Tradicionalmente se ha usado Pt como catalizador, lo que supone una limitación importante debido a su elevado coste. Los resultados obtenidos de la aplicación de SACs como catalizadores de reducción de  $O_2$  son prometedores y en un futuro podría ser una solución efectiva para la reducción del coste de la pila de combustible <sup>14</sup>.

Otro ejemplo de aplicación de gran interés donde actualmente se están utilizando SACs son las *Baterías de Li*. Se ha usado como material anódico SACs de carbono con átomos de Co (0,40% en peso) y dopado con nitrógeno. La presencia de N promueve la dispersión atómica de átomos de Co en la matriz de carbono a través de enlaces Co-N, que posteriormente adapta la estructura electrónica local y facilita la intercalación de iones  $Li^+$  evitando la formación de dendritas de litio, con lo que se alarga exponencialmente el ciclo de vida de la batería.

Los SACs también han demostrado mejorar la actividad catalítica en aplicaciones típicas de catalizadores homogéneos <sup>2</sup>:

- *Hidroformilación*

La hidroformilación o síntesis-oxo es un proceso empleado para la obtención de aldehídos a partir de olefinas, monóxido de carbono e hidrógeno. Es una de las reacciones de catálisis homogénea más importantes de la industria. Se ha descubierto que al utilizar catalizadores compuestos por átomos de Rh sobre nanotubos de ZnO en la hidroformilación de olefinas, la actividad catalítica mejoraba en comparación con los catalizadores homogéneos usados para estas reacciones, como el catalizador de Wilkinson ( $RhCl(PPh_3)_3$ ) <sup>15</sup>.

- *Hidrosililación*

La adición de enlaces Si-H a enlaces insaturados es un paso importante en la síntesis de compuestos organosilados, los cuales tienen un alto campo de aplicación en la química de polímeros, síntesis orgánica y en la ciencia de materiales. Usualmente se empleaban catalizadores homogéneos de Pt debido a su alta eficiencia en condiciones suaves. En 2016 se sintetizó un catalizador compuesto de átomos de Pt depositados sobre nanovarillas de  $Al_2O_3$  <sup>3</sup>. Este catalizador presentaba una elevada actividad y eficiencia en la reacción de hidrosilación, además de la capacidad de reciclarse en ciclos consecutivos.

- *Oxidación selectiva de enlaces C-H*

Se considera una reacción de elevada importancia ya que produce compuestos carbonílicos de alto valor añadido, como los aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres. Sin embargo, debido a la elevada energía de disociación del enlace C-H y a la

posible sobreoxidación, los procesos catalíticos utilizados presentaban una baja eficiencia y las condiciones necesarias eran fuertes. No obstante, se ha demostrado que los catalizadores SACs basados en C-N-M ( $M = \text{Fe, Co, etc}$ ), presentan una excelente actividad catalítica<sup>11</sup>.

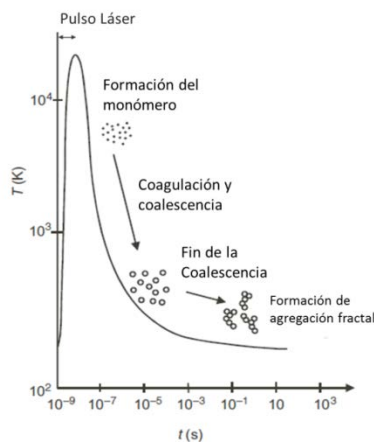
#### 1.4. Pirólisis Láser

##### *1.4.1. Fundamento teórico*

Aplicar la técnica de pirólisis asistida por láser a una mezcla reactante, se fundamenta en fotoquímica vibracional infrarroja y requiere que la energía óptica que proviene del láser de  $\text{CO}_2$  (radiación electromagnética de  $10,6 \mu\text{m}$ ) sea transformada en energía térmica, responsable de producir la descomposición química de alguna de las especies presentes en la mezcla. Así, la irradiación de compuestos organometálicos empleando radiación láser infrarroja conduce principalmente a la obtención de nanopartículas metálicas. La mayoría de compuestos organometálicos se caracterizan por la ausencia de bandas de absorción en la región de emisión de la radiación láser, por lo que no es posible inducir un proceso de interacción fotón-materia con absorción de la radiación electromagnética que desencadene una reacción. Este aspecto relativo a la ausencia de bandas de absorción se resuelve con el uso de sensibilizadores ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), los cuales son sustancias que no intervienen en la reacción química, pero que absorben fuertemente la radiación IR láser, originando un intercambio rápido de energía vibracional a translacional, es decir, aumentando la temperatura en la zona de reacción y dando origen a una descomposición térmica. El proceso se puede resumir en tres etapas<sup>16-19</sup>:

1. Las moléculas sensibles a la radiación láser que están en un estado fundamental absorben los fotones del haz láser y pasan a un estado vibracionalmente excitado, idealmente sin sobrepasar el umbral de disociación.
2. Estas moléculas con un exceso de energía vibracional, pueden ser sujeto de colisiones rápidas con otras moléculas coexistentes en la mezcla gaseosa, volviendo al estado vibracional más bajo y liberando la energía absorbida mediante un proceso físico de relajación intermolecular vibracional – translacional (relajación V-T). El proceso tiene lugar ya que el tiempo necesario para la distribución de la energía por colisiones es mucho menor que el necesario para la absorción de los fotones por parte del sensibilizador.
3. El mecanismo de colisión genera un aumento de temperatura en la corriente gaseosa. El sistema se calienta rápidamente (en el orden de milisegundos) hasta alcanzar el umbral de disociación atómica del precursor organometálico produciéndose su descomposición atómica.

La siguiente fase es la producción de las partículas a partir del cóctel atómico generado en la zona de reacción <sup>20,21</sup>. La formación de partículas tiene lugar cuando la corriente atómica sobresaturada de átomos, como consecuencia de la pirólisis del precursor organometálico, se enfría rápidamente. El proceso fisicoquímico que constituye el procedimiento general está representado esquemáticamente en la figura 6.



**Figura 6.** Diagrama de la formación y crecimiento de las partículas en función del tiempo de reacción y la temperatura.

Se puede dividir el proceso de formación de partículas en dos etapas: nucleación y crecimiento. Cuando las colisiones entre los átomos no están inhibidas, y la fase vapor sobresaturada se enfría rápidamente, se inicia un proceso de **nucleación** repentina de los átomos y la formación instantánea de pequeños agregados atómicos (“clusters”) o núcleos<sup>22</sup>. De acuerdo con la teoría clásica de nucleación los átomos individuales poseen una Energía Libre almacenada ( $G_a$ ), cuando se unen pasan a formas pequeños agregados sólidos que poseen una cierta cantidad de Energía Libre almacenada ( $G_s$ ). Los átomos poseen mayor Energía Libre que el sólido ( $G_a > G_s$ ). Así, cuando se produce la nucleación se libera energía en una cantidad  $\Delta G$ .

$$\Delta G = G_a - G_s$$

De ésta forma, el número total de núcleos cristalinos formados al principio del proceso de nucleación se considera aproximadamente equivalente a la concentración inicial de átomos presentes en la mezcla gaseosa reactante una vez ésta ha sido irradiada. A partir del momento en el que todo el precursor se ha pirolizado, el hecho de considerar los átomos equivalentes a núcleos o unidades de crecimiento, lleva a describir el proceso de **crecimiento** en términos de procesos de agregación, como consecuencia de colisiones entre átomos y/o partículas para generar una partícula de mayor tamaño.

Cualitativamente, el crecimiento de las partículas se puede explicar mediante procesos de coagulación y/o coalescencia<sup>23</sup>. En el proceso de coagulación, las partículas que ya han terminado de crecer chocan, dando lugar a los aglomerados, partículas débilmente unidas que pueden ser, total o parcialmente, separadas mecánicamente. Mientras que en el proceso de



coalescencia se produce fusión parcial tras la colisión, dando lugar a partículas de mayor tamaño si colisionan partículas pequeñas, o bien a agregados cuando colisionan partículas de mayor tamaño que quedan fuertemente unidas mediante material fundido.

La evolución de estos dos procesos es dependiente del tiempo y de la temperatura, tal como se refleja en la figura 6. Por encima del punto de fusión de las partículas se produce el proceso de sinterización, es decir, los átomos gaseosos colisionan entre sí produciendo partículas de mayor tamaño<sup>21</sup>. Fuera de la zona de reacción el flujo de partículas se enfría rápidamente, quedando prácticamente inhibido el crecimiento de partícula por sinterización. Así pues, el tiempo durante el cual la temperatura está por encima de del punto de fusión es lo que determinará el tamaño primario de partícula. Otro de los factores determinantes del tamaño de partícula primaria es la concentración de átomos metálicos en la corriente gaseosa<sup>20,24</sup>. En concreto, la baja concentración de átomos metálicos, junto con la técnica de introducción del precursor, han sido claves en este trabajo, ya que han permitido la detención de los procesos de coalescencia y coagulación de los átomos metálicos.

Resumiendo, “la pirólisis láser está basada en la interacción resonante entre los fotones de una fuente láser continua y el flujo continuo de reactivos gaseosos, los cuales se descomponen y se recombinan formando nuevas nanopartículas.”<sup>25</sup>.

#### 1.4.2 Reactor Láser

Los experimentos descritos en este trabajo se realizaron en el reactor de pirólisis láser representado esquemáticamente en la figura 7:

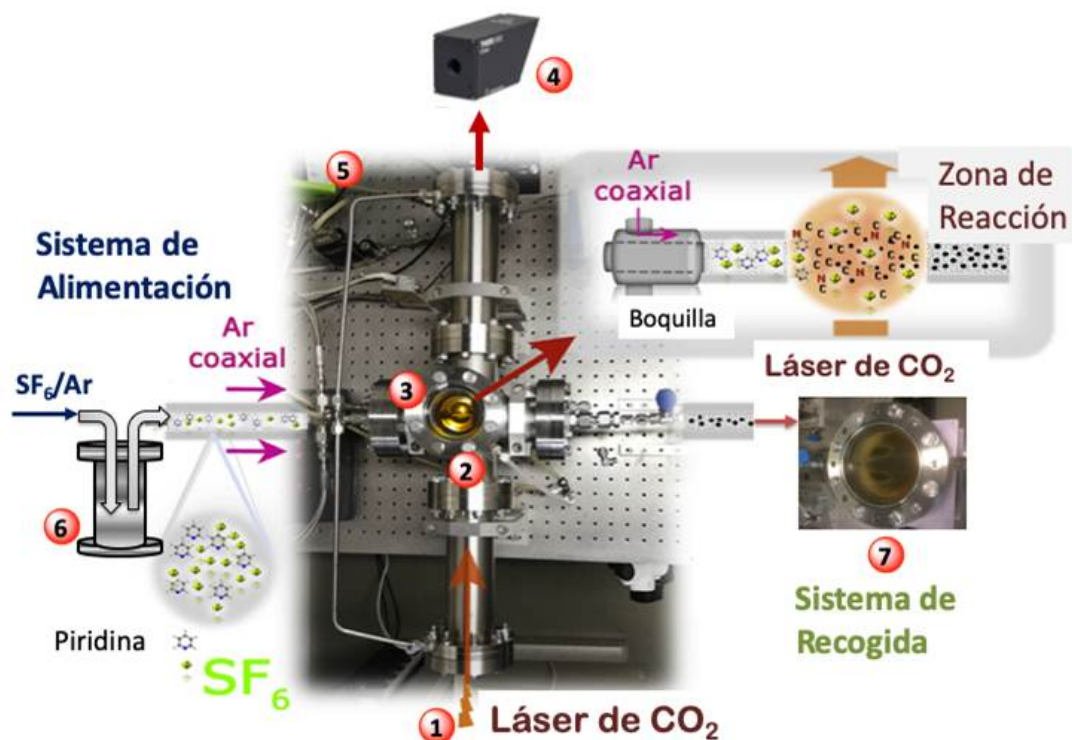


Figura 7. Esquema del reactor de pirólisis láser.

**1.- Láser pulsado de CO<sub>2</sub>.** (Rofin SCx30, de longitud de onda de 10,6 μm). Integra un diodo que permite alinear correctamente el haz láser.

**2.- Cámara de reacción.** Instalación de acero inoxidable donde tienen lugar la reacción de pirólisis. Está provista de tres brazos perpendiculares, dos en el plano horizontal y uno en el vertical. El haz de fotones generado por el láser, recorre el otro brazo horizontal de la cámara de reacción, entrando y saliendo de la misma a través de dos ventanas de ZnSe, material transparente a la longitud de onda característica del láser.

**3.-Ventana de cuarzo.** Se encuentra en el brazo vertical de la cámara y permite la observación visual del proceso.

**4.- Beam stopper.** Colocado enfrente del brazo de la cámara por donde sale el haz láser, absorbe la energía que no se ha utilizado en la reacción. La potencia residual del láser se registra con un medidor de potencia (marca Ophircon) conectado al *beam stopper*.

**5.- Panel de control de gases.** Donde están colocados los controladores de flujo másico encargados de medir y controlar el flujo de gases que llega a los diferentes puntos del reactor.

**6.-Contenedor de alimentación de reactivos.** Desde donde se introduce la corriente de reacción que llega a la cámara.

**7.- Sistema Recolector.** A continuación de la cámara de reacción se encuentra el sistema de recogida de las nanopartículas. Conecta con la bomba de vacío a través de una electroválvula que permite regular y controlar la presión.

Además de estos elementos esenciales también son forman la instalación los elementos pasivos que conectan todos los elementos del sistema: tuberías de acero inoxidable, tuberías flexibles, válvulas, llaves de vacío, etc.

Dentro del esquema general del sistema de reacción, se pueden definir tres partes importantes: zona de alimentación de precursores, zona de reacción y zona de recogida de partículas.

- **Zona de alimentación**

Desde esta parte del sistema se suministra el precursor a la cámara de reacción, utilizando distintos sistemas de alimentación en función de si el precursor es sólido, líquido o gaseoso. Concretamente, en este trabajo se ha utilizado un sistema de nebulización que permite, mediante una radiofrecuencia, crear aerosoles de disoluciones formados por gotas uniformes de 2 μm de diámetro. El gas de arrastre o gas portador, se encarga de transportar el aerosol a la cámara de reacción y suele estar compuesto por Ar y el sensibilizador SF<sub>6</sub>. Adicionalmente, se introduce un gas coaxial (Ar) que confina la corriente reactante antes de llegar al láser y la corriente de nanopartículas hasta la zona de recogida, impidiendo la difusión de los reactivos y de las partículas por el reactor.

- **Zona de reacción**

La configuración es de flujo cruzado: la corriente reactiva, alimentada a la cámara de reacción a través de una boquilla, es interceptada perpendicularmente por el haz de radiación focalizada (láser), el volumen de intersección define la zona de reacción. En esta zona se produce la descomposición del precursor y la formación de las partículas.

La eficiencia del proceso de pirólisis láser y las características finales de las nanopartículas dependen en gran medida de dos parámetros de reacción fundamentales, característicos de esta zona: la temperatura y el tiempo de residencia en la zona de reacción. La primera determina en gran medida propiedades finales como; composición y cristalinidad<sup>26,27</sup>, es necesario el control exhaustivo de la temperatura para evitar la descomposición parcial del SF<sub>6</sub>, que llevaría a subproductos no deseados o incluso a inhibir la formación del producto deseado<sup>28,29</sup>. Los parámetros experimentales que permitirán controlar la temperatura en la zona de reacción son la potencia de láser aplicada y el flujo y naturaleza del gas absorbente. Mientras que el tiempo de residencia de los precursores en la zona reacción determinara el tamaño y/o el grado de agregación las partículas.

- **Zona de recogida**

Tras la zona de reacción, las partículas formadas son confinadas por la corriente coaxial y arrastradas por la fuerza del vacío hasta el sistema de recogida donde quedan retenidas. Existen varios sistemas de recogida. En este trabajo se ha utilizado la recogida en filtro sólido. Consiste en un recipiente de acero inoxidable de sección circular de 15 cm de diámetro cerrado herméticamente. En su interior se colocan dos filtros de papel (tipo F2044), donde las nanopartículas quedan retenidas como polvo sólido que se recupera al final del experimento. Se caracteriza porque permite recoger gran cantidad de nanopartículas. Sin embargo, debido a que las nanopartículas que proceden de la zona de reacción están sin funcionalizar superficialmente, al llegar al filtro se van depositando unas encima de otras originándose agregados compuestos por partículas de tamaño primario menor. También existe la opción de recogida de nanopartículas directamente en líquido, lo que permite recogerlas individuales.

#### *1.4.3. Ventajas e inconvenientes*

La principal característica de la pirólisis láser es que utiliza una fuente de energía muy localizada, que da lugar a una zona de reacción bien delimitada, definida como el punto de intersección entre la corriente gaseosa y el haz láser. Esta característica es la clave de muchas de las ventajas de este método. Las más importantes son las siguientes<sup>16,30-32</sup>:

- Es un método de síntesis de partículas en continuo, lo que resulta especialmente interesante para aplicaciones industriales, donde se requieren grandes cantidades de producto.
- Con este método se sintetizan nanopartículas muy pequeñas y con distribuciones de tamaño estrechas. Esto es posible porque el tiempo de reacción corto (del orden de milisegundos), así como la elevada velocidad de calentamiento y enfriamiento de la corriente gaseosa, favorecen la nucleación homogénea de las partículas seguida de una interrupción brusca del crecimiento.
- El volumen de reacción está muy bien delimitado y situado en el centro de la cámara de reacción, por lo que además de evitar la nucleación heterogénea, se obtienen materiales de alta pureza, sin contaminación proveniente de las paredes del reactor que se mantienen frías.
- Es un proceso limpio, ya que no requiere la utilización de disolventes o surfactantes, potencialmente tóxicos y nocivos para el medio ambiente.
- Las condiciones de reacción (presión, caudales, concentración de precursor y temperatura de reacción) son variables, lo que posibilita un control de la velocidad de reacción y permite obtener partículas con distintas características morfológicas y funcionales.
- Es un método de síntesis versátil, válido para la producción de un amplio rango de materiales.

A pesar de todas estas ventajas que hacen de la pirólisis láser un método prometedor para la síntesis en continuo de partículas de muy pequeño tamaño, esta estrategia de síntesis presenta dos grandes inconvenientes.

- En general, las nanopartículas sintetizadas por éste método no tienen ningún tipo de recubrimiento, por lo que tienden a formar aglomerados de pequeñas partículas difíciles de separar en etapas posteriores a la síntesis.
- Al menos uno de los reactivos debe tener una banda de absorción en el infrarrojo, para que la interacción con la energía del láser sea posible.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado es la síntesis de nuevos materiales nanoestructurados para su aplicación como catalizadores en tecnologías de producción de energía limpia.

Concretamente se ha trabajado en la preparación de catalizadores basados en átomos de cobalto aislados en una matriz carbonosa dopada con nitrógeno. El método de síntesis propuesto es la pirólisis láser, por su flexibilidad y versatilidad. La combinación de ambas permite obtener materiales híbridos que pueden ser dopados fácilmente y de forma controlada.

Para ello, se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- Seleccionar los posibles precursores que aportarán los átomos metálicos al catalizador y estudiar su solubilidad en diferentes disolventes.
- Aprender a manipular el reactor de pirólisis láser.
- Sintetizar los catalizadores deseados mediante pirólisis láser: Búsqueda de las condiciones experimentales óptimas.
- Caracterizar los nuevos nanomateriales sintetizados.
- Interpretar y discutir los resultados.

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 Reactivos

Se ha utilizado como fuente de centros activos Metal-N ftalocianina de cobalto (II) (97%). Los disolventes utilizados para disolver el complejo organometálico son piridina (99,8%) y pirrol (98%). Adicionalmente, se utilizó etanol absoluto ( $\geq 98\%$ ) para la caracterización mediante Microscopía de Transmisión Electrónica. Todos los reactivos provienen de la casa comercial Sigma Aldrich y se han utilizados sin previa purificación.

### 3.2 Síntesis de los catalizadores

La síntesis de catalizadores basados en átomos metálicos dispersos en una red carbonosa dopada con N, se ha llevado a cabo mediante pirólisis láser en un reactor de flujo continuo. Este equipo se ha descrito en el apartado 1.4.2. Se han realizado varios experimentos los cuales comparten ciertos parámetros comunes que se recogen en la tabla 2. Se ha empleado un láser de CO<sub>2</sub> (Rofin SCx30,  $\lambda = 10.6\mu\text{m}$ ) a una potencia de 250 W, el cual interaccionaba con el aerosol (formado por gotas de 2  $\mu\text{m}$ ) que transporta los precursores. El gas de arrastre del aerosol es una mezcla de Argon (Ar) y hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>) que actúa de sensibilizador. Esta corriente de arrastre tiene un caudal total en todos los experimentos de 160 ml/min. Adicionalmente, se añaden 110 ml/min de gas coaxial (Ar), así como 600 ml/min de Ar y los

200 ml/min de N<sub>2</sub> de los gases de ventana. El volumen óptimo de disolución inicial que se coloca en el nebulizador es 25 ml, ya que si se supera este valor no se nebuliza eficazmente y si el volumen es menor, se corre el riesgo de quemar la placa de ultrasonidos en los primeros minutos del experimento. El voltaje aplicado a la placa de radio frecuencia en todos los casos es de 40 V. También se mantiene constante la presión de trabajo, 200 mbar que es controlada por la electroválvula.

**Tabla 2.** Parámetros experimentales comunes utilizados en los experimentos.

<b>Condiciones generales de síntesis</b>	
Caudal de los gases ventana Ar/N <sub>2</sub> (ml/min)	600/200
Caudal del gas coaxial Ar (ml/min)	110
Caudal total de los gases de arrastre (ml/min)	160
Potencia del láser (W)	250
Voltaje (V)	40
Presión de trabajo (mbar)	200

En estas condiciones se realizó la pirólisis de precursores que contuvieran iones Co (II). El complejo organometálico elegido fue la ftalocianina de cobalto (II), que se abreviará como CoPh. Esta elección se debe a que la composición del ligando ftalocianina son átomos de carbono y nitrógeno. Como disolventes se eligieron piridina y el pirrol, debido a la alta solubilidad del complejo organometálico en ellos, y a que se trata de disolventes un átomo de nitrógeno en su estructura lo que puede ayudar, a priori, a aumentar el contenido de nitrógeno del producto final.

Se realizaron dos experimentos, (i) **Experimento I**, se disolvieron 70 mg de ftalocianina de cobalto (II) en 25 ml de pirrol y se pirolizó la disolución (4,89 mM). El producto resultado de la pirólisis fue un sólido negro nombrado como **Catalizador 1**, (ii) **Experimento II**, se disolvieron 42,5 mg de ftalocianina de cobalto (II) en 25 ml de piridina. Esta disolución de concentración 2,98 mM se pirolizó y el sólido resultante se nombró como **Catalizador 2**. En ambos casos el caudal de gas de arrastre fue 30 ml/min de SF<sub>6</sub> y 130 ml/min de Ar.

**Tabla 3.** Resumen de experimentos.

<b>Experimento</b>	<b>Disolvente</b>	<b>CoPh (mg)</b>	<b>Concentración disolución (mM)</b>	<b>Gas de arrastre (ml/min) SF<sub>6</sub>/Ar</b>	<b>Producto</b>
<b>Experimento I</b>	Pirrol	70	4,89	30/130	<b>Catalizador 1</b>
<b>Experimento II</b>	Piridina	42,5	2,98	30/130	<b>Catalizador 2</b>

En la última parte de este trabajo, con el objetivo de incrementar la proporción de nitrógeno en el producto final, se propuso introducir  $\text{NH}_3$  en el gas de arrastre. Para ello se realizó una prueba de concepto basada en la pirólisis de tolueno puro con y sin amoníaco. Las condiciones de pirólisis del tolueno puro sin amoníaco ya eran conocidas, y están recogidas en la tabla 2, utilizando como gas de arrastres 130 mL/min de Ar y 30 mL/min de  $\text{SF}_6$ . El resultado de la pirólisis fue un sólido negro. La búsqueda de las nuevas condiciones de pirólisis del tolueno en presencia de amoníaco se realizó utilizando las condiciones de la tabla 2, pero fue necesario buscar las proporciones óptimas del gas de arrastre, cuya nueva composición cambió;  $\text{Ar/SF}_6/\text{NH}_3$  manteniendo siempre un caudal total de 160 mL/min. Para ello, se fue variando de forma paulatina y creciente la relación  $\text{SF}_6:\text{NH}_3$ , completando con argón hasta 160 mL/min de caudal total. La secuencia fue la siguiente (i)  $\text{SF}_6:\text{NH}_3$  0:30, (ii)  $\text{SF}_6:\text{NH}_3$  0:100, (iii)  $\text{SF}_6:\text{NH}_3$  10:30, (iv)  $\text{SF}_6:\text{NH}_3$  20:30, (v)  $\text{SF}_6:\text{NH}_3$  30:30 y (vi)  $\text{SF}_6:\text{NH}_3$  30:50. Fue con esta última proporción cuando se observó la formación de sólido negro, lo cual indicó que estaba teniendo lugar la pirólisis. Así, las condiciones finales de la pirólisis del tolueno puro en presencia de amoníaco fueron las recogidas en la tabla 2 con un caudal de arrastre de 30 mL/min de  $\text{SF}_6$ , 50 mL/min de  $\text{NH}_3$  y 80 mL/min de Ar.

### 3.3 Técnicas de caracterización y equipos utilizados

La identificación de los átomos metálicos individuales se realizó por microscopía de barrido de transmisión de electrones, Scanning Electron Transmission Microscopy, (STEM), utilizando un microscopio FEI TECNAI F30 trabajando a 300kV. La intensidad de la señal que llega al detector (detector HAADF, High Angle Annular Dark Field) es proporcional al número atómico, por lo que se obtienen imágenes de la muestra con distintos contrastes que dependen del peso atómico de los elementos que la componen, se observa más brillo cuanto mayor sea el número atómico del elemento. También se analizó la composición química de una muestra por análisis de dispersión de rayos X utilizando electrones de alta energía (EDX, Energy Dispersive X Ray). Para preparar las muestras, se suspendió el catalizador en etanol absoluto para posteriormente, depositar unas gotas de dicha suspensión en una rejilla de cobre con una película de carbono.

La composición química de la superficie se analizó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) con un Axis Ultra DLD (Kratos Tech.). Se ha empleado una fuente monocromática de  $\text{Al K}\alpha$  (1486,6 eV) con múltiples barridos a 12 kV, 10 mA y un pase de energía de 20 eV. Se han calibrado las energías de enlace con el estándar interno C1s (284.3 eV).

El grado de grafitización de la matriz carbonosa de los catalizadores sintetizados se determinó por espectroscopía Raman usando un espectrómetro Raman WiTec alpha 300. Se utilizó un láser Nd:YAG a 532 nm para la excitación de la señal Raman, con una potencia láser

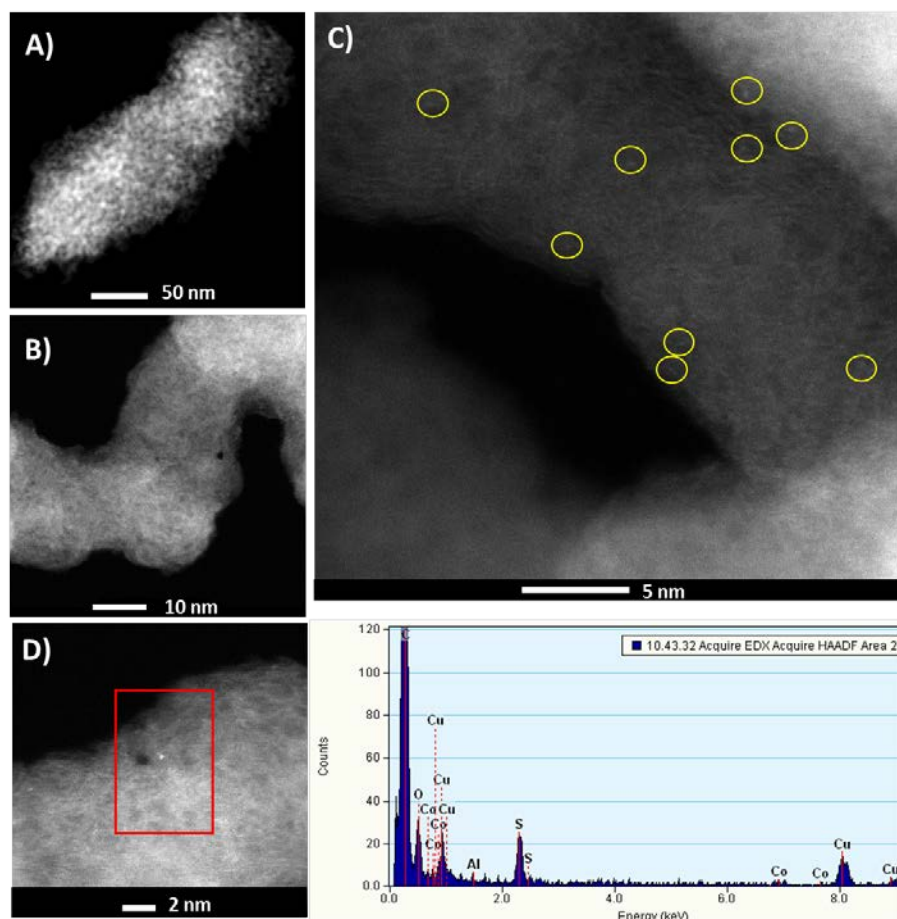
de 1mW para cada muestra y una apertura óptica de 50x, resultando un diámetro la zona analizada de 1,2  $\mu\text{m}$ . El ajuste Raman de los espectros sin tratar se realizó agrupándolo en 2 bandas llamadas G y D según la convención establecida para denotar las contribuciones de las fracciones ordenadas y desordenadas de la red carbonosa.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los experimentos realizados en las condiciones recogidas en la tabla 3, han dado como resultado dos productos diferentes: **Catalizador 1** y **Catalizador 2**.

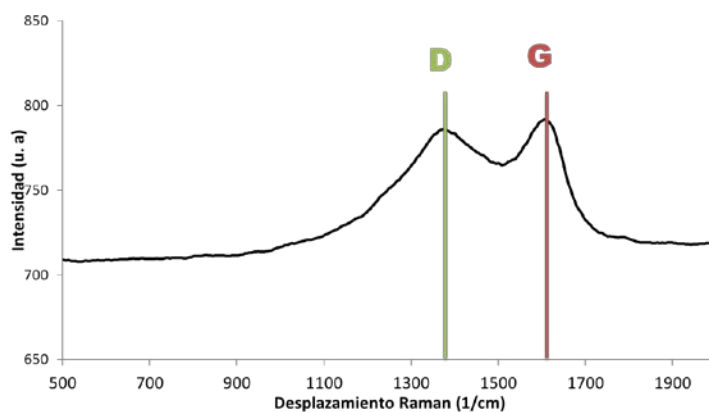
El **Catalizador 1** es un sólido negro muy pulverulento resultado de la pirólisis de la disolución de ftalocianina de cobalto en pirrol. Su caracterización se realizó por microscopía de barrido de transmisión de electrones (STEM), por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y por espectroscopia Raman. La Figura 8 muestra imágenes HAADF-STEM a diferentes magnificaciones correspondientes al **Catalizador 1**. Se trata de un sólido nanoestructurado formado por partículas esféricas con un diámetro comprendido entre 15 y 20 nm (Figura 8.A y 8.B). En la Figura 8.C se observa claramente la presencia de puntos con brillo más intenso dispersos en una matriz con menos contraste. En este tipo de análisis el diferente contraste de la imagen es función del número atómico (Z), siendo más brillantes los átomos con mayor Z. Por lo que, los puntos más brillantes remarcados en los círculos amarillos corresponderían a centros metálicos, mientras que la matriz de carbono se observa con menos contraste (color gris). De las imágenes se puede descartar, sin ninguna duda, la presencia de partículas metálicas de tamaño nanométrico. La figura 8.D muestra el análisis por dispersión de rayos X del área de la muestra seleccionada dentro del rectángulo rojo, e indica la presencia cobalto. Mientras que el análisis de EDX en el microscopio permitió la detección del Co, no pudo determinar el contenido de nitrógeno. Así, la presencia y cuantificación de este último se realizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) que confirmó la presencia de nitrógeno en un porcentaje atómico de 5,3 %.





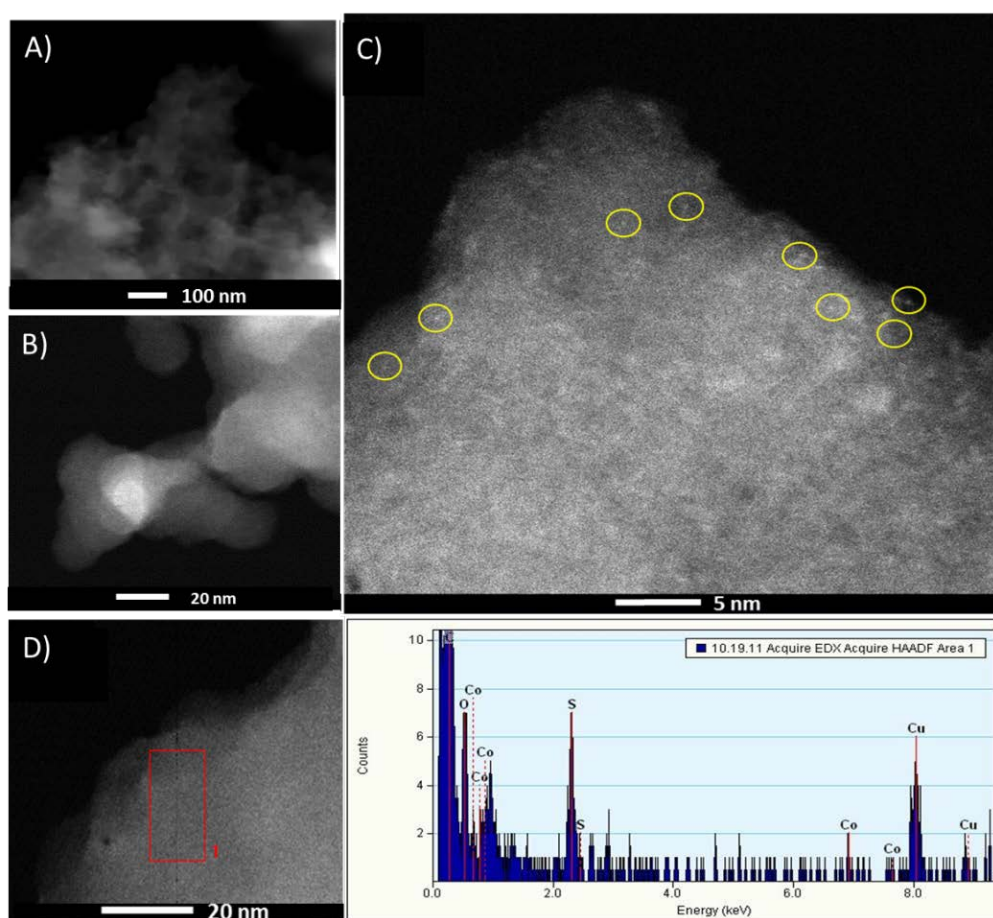
**Figura 8.** HAADF-STEM imágenes del **Catalizador 1** a diferentes magnificaciones A) 50nm, B) 10 nm, C) 5 nm, los círculos amarillos destacan las posiciones de puntos más brillantes correspondientes a átomos de Co y D) EDS análisis del área seleccionada en el rectángulo rojo.

La caracterización de la matriz carbonosa se realizó mediante espectroscopia Raman. El espectro Raman del **Catalizador 1** (Figura 9) muestra dos bandas anchas a  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G) y  $1355\text{ cm}^{-1}$  (D), siendo la primera característica de la vibración de planos gráficos de orden cristalino y la segunda, consecuencia de las imperfecciones que existen en la estructura cristalina. Se trata por lo tanto de un carbono gráfico ( $\text{Csp}^2$ ) con dominios amorfos o desordenados correspondientes a  $\text{Csp}^3$ .



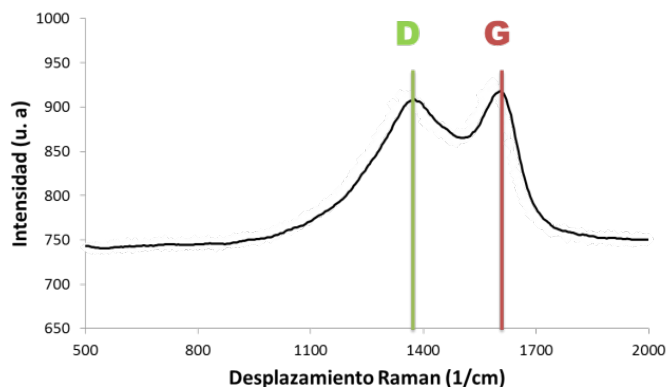
**Figura 9.** Espectro Raman correspondiente al **Catalizador 1**.

La pirólisis de la disolución de ftalocianina de cobalto en piridina dio como producto de reacción un sólido también negro denominado **Catalizador 2**. Su caracterización se realizó utilizando las mismas técnicas descritas anteriormente. La Figura 10.A-C muestra imágenes HAADF-STEM con diferentes aumentos correspondientes al **Catalizador 2**. Se trata de un sólido de color negro formado por nanopartículas esféricas con un diámetro comprendido entre 15 y 20 nm (Figura 10.A y 10.B). En la figura 10.C de mayor magnificación, se observa un contraste de intensidades, detectándose la presencia de puntos más brillantes dispersos en una matriz de menor contraste. Como ya se ha comentado anteriormente, los puntos más brillantes corresponderán a los centros metálicos que se han señalado con círculos amarillos. A partir de las imágenes obtenidas, se puede descartar la presencia de partículas metálicas de tamaño nanométrico. La figura 10.D muestra el análisis por dispersión de rayos X del área remarcada en la figura 10.D, e indica la presencia cobalto. En este caso tampoco fue posible detectar el nitrógeno mediante esta técnica. De forma análoga al caso anterior su cuantificación realizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), se confirmó la presencia de nitrógeno en un porcentaje atómico del 7,0%.



**Figura 10.** HAADF-STEM imágenes del **Catalizador 2** a diferentes magnificaciones A) 100nm, B) 20 nm, C) 5 nm, los círculos amarillos destacan las posiciones de puntos más brillantes correspondientes a átomos de Co y D) EDS análisis del área seleccionada en el rectángulo rojo.

La caracterización de la matriz carbonosa se realizó mediante espectroscopia Raman. El espectro Raman del **Catalizador 2** (Figura 11) muestra dos bandas anchas a  $1585\text{ cm}^{-1}$  (G) y  $1340\text{ cm}^{-1}$  (D), características de la vibración de planos lo grafíticos de orden cristalino y de las imperfecciones de la estructura cristalina respectivamente. Al igual que el **Catalizador 1**, Se trata de un carbono grafítico ( $\text{Csp}^2$ ) con dominios amorfos correspondientes a  $\text{Csp}^3$ .



**Figura 11.** Espectro Raman correspondiente al Catalizador 2.

Como trabajo futuro relacionado con estos catalizadores, se quiere aumentar el contenido de nitrógeno, mediante la introducción de una corriente de amoníaco en los gases de arrastre. Por limitación temporal no se pudieron sintetizar la síntesis los mismos catalizadores en presencia de amoníaco, pero si se realizó como prueba de concepto la pirólisis de tolueno puro sin y con amoníaco. La prueba consistió en pirolizar tolueno puro utilizando las condiciones descritas en la tabla 2, y con una corriente de arrastre de 160 mL/min de los cuales 30 mL/min fueron de  $\text{SF}_6$  y los restantes de argón. El resultado fue la obtención de un sólido negro muy pulverulento cuyo análisis por XPS, como cabía esperar, no dio señal de nitrógeno. Consecutivamente, se realizó el mismo experimento variando la composición de la corriente de arrastre, que en este caso estaba formada por 30 mL/min de  $\text{SF}_6$ , 50 mL/min de amoníaco y el resto de argón. El producto resultante fue un sólido negro-rojizo cuyo análisis de XPS dio un porcentaje atómico de nitrógeno del 3,5 %. Estos experimentos corroboraron la eficiencia del dopaje con nitrógeno y la viabilidad del sistema experimental que se diseñó para introducir la corriente de amoníaco.

## 5.- CONCLUSIONES

Se han sintetizado con éxito SACs basados en centros activos Co-N dispersos en una matriz de carbono, a partir de la pirólisis de aerosoles de disoluciones que contienen el complejo ftalocianina de cobalto (II). El proceso experimental desarrollado ha permitido la síntesis de estos catalizadores en un solo paso y con una producción aproximada de 1g/h, mejorando lo reportado en bibliografía, que en general se tratan de procesos de síntesis multietapa.

Se ha demostrado que la cantidad de nitrógeno presente en la matriz carbonosa se puede modificar en función de la naturaleza del disolvente utilizado, así como, mediante la introducción de una corriente de amoníaco. Se puede concluir que mediante este sistema es posible modular el contenido de nitrógeno de los catalizadores de forma sencilla, algo que no es evidente de llevar acabo es las síntesis convencionales y que podría ser una estrategia adecuada para dopar con otros elementos como azufre o fósforo.

Estos resultados muestran la viabilidad del sistema de síntesis para la obtención de esta nueva generación de catalizadores, en los que, tanto la consecución de átomos metálicos aislados como el dopaje con nitrógeno del soporte de carbonoso, pueden llegar a proporcionar propiedades catalíticas muy superiores en aplicaciones de energía sostenible.

Los experimentos inmediatos a realizar surgidos de este Trabajo fin de Grado son la síntesis de los **Catalizadores 1 y 2** en presencia de amoníaco. Y finalmente su aplicación en procesos de electrorreducción de CO<sub>2</sub>, estudios que se realizaran en colaboración con un grupo de la Universidad de la Laguna.

## 6.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G. Ertl, H. K. (2008). H. of H. W. W. V. G. C. Kg. *Handbook of Heterogeneous*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (2008).
2. Chen, F., Jiang, X., Zhang, L., Lang, R. & Qiao, B. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **39**, 893–898.
3. Cui, X., Li, W., Ryabchuk, P., Junge, K. & Beller, M. Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts. *Nat. Catal.* **1**, 385–397 (2018).
4. Knözinger, H. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Dans Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (2000).
5. Constata, C. Inmovilización de catalizadores homogéneos en materiales de carbón nanoestructurados. 300 (2015).
6. Fu, Q., Saltsburg, H. & Flytzani-Stephanopoulos, M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science (80-. )*. **301**, 935–938 (2003).
7. B. T. Qiao, A. Q. Wang, X. F. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. T. Cui, J. Y., & Liu, J. Li, T. Z. *Nat.Chem.* **3**, 634–641 (2011).
8. Mitchell, S., Vorobyeva, E. & Perez-Ramirez, J. The Multifaceted Reactivity of Single-Atom Heterogeneous Catalysts. *Angew. CHEMIE-INTERNATIONAL Ed.* **57**, 15316–15329 (2018).
9. Han, B., Lang, R., Qiao, B., Wang, A. & Zhang, T. Highlights of the major progress in single-atom catalysis in 2015 and 2016. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **38**, 1498–1507 (2017).
10. Rivera-Cárcamo, C. & Serp, P. Single Atom Catalysts on Carbon-Based Materials. *ChemCatChem* **10**, 5058–5091 (2018).
11. Su, X., Yang, X. F., Huang, Y., Liu, B. & Zhang, T. Single-Atom Catalysis toward Efficient CO<sub>2</sub> Conversion to CO and Formate Products. *Acc. Chem. Res.* **52**, 656–664 (2019).
12. Wang, J., Jia, L., Lin, H. & Zhang, Y. Single-Atomic Catalysts Embedded on Nanocarbon Supports for High Energy Density Lithium–Sulfur Batteries. *ChemSusChem* 1–9 (2020) doi:10.1002/cssc.202000702.
13. Zheng, Y. *et al.* Molecule-level g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coordinated transition metals as a new class of electrocatalysts for oxygen electrode reactions ; Molecule-level g-C(3)N(4) coordinated transition metals as a new class of electrocatalysts for oxygen electrode reactions. (2017) doi:10.1021/jacs.6b13100.
14. Lefèvre M, Proietti E, Jaouen F, et al. No T7 Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells. *Science*, 2009, 324: 71–74title. *Science (80-. )*. **324**, 71–74 (2009).
15. R. Lang, T. B. Li, D. Matsumura, S. Miao, Y. J. Ren, Y. T. Cui, Y. Tan, B., & T. Qiao, L. Li, A. Q. Wang, X. D. W. T.Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2016).
16. Morjan, I. & Alexandrescu, R. New Advances in the Production of Iron- Based Nanostructures Manufactured by Laser Pyrolysis. in *Upscaling of Bio-Nano-Processes*

- 15–38 (2014). doi:10.1007/978-3-662-43899-2.
17. Alexandrescu, R. *et al.* TiO<sub>2</sub> nanosized powders by TiCl<sub>4</sub> laser pyrolysis. *Nanotechnology* **15**, 537–545 (2004).
  18. Di Nunzio, P. E. & Martelli, S. Coagulation and Aggregation Model of Silicon Nanoparticles from Laser Pyrolysis. *Aerosol Sci. Technol.* **40**, 724–734 (2006).
  19. Alexandrescu, R. *et al.* Combining resonant / non-resonant processes : Nanometer-scale iron-based material preparation via CO<sub>2</sub> laser pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* **248**, 138–146 (2005).
  20. Kodas, T. T. & Hampden-Smith, M. *Aerosol Processing of Materials*. (Wiley-VCH, 1999).
  21. Flint, J. H. & Haggerty, J. S. A Model for the Growth of Silicon Particles from Laser-Heated Gases. *Aerosol Sci. Technol.* **13**, 72–84 (1990).
  22. Marra, R. A., Haggerty, J. S. & Flint, J. H. Nucleation and Growth of Silicon Powders From Laser Heated Gas Phase Reactants. 697–698 (1984).
  23. Kruis, F. E., Kusters, K. A., Pratsinis, S. E. & Carlett, B. A Simple Model for the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering. *Aerosol Sci. Technol.* **19**, 514–526 (1993).
  24. Ullmann, M., Friedlander, S. K. & Schmidt-Ott, A. Nanoparticle formation by laser ablation. *J. Nanoparticle Res.* **4**, 499–509 (2002).
  25. Martínez, G. *et al.* Use of a polyol liquid collection medium to obtain ultrasmall magnetic nanoparticles by laser pyrolysis. *Nanotechnology* **23**, (2012).
  26. Morjan, I. *et al.* Carbon nanopowders from the continuous-wave CO<sub>2</sub> laser- induced pyrolysis of ethylene. *Carbon N. Y.* **41**, 2913–2921 (2003).
  27. Veintemillas-Verdaguer, S., Bomati-Miguel, O. & Morales, M. P. Effect of the process conditions on the structural and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles produced by laser pyrolysis. *Scr. Mater.* **47**, 589–593 (2002).
  28. Martelli, S. *et al.* Production of iron-oxide nanoparticles by laser-induced pyrolysis of gaseous precursors. *Appl. Surf. Sci.* **154–155**, 353–359 (2000).
  29. Ténégal, F. *et al.* Effect of the C/O ratio on the C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> formation rates in soot synthesised by laser pyrolysis of benzene-based mixtures. *Chem. Phys. Lett.* **335**, 155–162 (2001).
  30. Amato, R. D. *et al.* Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: From research to applications. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **104**, 461–469 (2013).
  31. McMillien, D. F., Lewis, K. E., Smith, G. P. & Golden, D. M. Laser-Powered Homogeneous Pyrolysis. thermal Studies under Homogeneous Conditions, Validation of the Technique, and Application to the Mechanism of Azo Compound Decomposition. *J. Phys. Chem.* **86**, 709–718 (1982).
  32. Leconte, Y., Maskrot, H., Combemale, L., Herlin-Boime, N. & Reynaud, C. Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **79**, 465–470 (2007).

