

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I**



**TESIS DOCTORAL**

**Síntesis de nanoestructuras de Ru, Ni y Pt sobre  
soportes porosos utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Jacobo Morère Rodríguez**

DIRECTORA

**Albertina Cabañas Poveda**

Madrid, 2017

Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Física I



**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE Ru, Ni Y  
Pt SOBRE SOPORTES POROSOS UTILIZANDO  
CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO**

Memoria que presenta

**Jacobo Morère Rodríguez**

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Directora:

Prof. Albertina Cabañas Poveda

Dpto. Química-Física I

Madrid, Noviembre de 2015





**Dra. Albertina Cabañas Poveda**, Profesora Titular de Universidad, adscrita al Departamento de Química Física I de la Facultad de CC. Químicas de la Universidad Complutense de Madrid,

**CERTIFICA:** que el trabajo presentado como Tesis Doctoral en esta memoria titulado “Síntesis de nanoestructuras de Ru, Ni y Pt sobre soportes porosos utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico” por D. Jacobo Morère Rodríguez para optar al grado de doctor dentro del programa de doctorado en Química Avanzada ha sido realizado en el Laboratorio de Equilibrio de Fases y Fluidos Supercríticos del Departamento de Química Física I en la Facultad de CC. Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo su dirección, autorizando la presentación de la misma para su defensa y calificación por el tribunal correspondiente.

Y para que conste, expiden el presente certificado en Madrid a 2 de noviembre de 2015.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'A. Cabañas', with a horizontal line underneath.

Albertina Cabañas



## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral no habría sido posible sin la financiación obtenida de la beca de Formación de Personal Investigador (BES-2011-047144) otorgada por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y a los Proyectos de Investigación CTQ2010-16940 y CTQ2013-41781 de los Ministerios de Ciencia e Innovación (MICINN) y Economía y Competitividad (MINECO).



# Resumen

En esta tesis doctoral se propone la utilización de CO<sub>2</sub> supercrítico como medio de reacción en la fabricación de materiales compuestos nanoestructurados de Ru, Ni y Pt sobre distintos soportes inorgánicos mediante deposición con fluidos supercríticos.

Las propiedades de los fluidos supercríticos son intermedias entre las de los líquidos y las de los gases. Sus propiedades de transporte son similares a las de los gases presentando baja viscosidad, alta difusividad y tensión superficial muy baja, mientras que su poder de solvatación es próximo al de los disolventes líquidos. Por ello pueden penetrar materiales porosos como si fueran gases, a la vez que pueden impregnar los mismos con precursores, preservando la estructura del soporte. Estas propiedades pueden ser modificadas con pequeños cambios de presión y temperatura lo que permite controlar las etapas de nucleación y crecimiento de los cristales que formarán nanopartículas, nanohilos, fibras o películas finas.

De entre todos los fluidos supercríticos, el más utilizado tanto a nivel de investigación como a escala industrial es el CO<sub>2</sub> supercrítico. El CO<sub>2</sub> supercrítico se considera un disolvente sostenible: tiene parámetros críticos moderados ( $T_c = 304,1$  K,  $P_c = 7,4$  MPa), es inocuo, barato e incombustible. Tras su uso, el CO<sub>2</sub> puede ser fácilmente eliminado por despresurización dado que es un gas a temperatura y presión ambiente y puede ser reciclado. El CO<sub>2</sub> que se utiliza a nivel industrial es un subproducto de reacción de otros procesos industriales como la síntesis de amoníaco, por lo que no se genera, sólo se utiliza.

La técnica de deposición con fluidos supercríticos (Supercritical Fluid Deposition, SCFD) permite preparar nanoestructuras soportadas. Se pueden depositar metales u óxidos metálicos en distintas morfologías (nanopartículas, nanohilos o películas) sobre soportes orgánicos o inorgánicos. Las aplicaciones más interesantes de estos materiales están relacionadas con la catálisis, la microelectrónica o la óptica. A escala nanométrica los fenómenos asociados con las interacciones atómicas y moleculares influyen fuertemente en las propiedades de los materiales lo que da lugar a propiedades electrónicas, ópticas, electro-ópticas, magnéticas y catalíticas únicas que habitualmente son superiores a las propiedades de sus contrapartidas de mayor tamaño obtenidas por métodos convencionales. Sin embargo, debido a sus grandes energías superficiales las nanopartículas tienden a agregarse. Por ello a menudo se emplean materiales de ele-

vada superficie interna para soportar las nanopartículas. Estos soportes previenen la agregación y la oxidación de las nanopartículas y, consecuentemente, las propiedades intrínsecas y morfológicas de las mismas se conservan.

Las etapas fundamentales en el proceso de deposición con fluidos supercríticos son:

- 1) Disolución del precursor metálico en el fluido supercrítico.
- 2) Adsorción del precursor metálico desde la fase supercrítica.
- 3) Conversión del precursor metálico adsorbido sobre el sustrato a su forma metálica.

En este trabajo se han fabricado materiales nanoestructurados de Ru, Ni y Pt sobre soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, xerogeles y aerogeles de carbón y láminas de óxido de grafeno reducido (rGO). Se han utilizado tres vías sintéticas diferentes: impregnación con CO<sub>2</sub> supercrítico y posterior reducción a alta temperatura en atmósfera de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a baja presión, deposición reactiva empleando H<sub>2</sub> como agente reductor en CO<sub>2</sub> supercrítico y deposición reactiva empleando etanol como agente reductor en CO<sub>2</sub> supercrítico. Los materiales obtenidos se han caracterizado con técnicas estándar como difracción de Rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Además, estos materiales se han probado como catalizadores selectivos en reacciones sencillas de hidrogenación.

Para asegurar el éxito de la síntesis de los materiales en CO<sub>2</sub> supercrítico se llevaron a cabo diferentes estudios previos en cada una de estas etapas con el objetivo de optimizar el proceso y comprender cada una de las variables que intervienen en el mismo.

Haciendo uso de una celda de visión de alta presión y volumen variable se han completado los datos de solubilidad existentes en la bibliografía para dos compuestos organometálicos de Ru: Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) y Ru(acac)<sub>3</sub>, además de resolver las discrepancias existentes entre los datos ya publicados. Los resultados obtenidos se han correlacionado satisfactoriamente utilizando modelos semiempíricos que permiten interpolar y predecir el comportamiento de estos sólidos en el fluido supercrítico en condiciones diferentes. El compuesto Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) que es el más soluble de los estudiados se ha utilizado como precursor de Ru. Además, se ha estudiado el comportamiento del sistema RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O/EtOH/CO<sub>2</sub> con el objetivo de explorar el uso de precursores inorgánicos en vez de los habituales organometálicos en la deposición de Ru utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico. Las principales ventajas de este tipo de precursores son su menor coste y toxicidad (al ser menos volátiles), por lo que es muy interesante estudiar la posibilidad de su empleo en la síntesis de materiales mediante fluidos supercríticos. El conocimiento de la solubilidad de estos compuestos ha permitido determinar y justificar las condiciones de presión y temperatura más adecuadas para los experimentos de síntesis de materiales.

Se ha estudiado también el equilibrio de adsorción de Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) sobre los

soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15 y un xerogel de carbón. Este estudio ha permitido optimizar las condiciones de trabajo y maximizar la cantidad de Ru incorporada en los soportes. Mediante la técnica de deposición con fluidos supercríticos se han sintetizado materiales compuestos Ru/Soporte utilizando el precursor organometálico  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  en  $\text{CO}_2$  supercrítico y la sal inorgánica  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CO}_2$  supercrítico modificado con etanol. En todos los casos se han depositado satisfactoriamente nanopartículas de Ru en los distintos soportes.

También se han depositado láminas de Ru sobre obleas de Si y láminas de Cu utilizando como precursor una disolución de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  en  $\text{CO}_2$ . El espesor y calidad de las láminas depositadas se ha relacionado con las condiciones de las etapas de disolución y reducción. Esta es la primera vez que este precursor se utiliza en la deposición de láminas metálicas de Ru. Aunque preliminares, los resultados son muy prometedores.

Se han fabricado también materiales compuestos Ni/Soporte mediante la técnica de deposición mediante fluidos supercríticos utilizando diversos precursores inorgánicos y organometálicos y diferentes metodologías y temperaturas de reducción. Los precursores organometálicos utilizados han sido  $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{cp})_2$ , mientras que las sales inorgánicas empleadas han sido  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se ha estudiado el efecto del precursor y la metodología en el tamaño de las nanopartículas de Ni depositadas y la homogeneidad del material obtenido. Con esta información es posible establecer las mejores condiciones para depositar nanopartículas de Ni distribuidas de manera homogénea en el interior de soportes de elevada superficie interna.

Finalmente, se han depositado nanopartículas de Pt sobre los diferentes soportes estudiados utilizando  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  como precursor metálico en  $\text{CO}_2$  supercrítico. En este caso, se ha investigado el control de la carga de Pt en los soportes con el objetivo de preparar catalizadores a la carta. En las condiciones de impregnación elegidas, la incorporación del metal sobre el soporte con todas las metodologías fue completa.

La actividad catalítica de los materiales Ru/Soporte y Pt/Soporte se ha probado para las reacciones de hidrogenación selectiva de benceno y limoneno. Los materiales Ru/soporte presentan actividades elevadas y en su mayoría son selectivos a las formas parcialmente hidrogenadas. Es importante destacar la elevada selectividad de los materiales Ru/rGO producidos. Los materiales Pt/Soporte son generalmente más activos y menos selectivos que los materiales análogos de Ru.

La técnica de deposición de metales con fluidos supercríticos permite depositar nanopartículas metálicas en el interior de soportes porosos de manera homogénea. Variando las condiciones de presión, temperatura, concentración y tipo de precursor y la metodología de reducción, se puede controlar el tamaño y la distribución de las nanopartículas sobre el soporte, haciendo de estos materiales buenos catalizadores heterogéneos.



# Summary

In this doctoral thesis, we propose the use of supercritical CO<sub>2</sub> as a reaction medium for the fabrication of Ru, Ni and Pt nanostructured composite materials supported onto different inorganic supports via supercritical fluid deposition.

The properties of supercritical fluids are intermediate between those of liquids and gases. The transport properties are similar to gases, showing low viscosity, high diffusivity and very low surface tension, meanwhile the solvation power is close to liquids. Thus, supercritical fluids can penetrate porous materials like gases, and at the same time impregnate them with precursors while preserving the support structure. These properties can be tuned with small changes of pressure and temperature, so the nucleation and crystal grown steps can be controlled leading to nanoparticles, nanorods, fibers or thin films.

Among all the supercritical fluids, the most used at an industrial and research level is supercritical CO<sub>2</sub>. Supercritical CO<sub>2</sub> is considered a green solvent: it has moderate critical parameters ( $T_c = 304,1$  K,  $P_c = 7,4$ MPa), it is non-toxic, cheap and non flammable. After its use, CO<sub>2</sub> can be easily released by simple depressurization as it is a gas at ambient pressure and temperature, and can be recycled. The CO<sub>2</sub> used at industrial level is a reaction byproduct in other industrial processes such as the ammonia synthesis, and therefore it is not generated, only used.

The Supercritical Fluids Deposition (SCFD) technique can be used to prepare supported nanostructures. Metal and metal oxides with different morphology (nanoparticles, nanowires or films) can be deposited onto organic and inorganic supports. The most interesting applications of these materials include catalysis, microelectronics and optics. At nanometric scale, the phenomena associated to the atomic and molecular interactions strongly influence the properties of the materials, leading to unique electronic, optic, electro-optic, magnetic and catalytic properties, that are often superior to the properties of the larger size objects obtained using conventional methods. However, due to the large surface energy, nanoparticles tend to aggregate. Therefore, high surface area materials are oftentimes used to support the nanoparticles. The supports prevent the aggregation and oxidation of the nanoparticles and, as a result, their intrinsic and morphological properties are preserved.

The main steps in the supercritical fluid deposition process are:

- 1) Dissolution of the metal precursor in the supercritical fluid.
- 2) Adsorption of the metal precursor from the supercritical fluid to the substrate.
- 3) Conversion of the adsorbed metal precursor to its metal form.

In this work we report the fabrication of Ru, Ni and Pt nanostructured materials deposited onto mesoporous silica SBA-15, carbon xerogels and aerogels and reduced graphene oxide sheets (rGO). Three different synthetic routes have been used: impregnation of the metal precursor in supercritical CO<sub>2</sub> and reduction at high temperature in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere at low pressure, reactive deposition with H<sub>2</sub> as reducing agent in supercritical CO<sub>2</sub> and reactive reposition with ethanol as reducing agent in supercritical CO<sub>2</sub>. The obtained materials were characterized using standard techniques such as X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), N<sub>2</sub> adsorption isotherms or transmission electron microscopy (TEM). Furthermore, these materials were tested as selective heterogeneous catalysts in simple hydrogenation reactions.

To ensure the success in the material synthesis in supercritical CO<sub>2</sub>, previous studies to each step were carried out to optimize the process and to understand the variables involved.

Solubility data of two Ru organometallic compounds, Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) and Ru(acac)<sub>3</sub>, were obtained using a high-pressure variable volume view cell. These data complete the solubility data available in the literature and, at the same time, resolve the discrepancies between the data previously published. Solubility data were satisfactorily correlated to semi-empirical models which allows interpolate and predict the solubility behavior of these solid in the supercritical fluid at different conditions. The compound Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) which has the highest solubility in CO<sub>2</sub>, has been used as Ru precursor. Furthermore, the phase behavior of the RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O/EtOH/CO<sub>2</sub> system was also studied with the same view cell, aiming to explore the possibility of using inorganic precursors instead of the classic organometallics in the deposition of Ru using supercritical CO<sub>2</sub>. The main advantages of these type of compounds are their lower cost and toxicity (due to their lower volatility), so it is very interesting to study the possibility of using them in material synthesis with supercritical fluids. The knowledge of the solubility of these compounds has enabled us to determine and justify the more appropriate temperature and pressure conditions for the material synthesis experiments.

The adsorption equilibrium of Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) over mesoporous silica SBA-15 and a carbon xerogel was also studied. This study has allowed us to optimize the working conditions and maximize the Ru loading into the supports.

Using the supercritical fluid deposition technique, Ru/support composite materials were satisfactorily obtained using the organometallic compound Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) in CO<sub>2</sub> and the inorganic salt RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O in supercritical CO<sub>2</sub> modified with ethanol.

In every case, Ru nanoparticles were deposited into the different supports.

Ru films were also deposited on Si wafers and Cu films using as precursor a solution of  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  in  $\text{CO}_2$ . The thickness and quality of the deposited films was related to the experimental conditions used in the dissolution and reduction steps. This is the first time that this precursor is used to deposit Ru metal films. Although these are preliminary results, they are very promising.

Ni/support composite materials have been also produced by the supercritical fluid deposition of different inorganic and organometallic precursors and different methodologies and reduction temperatures. The organometallic precursors used were  $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  and  $\text{Ni}(\text{cp})_2$ , whilst the inorganic salts used were  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . The effect of the precursor and the methodology on the size of the Ni nanoparticles deposited was also studied. With this information, it is possible to establish the best experimental conditions to deposit Ni nanoparticles in a homogeneous way inside high surface area supports.

Finally, Pt nanoparticles were deposited onto the different supports using  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  as the metal precursor in supercritical  $\text{CO}_2$ . In this case, control of the metal loading was investigated with the aim to prepare customized catalysts. At the chosen impregnation condition, the metal incorporation on the support with every methodology was complete.

The catalytic activity of the Ru/support and Pt/support materials has been tested in the selective hydrogenation reactions of benzene and limonene. The Ru/support materials are very active and, in most cases, selective to the partial hydrogenated forms. It is important to underline the high selectivity of the Ru/rGO material produced. The Pt/support materials are generally more active and less selective than the analogous Ru materials.

The supercritical fluid deposition technique allows to deposit metal nanoparticles inside porous support. For a given metal, by varying pressure, temperature, concentration and type of precursor and the reduction methodology, the size and distribution of the metal nanoparticles on the support can be controlled, turning these materials into good heterogeneous catalyst.



# Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
Summary	VII
Índice de figuras	XV
Índice de tablas	XXIV
Lista de abreviaturas	XXVII
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS</b>	<b>3</b>
1.1. Propiedades y aplicaciones de los fluidos supercríticos . . . . .	3
1.2. Diagramas de fases de sistemas formados por fluidos supercríticos . . .	9
1.3. Diagrama de fases de sistemas formados por un complejo metálico y un fluido supercrítico . . . . .	16
1.4. Fabricación de materiales nanoestructurados en fluidos supercríticos . .	19
1.4.1. Fabricación de materiales en scCO <sub>2</sub> mediante transformación física	19
1.4.2. Fabricación de materiales en scCO <sub>2</sub> mediante transformación química . . . . .	23
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>37</b>
<b>3. EQUIPAMIENTO EXPERIMENTAL DE ALTA PRESIÓN. METODOLOGÍAS. SOPORTES</b>	<b>41</b>
3.1. Celda de observación de alta presión y volumen variable . . . . .	41
3.1.1. Descripción del equipo . . . . .	41
3.1.2. Procedimiento de operación . . . . .	43
3.2. Reactor agitado de alta presión de 100 mL . . . . .	44
3.3. Reactor de alta presión de 60 mL . . . . .	46

3.4.	Otros equipamientos y celdas auxiliares de alta presión . . . . .	47
3.5.	Bombas de pistón de alta presión . . . . .	48
3.6.	Metodologías empleadas en la síntesis de materiales en fluidos supercríticos	49
3.6.1.	Impregnación . . . . .	50
3.6.2.	Descomposición térmica <i>in situ</i> . . . . .	51
3.6.3.	Deposición reactiva con H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	51
3.6.4.	Deposición reactiva con alcoholes como agentes reductores . . . . .	52
3.7.	Soportes empleados . . . . .	52
3.7.1.	Sílice mesoporosa tipo SBA-15 . . . . .	52
3.7.2.	Xerogeles de carbón mesoporoso . . . . .	56
3.7.3.	Aerogel de carbón poroso . . . . .	59
3.7.4.	Láminas de óxido de grafeno reducido . . . . .	61
<b>4.</b>	<b>ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DE PRECURSORES METÁLICOS DE Ru EN CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO: Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod), Ru(acac)<sub>3</sub> Y RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O</b>	<b>67</b>
4.1.	Introducción . . . . .	67
4.2.	Modelos de correlación de solubilidad de sólidos en scCO <sub>2</sub> . . . . .	70
4.2.1.	Modelo de Chrastil . . . . .	70
4.2.2.	Modelo de Méndez-Santiago y Teja . . . . .	72
4.3.	Solubilidad de Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) en CO <sub>2</sub> supercrítico . . . . .	73
4.4.	Solubilidad de Ru(acac) <sub>3</sub> en CO <sub>2</sub> supercrítico . . . . .	79
4.5.	Solubilidad de RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O en CO <sub>2</sub> supercrítico . . . . .	84
4.6.	Conclusiones . . . . .	89
<b>5.</b>	<b>SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS Ru/SOPORTE EN CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO</b>	<b>95</b>
5.1.	Introducción . . . . .	95
5.2.	Adsorción de Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) sobre soportes porosos . . . . .	97
5.2.1.	Experimentos de adsorción . . . . .	99
5.2.2.	Isotermas de adsorción de Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) en SiO <sub>2</sub> – SBA-15 y Xerogeles de carbón . . . . .	101
5.3.	Síntesis de nanopartículas de Ru sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 . . . . .	104
5.3.1.	Deposición de Ru en SiO <sub>2</sub> – SBA-15 por impregnación . . . . .	105
5.3.2.	Deposición reactiva de Ru sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 con H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	110
5.3.3.	Deposición reactiva de Ru sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 con etanol como agente reductor . . . . .	113
5.4.	Síntesis de nanopartículas de Ru sobre xerogeles de carbón . . . . .	117
5.4.1.	Deposición de Ru en xerogeles de carbón por impregnación . . . . .	118
5.4.2.	Deposición reactiva sobre xerogeles de carbón con H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	121

5.4.3.	Deposición reactiva sobre xerogeles de carbón con etanol como agente reductor . . . . .	122
5.5.	Síntesis de nanopartículas de Ru sobre láminas de óxido de grafeno reducido . . . . .	124
5.6.	Conclusiones . . . . .	126
<b>6.</b>	<b>SÍNTESIS DE LÁMINAS FINAS DE Ru SOBRE OBLEAS DE SILICIO Y SOPORTES DE COBRE UTILIZANDO CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO</b>	<b>135</b>
6.1.	Introducción . . . . .	135
6.2.	Reactor de paredes frías . . . . .	137
6.2.1.	Descripción del reactor . . . . .	137
6.2.2.	Procedimiento de operación . . . . .	138
6.3.	Síntesis de láminas de Ru sobre obleas de silicio en scCO <sub>2</sub> . . . . .	140
6.4.	Síntesis de láminas de Ru sobre soportes de cobre en scCO <sub>2</sub> . . . . .	144
6.5.	Conclusiones . . . . .	146
<b>7.</b>	<b>SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS Ni/SOPORTE EN CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO</b>	<b>151</b>
7.1.	Introducción . . . . .	151
7.2.	Síntesis de nanopartículas de Ni sobre soportes de SiO <sub>2</sub> – SBA-15 . . . . .	153
7.2.1.	Deposición de Ni sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 por impregnación . . . . .	154
7.2.2.	Deposición de Ni sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 por descomposición térmica <i>in situ</i> . . . . .	160
7.2.3.	Deposición reactiva de Ni sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 con H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	161
7.2.4.	Deposición reactiva de Ni sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 con etanol como agente reductor . . . . .	168
7.3.	Síntesis de nanopartículas de Ni sobre xerogeles de carbón . . . . .	173
7.3.1.	Deposición reactiva de Ni sobre xerogeles de carbón con H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	174
7.3.2.	Deposición reactiva de Ni sobre xerogeles de carbón utilizando etanol como agente reductor . . . . .	176
7.4.	Síntesis de nanopartículas de Ni sobre láminas de óxido de grafeno reducido	179
7.5.	Conclusiones . . . . .	180
<b>8.</b>	<b>SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS Pt/SOPORTE EN CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO</b>	<b>187</b>
8.1.	Introducción . . . . .	187
8.2.	Síntesis de nanopartículas de Pt sobre soportes de SiO <sub>2</sub> – SBA-15 . . . . .	191
8.2.1.	Deposición de Pt sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 por impregnación . . . . .	191

8.2.2.	Deposición reactiva de Pt sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 con H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	196
8.3.	Síntesis de nanopartículas de Pt sobre aerogeles de carbón . . . . .	201
8.3.1.	Deposición de Pt sobre aerogeles de carbón por impregnación . . . . .	202
8.3.2.	Deposición reactiva de Pt sobre aerogeles de carbón con H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	205
8.4.	Síntesis de nanopartículas de Pt sobre láminas de grafeno . . . . .	208
8.4.1.	Deposición de Pt sobre rGO por impregnación . . . . .	208
8.4.2.	Deposición reactiva de Pt sobre rGO con H <sub>2</sub> como agente reductor	209
8.5.	Conclusiones . . . . .	213
<b>9.</b>	<b>EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES METAL/SOPORTE FABRICADOS MEDIANTE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS</b>	<b>219</b>
9.1.	Introducción . . . . .	219
9.2.	Materiales y métodos . . . . .	222
9.3.	Actividad catalítica de los materiales Ru/Soporte . . . . .	224
9.4.	Actividad catalítica de los materiales Pt/Soporte . . . . .	230
9.5.	Conclusiones . . . . .	231
	<b>RESUMEN Y CONCLUSIONES</b>	<b>241</b>
<b>A.</b>	<b>Técnicas de caracterización</b>	<b>I</b>
A.1.	Difracción de Rayos X (XRD) . . . . .	
A.2.	Difracción de Rayos X de bajo ángulo (SAXS) . . . . .	
A.3.	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) . . . . .	
A.4.	Adsorción de N <sub>2</sub> a baja temperatura . . . . .	
A.5.	Análisis Termogravimétrico (TGA) . . . . .	
A.6.	Fluorescencia de Rayos . . . . .	
A.7.	ICP-OES . . . . .	
A.8.	Profilometría . . . . .	
A.9.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	
A.10.	XPS . . . . .	

# Índice de figuras

1.1.	Diagrama de fases del $\text{CO}_2$ . . . . .	4
1.2.	Diagrama de fases $PV$ para una sustancia pura en el que se muestra la curva de coexistencia líquido - vapor (línea discontinua) y distintas isothermas por encima y por debajo de la temperatura crítica (líneas continuas) . . . . .	5
1.3.	Variación de la densidad reducida de una sustancia pura con la presión reducida para diferentes isothermas . . . . .	6
1.4.	Comparación de la situación de una molécula de soluto en función de la densidad del medio . . . . .	6
1.5.	Diagrama de fases para el sistema $\text{CO}_2$ + pentano a 344 K . . . . .	10
1.6.	Diagrama de fases tridimensional $PTx$ de un sistema binario . . . . .	11
1.7.	Clasificación de los diagramas de fases según Scott y Van Konynenburg . . . . .	12
1.8.	Diagramas de fases binarios con presencia de una fase sólida según la clasificación de Scott y Van Konynenburg . . . . .	15
1.9.	Diagrama $PT$ de una mezcla binaria formada por un fluido supercrítico y una sustancia de baja volatilidad . . . . .	17
1.10.	Diagrama $PT$ de una mezcla binaria formada por un fluido supercrítico y un complejo metálico . . . . .	18
3.1.	Esquema general de la celda de observación de alta presión y volumen variable . . . . .	42
3.2.	Celda de observación de alta presión y volumen variable. Módulo 1: presurizador manual de presión . . . . .	42
3.3.	Celda de observación de alta presión y volumen variable. Módulo 2: celda de observación . . . . .	43
3.4.	Esquema del reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL (a) y fotografías de la vasija del reactor y vista completa del mismo (b y c, respectivamente) . . . . .	45
3.5.	Esquema del reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL con la nueva configuración. Detalle del soporte para colocar las muestras . . . . .	46
3.6.	Esquema del reactor de alta presión de 60 mL (a) y fotografía del montaje experimental (b) . . . . .	47

3.7. Celdas auxiliares de alta presión empleadas en los experimentos (a y b). Ejemplo de otro tipo de montaje de alta presión de los que disponemos en nuestro laboratorio (c) . . . . .	48
3.8. Bombas de pistón de alta presión ISCO 260D . . . . .	49
3.9. Esquema de las metodologías empleadas en las síntesis de nanopartículas metálicas sobre sustratos porosos . . . . .	50
3.10. Esquema de la síntesis de los soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15	53
3.11. Geometría de la celda hexagonal en una sílice mesoporosa tipo SBA-15	54
3.12. Difractograma de bajo ángulo del soporte de sílice mesoporosa tipo SBA-15	54
3.13. Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de un soporte de sílice mesoporosa tipo SBA-15 . . . . .	55
3.14. Imágenes TEM del soporte de sílice mesoporosa tipo SBA-15. En ama- rillo detalle de la geometría hexagonal de los canales . . . . .	56
3.15. Esquema de la síntesis de un xerogel de carbón mesoporoso . . . . .	57
3.16. Difractograma obtenido para un xerogel de carbón mesoporoso . . . . .	58
3.17. Imágenes TEM de un xerogel de carbón mesoporoso . . . . .	58
3.18. Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de un xerogel de carbón mesoporoso . . . . .	59
3.19. XRD de aerogel de carbón . . . . .	60
3.20. Isothermas de adsorción-desorción de un aerogel de carbón poroso . . . . .	60
3.21. Esquema de la síntesis de láminas de óxido de grafeno reducido a partir de grafito . . . . .	61
3.22. Análisis termogravimétrico de láminas de óxido de grafeno reducido . . . . .	62
3.23. Difractograma de un óxido de grafeno reducido . . . . .	63
3.24. Imágenes TEM de láminas de óxido de grafeno reducido . . . . .	63
4.1. Compuestos organometálicos de rutenio estudiados: bis(2,2,6,6-tetrametil- 3,5-heptanodionato)(1,5-ciclooctadieno) rutenio (II), [Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) . . . . .	69
4.2. Imágenes del interior de la celda de observación para el sistema Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) + CO <sub>2</sub> para una fracción molar de $4,89 \times 10^{-4}$ a 313,2 K y 13,7 MPa (a) y 313,2 K y 9,9 MPa (b) . . . . .	74
4.3. Solubilidad (en fracción molar) frente a la presión para el sistema Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) + CO <sub>2</sub> a 313,2, 323,2, 333,2, 343,2 y 353,2 K. Se presentan ade- más los valores bibliográficos disponibles a 333,2 K en el intervalo de fracciones molares y presiones estudiado . . . . .	76
4.4. Solubilidad en fracción molar ( $y_2$ ) de Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) en CO <sub>2</sub> supercrí- tico en función de la densidad del CO <sub>2</sub> puro a las temperaturas de 313,2, 323,2, 333,2, 343,3 y 353,3 K. Las líneas continuas representan el ajuste simultáneo al modelo de Chrastil según la ecuación 4.6 mientras que las discontinuas representan el ajuste independiente de la temperatura según la ecuación 4.7 . . . . .	78

4.5.	Solubilidad en fracción molar de $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ ( $y_2$ ) en $\text{CO}_2$ supercrítico en función de la densidad del $\text{CO}_2$ puro. Se representa la correlación de la solubilidad utilizando el modelo de Mendez-Santiago y Teja . . . .	82
4.6.	Solubilidad (en fracción molar) frente a la presión para el sistema $\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{CO}_2$ a 313,2, 323,2, 333,2, 343,2 y 353,2 K. Las líneas de tendencias se han indicado con trazo discontinuo . . . . .	83
4.7.	Solubilidad en fracción molar de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ( $y_2$ ) en $\text{CO}_2$ supercrítico en función de la densidad del $\text{CO}_2$ puro a las temperaturas de 313,2, 323,2, 333,2, 343,2 y 353,2 K. Las líneas continuas representan el ajuste simultáneo al modelo de Chrastil según la ecuación 4.6 mientras que las discontinuas representan el ajuste independiente al modelo de Chrastil según la ecuación 4.7. Los datos para la fracción molar de $1,91 \times 10^{-5}$ (en color verde) no se han tenido en cuenta a la hora de realizar los ajustes correspondientes . . . . .	85
4.8.	Ajuste de la solubilidad del sistema $\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{CO}_2$ al modelo de Mendez-Santiago y Teja . . . . .	86
4.9.	Imágenes del interior de la celda de observación para el sistema $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} / \text{Etanol} / \text{CO}_2$ para una fracción molar de Ru de $4,8 \times 10^{-5}$ y un contenido de etanol del 10 % en mol a diferentes condiciones de temperatura y presión: 308,2 K y 0,1 MPa (a), 308,2 K y 8,6 MPa (b) y 353,2 K y 20,0 MPa (c) . . . . .	87
5.1.	Análisis termogravimétrico de una sílice mesoporosa y un xerogel de carbón impregnados a 353,2 K y 13,5 MPa (a y b, repectivamente) y del precursor $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ libre (c) . . . . .	100
5.2.	Isoterma de adsorción de $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ sobre sílice mesoporosa tipo SBA-15 y xerogel de carbón a 353,2 K y 13,5 MPa . . . . .	102
5.3.	Isotermas de adsorción de $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ sobre diferentes soportes . .	103
5.4.	Análisis termogravimétrico de los soportes de $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ impregnados a 353,2 K y 19,3 MPa (a) y 353,2 K y 13,5 MPa (b) y del precursor $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ (c) . . . . .	106
5.5.	Difractogramas de las muestras obtenidas por impregnación de $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ a 353,2 K y 13,5 MPa (a) y 353,2 K y 19,3 MPa (b) . . . . .	107
5.6.	Imágenes TEM de las muestras obtenidas por impregnación de $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ a 353,2 K y 13,5 MPa (a y b) y 353,2 K y 19,3 MPa (c y d) . . . . .	108
5.7.	Isoterma de adsorción-desorción de una muestra obtenida por impregnación sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ . . . . .	110
5.8.	Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ empleando $\text{H}_2$ como agente reductor . . . . .	111

5.9. Imágenes TEM de la muestra obtenida por deposición reactiva sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 utilizando H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	112
5.10. Isotherma de adsorción-desorción de una muestra obtenida por deposición reactiva sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 con H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	112
5.11. Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 con etanol como agente reductor utilizando RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O como precursor en scCO <sub>2</sub> a diferentes temperaturas de descomposición y/o concentraciones de precursor: 423,2 K y alta concentración de precursor (muestra Ru-6) (a), 423,2 K y baja concentración (muestra Ru-4) (b) y 473,2 K y baja concentración de precursor (muestra Ru-5) (c) . .	114
5.12. Imágenes TEM de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 empleando etanol como agente reductor y utilizando RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O como precursor en scCO <sub>2</sub> a diferentes temperaturas y/o concentraciones de precursor: 423,2 K y alta concentración de precursor (muestra Ru-6) (a y b), 423,2 K y baja concentración (muestra Ru-4) (c y d) y 473,2 K y baja concentración de precursor (muestra Ru-5) (e y f)	115
5.13. Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 con etanol como agente reductor y utilizando RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O como precursor en scCO <sub>2</sub> a diferentes temperaturas y/o concentraciones de precursor: 423,2 K y alta concentración de precursor (muestra Ru-6), 423,2 K y baja concentración (muestra Ru-4) y 473,2 K y baja concentración de precursor (muestra Ru-6) . . . . .	116
5.14. Análisis termogravimétrico de los xerogeles de carbón mesoporosos impregnados a 353,2 K y 19,3 MPa (a) y 353,2 K y 13,5 MPa (b) y del precursor Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) (c) . . . . .	118
5.15. Difractogramas de las muestras obtenidas por impregnación de Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) sobre xerogeles de carbón a 353,2 K y 13,5 MPa (a) y 19,3 MPa (b)	119
5.16. Imágenes de TEM de las muestras obtenidas por impregnación de Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) sobre xerogeles de carbón a 353,2 K y 13,5 MPa (a y b) y 353,2 K y 19,3 MPa (c y d) . . . . .	120
5.17. Difractograma correspondiente a la muestra obtenida por deposición reactiva sobre xerogeles de carbón utilizando H <sub>2</sub> como agente reductor .	121
5.18. Imágenes de TEM de la muestra obtenida mediante deposición reactiva sobre xerogeles de carbón empleando H <sub>2</sub> como agente reductor a 353,2 K y 13,5 MPa y reducción a 423,2 K . . . . .	122
5.19. Difractograma correspondiente a la muestra obtenida por deposición reactiva sobre xerogeles de carbón con etanol como agente reductor y utilizando RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O como precursor . . . . .	123
5.20. Imágenes TEM de la muestra obtenida por deposición reactiva utilizando etanol como agente reductor y RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O como precursor . . . . .	124

5.21. Difractograma de la muestra de obtenida por deposición reactiva sobre láminas de óxido de grafeno con H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	125
5.22. Imágenes TEM de la muestra obtenida por deposición reactiva sobre láminas de óxido de grafeno reducido con H <sub>2</sub> como agente reductor . . .	126
6.1. Esquema del reactor de paredes frías (a). Vistas del reactor abierto (b) y cerrado (c) . . . . .	138
6.2. Montaje experimental del reactor de paredes frías . . . . .	139
6.3. Láminas de Ru sobre obleas de silicio obtenidas por deposición con RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O a diferentes condiciones de disolución del precursor en CO <sub>2</sub> /EtOH y reducción a 423,2 K: 318,2 K y 9,0 MPa (a), 318,2 K y 9,5 MPa (b), 318,2 K y 10,5 MPa (c) y 318,2 K y 11,0 MPa (d) . . . . .	141
6.4. XPS de una lámina fina de Ru sobre oblea de silicio obtenida con una etapa de disolución del precursor a 318,2 y 9,5 MPa y una etapa de reducción a 423,2 K . . . . .	142
6.5. Imágenes SEM de láminas finas de Ru sobre obleas de Si obtenidas para diferentes condiciones de disolución del precursor y temperatura de reducción: 313 K y 9,0 MPa y reducción a 393,3 K (a), 318,2 y 9,5 MPa y reducción a 393,2 K (b), 323,2 K y 10,5 MPa y reducción a 393,2 K (c), 318,2 y 9,5 MPa y reducción a 423,2 K (d), 323,2 K y 9,5 MPa y reducción a 453,2 K (e) y 323,2 K y 11,0 MPa y reducción a 453,2 K (f)	143
6.6. Láminas de Ru sobre soportes de cobre obtenidas por deposición con RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O a diferentes condiciones de disolución del precursor en CO <sub>2</sub> /EtOH y reducción a 423,2 K junto con un soporte de cobre limpio (a): 318,2 K y 9,0 MPa (b), 318,2 K y 9,5 MPa (c) y 318,2 K y 10,5 MPa (d)	145
6.7. Imágenes SEM de una lámina finas de Ru sobre soporte de cobre obtenidas a 318,2 y 9,5 MPa y reducción a 423,2 K . . . . .	146
7.1. Análisis termogravimétrico del precursor Ni(cp) <sub>2</sub> (a) y de la sílice mesoporosa impregnada con Ni(cp) <sub>2</sub> a 333,2 K y 11,0 MPa durante 24 horas (muestra Mi-2) (b) . . . . .	156
7.2. Difractograma de la muestra obtenida por impregnación de Ni(cp) <sub>2</sub> sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 a 333,2 K y 10,0 MPa durante 3 horas y posterior reducción en corriente de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> a 673,2 K . . . . .	157
7.3. Imágenes TEM de la muestra obtenida por impregnación de Ni(cp) <sub>2</sub> sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 a 333,2 K y 11,0 MPa durante 3 horas y posterior reducción en corriente de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> a 673,2 K . . . . .	157
7.4. Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K (a) y distribución de tamaño de poro (b) del soporte de sílice mesoporosa tipo SBA-15 y de la muestra obtenida por impregnación de Ni(cp) <sub>2</sub> sobre este soporte a 333,2 K y 11,0 MPa durante 3 horas y posterior reducción en corriente de <i>forming gas</i> a 673,2 K durante 5 horas . . . . .	158

7.5. Difractograma de las muestras obtenidas por impregnación con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ a 308,2 K y 8,5 MPa durante 3 horas y posterior reducción en corriente de $\text{H}_2/\text{N}_2$ a 673,2 K	159
7.6. Imágenes TEM de las muestras obtenidas por impregnación con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a y b) y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (c y d) sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ a 308,2 K y 8,5 MPa durante 3 horas y posterior reducción en corriente de $\text{H}_2/\text{N}_2$ a 673,2 K . . . . .	160
7.7. Difractograma de la muestra obtenida por impregnación de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ y posterior descomposición térmica <i>in situ</i> a 523,2 K . .	161
7.8. Imágenes TEM de la muestra obtenida por impregnación de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ y posterior descomposición térmica <i>in situ</i> a 523,2 K	162
7.9. Difractograma de las muestras obtenidas por deposición reactiva de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ empleando 0,025 moles de $\text{H}_2$ a 333,2 K y 10,0 MPa llevando a cabo la reducción a 473,2 K (a) y a 523,2 K (b) .	163
7.10. Imágenes TEM de las muestras obtenidas por deposición reactiva de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ empleando 0,025 moles de $\text{H}_2$ a 333,2 K y 10,0 MPa llevando a cabo la reducción a 473,2 K (a y b) y a 523,2 K (c y d) . . . . .	164
7.11. Difractograma de las muestras obtenidas por deposición reactiva de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ empleando 0,049 moles de $\text{H}_2$ a 333,2 K y 10,0 MPa llevando a cabo la reducción a 473,2 K (a) y a 523,2 K (b) .	165
7.12. Imágenes TEM de las muestras obtenidas por deposición reactiva de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ empleando 0,049 moles de $\text{H}_2$ a 333,2 K y 10,0 MPa llevando a cabo la reducción a 473,2 K (a y b) y a 523,2 K (c y d) . . . . .	166
7.13. Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ empleando 0,049 moles de $\text{H}_2$ a 333,2 K y 10,0 MPa llevando a cabo la reducción a 473,2 K (a) y tras el tratamiento en aire a 673,2 K durante 5 horas (b) . . . . .	167
7.14. Imágenes TEM de la muestra obtenida por deposición reactiva de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ empleando 0,049 moles de $\text{H}_2$ a 333,2 K y 10,0 MPa llevando a cabo la reducción a 473,2 K (a y b) y tras el tratamiento en aire a 673,2 K durante 5 horas (c y d) . . . . .	168
7.15. Isoterma de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ a 77 K (a) y distribución de tamaño de poro (b) del soporte de sílice mesoporosa tipo SBA-15, de la muestra obtenida por deposición reactiva de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre este soporte con $\text{H}_2$ como agente reductor a 333,2 K y 11,0 MPa durante 3 horas y posterior reducción a 473,2 K (Ni-8) y del tratamiento térmico en aire de esta muestra a 673,2 K . . . . .	169

7.16. Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ con etanol como agente reductor a 333,2 K y 10,0 MPa y posterior reducción a 473,2 K (a) y tratamiento térmico en aire a 673,2 K de esta misma muestra (b) . . . . .	170
7.17. Imágenes TEM de la muestra obtenida por deposición reactiva de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ con etanol como agente reductor a 333,2 K y 10,0 MPa y posterior reducción a 473,2 K (a y b) y posterior tratamiento térmico en aire a 673,2 K de esta misma muestra (c y d) . . . . .	171
7.18. Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ . . . . .	172
7.19. Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva con $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ . . . . .	173
7.20. Imágenes TEM de la muestras obtenidas por deposición reactiva con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (a y b) y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (c y d) sobre $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ . . . . .	174
7.21. Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre xerogeles de carbón con $\text{H}_2$ como agente reductor a 333,2 K y 10,0 MPa y posterior reducción a 473,2 K . . . . .	175
7.22. Imágenes TEM de la muestra obtenidas por deposición reactiva de $\text{Ni}(\text{cp})_2$ sobre xerogeles de carbón con $\text{H}_2$ como agente reductor a 333,2 K y 10,0 MPa . . . . .	176
7.23. Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre xerogeles de carbón utilizando etanol como agente reductor y $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursor. Las cantidades de etanol corresponden al 10 (a), 15 (b) y 20 % (c) . . . . .	177
7.24. Difractograma de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre xerogeles de carbón utilizando etanol como agente reductor y $\text{Ni}(\text{acac})_2$ como precursor. Las cantidades de etanol corresponden al 10 (a), 15 (b) y 20 % (c) . . . . .	177
7.25. Imágenes TEM de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre xerogeles de carbón de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a y b) y $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (c y d) con un 10 % en mol de etanol a 333,2 K y 10,0 MPa, y posterior reducción a 473,2 K . . . . .	178
7.26. Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva sobre láminas de óxido de grafeno reducido con $\text{H}_2$ como agente reductor . . . . .	180
7.27. Imágenes TEM de la muestra obtenida por deposición reactiva sobre láminas de óxido de grafeno reducido con $\text{H}_2$ como agente reductor . . . . .	181
8.1. Análisis termogravimétrico de los soportes de $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ impregnados a 333,2 K y 13,0 MPa durante 1 (a), 4 (b) y 24 horas (c) y del precursor $\text{PtMe}_2(\text{cod})$ (d) . . . . .	193

8.2.	Difractogramas de las muestras obtenidas por impregnación de PtMe <sub>2</sub> (cod) sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 a 333,2 K y 13,0 MPa durante periodos de tiempo de 1 (a), 4 (b) y 24 horas (c) . . . . .	194
8.3.	Imágenes TEM de las muestras obtenidas por impregnación de PtMe <sub>2</sub> (cod) sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 a 333,2 K y 13,0 MPa por periodos de tiempo de 1 (a y b), 4 (c y d) y 24 horas (e y f) . . . . .	195
8.4.	Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 con H <sub>2</sub> como agente reductor para temperaturas de reducción de 333,2 K (a) y 353,2 K (b) . . . . .	197
8.5.	Imágenes TEM de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 con H <sub>2</sub> como agente reductor con distintas condiciones de reducción y cargas de Pt: reducción durante 4 horas a 353,2 K con una carga de Pt del 10 % en masa (a), reducción durante 4 horas a 313,2 K con una carga de Pt del 10 % en masa (b y c), reducción durante 1 hora a 353,2 K con una carga de Pt del 10 % en masa (d) y reducción a 353,2 K durante 4 horas con una carga de Pt del 1,5 % en masa (e y f) . . . . .	198
8.6.	Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 utilizando H <sub>2</sub> como agente reductor con reducción a 353,2 K durante 1 (a) o 4 horas (b) . . . . .	199
8.7.	Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre SiO <sub>2</sub> – SBA-15 empleando H <sub>2</sub> como agente reductor con reducción a 353,2 K durante 4 horas y diferentes cargas de Pt: 1,5 % (a) y 10 % en masa (b) . . . . .	200
8.8.	Análisis termogravimétrico de la muestra obtenida por impregnación de PtMe <sub>2</sub> (cod) sobre aerogel de carbón a 333,2 K y 13,0 MPa durante 24 horas (a) y del precursor PtMe <sub>2</sub> (cod) (b) . . . . .	202
8.9.	Difractogramas de las muestras obtenidas por impregnación de PtMe <sub>2</sub> (cod) sobre aerogel de carbón a 333,2 K y 13,0 MPa durante 24 horas para diferentes cargas de Pt: 0,5 (a) y 10 % en masa (b) . . . . .	203
8.10.	Imágenes TEM de las muestras obtenidas por impregnación sobre aerogel de carbón a 333,2 K y 13,0 MPa durante 24 horas para diferentes cargas de Pt: 0,5 (a y b) y 10 % en masa (c y d) . . . . .	204
8.11.	Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre aerogel de carbón utilizando H <sub>2</sub> como agente reductor con reducción de 353,2 K y diferentes cargas de Pt: 1,5 (a) y 10 % en masa (b) . . . . .	205
8.12.	Imágenes TEM de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre aerogel de carbón empleando H <sub>2</sub> como agente reductor para cargas máximas de Pt de 1,5 (a y b) y 10 % en masa (c y d) . . . . .	206
8.13.	Difractogramas de las muestras obtenidas por impregnación de PtMe <sub>2</sub> (cod) sobre láminas de óxido de grafeno reducido a 333,2 K y 13,0 MPa durante periodos de tiempo entre 1 y 24 horas para diferentes cargas de Pt: 1,5 (a) y 10 % en masa (b) . . . . .	209

8.14. Imágenes TEM de las muestras obtenidas por impregnación de PtMe <sub>2</sub> (cod) sobre láminas de óxido de grafeno reducido a 333,2 K y 13,0 MPa durante 1 o 24 horas para diferentes cargas de Pt: 1,5 (a y b) y 10 % en masa (c y d) . . . . .	210
8.15. XRD de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre láminas de grafeno con H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	211
8.16. Imágenes TEM de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre láminas de grafeno con H <sub>2</sub> como agente reductor . . . . .	212
9.1. Camino de reacción para la hidrogenación de benceno . . . . .	221
9.2. Camino de reacción principal para la hidrogenación de limoneno . . . . .	221
9.3. Representación de la conversión frente a la selectividad para el catalizador Ru/SiO <sub>2</sub> obtenido por deposición reactiva en H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (en negro) y el catalizador comercial Ru/C (en rojo) . . . . .	227
9.4. Representación de la selectividad y el rendimiento frente a la conversión para el catalizador Ru/rGO (en rojo) y el catalizador Ru/C comercial (en negro) . . . . .	228
9.5. Histograma conversión, selectividad y rendimiento a <i>p</i> -menteno para Ru/rGO . . . . .	229
9.6. Histograma en el que se ha representado la conversión (azul), la selectividad (verde) y el rendimiento (rojo) a <i>p</i> -menteno para los catalizadores Pt/CA obtenido por impregnación, Pt/CA obtenido por deposición reactiva en H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> y Pt/rGO obtenido por deposición reactiva en H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> . . . . .	232



# Índice de tablas

1.1. Propiedades físicas de gases, líquidos y fluidos supercríticos. . . . .	4
1.2. Propiedades críticas para algunos de los compuestos más utilizados en tecnología supercrítica. . . . .	7
4.1. Solubilidad de Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) en CO <sub>2</sub> supercrítico en fracción molar ( $y_2$ ) o porcentaje en masa (%) en función de $P$ y $T$ . . . . .	74
4.2. Correlación de la solubilidad en fracción molar de Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod) en CO <sub>2</sub> supercrítico utilizando los modelos de Chrastil y de Mendez-Santiago y Teja. Para ambos modelos de Chrastil se ha utilizado la $\rho$ en kg·m <sup>-3</sup> . Para el modelo de Méndez-Santiago y Teja la $P$ está expresada en MPa y la $\rho$ en mol·cm <sup>-3</sup> . . . . .	78
4.3. Solubilidad de acetilacetato de rutenio (III), Ru(acac) <sub>3</sub> en CO <sub>2</sub> supercrítico en fracción molar ( $y_2$ ) o porcentaje en masa (%) en función de $P$ y $T$ . . . . .	79
4.4. Correlación de la solubilidad en fracción molar de Ru(acac) <sub>3</sub> en CO <sub>2</sub> supercrítico utilizando los modelos de Chrastil y de Mendez-Santiago y Teja. Para ambos modelos de Chrastil se ha utilizado la $\rho$ en kg·m <sup>-3</sup> . Para el modelo de Méndez-Santiago y Teja la $P$ está expresada en MPa y la $\rho$ en mol·cm <sup>-3</sup> . . . . .	83
4.5. Temperaturas de descomposición para el sistema RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O/Etanol/CO <sub>2</sub> para diferentes fracciones molares de Ru y varias concentraciones de etanol	88
5.1. Experimentos de deposición de nanopartículas de Ru sobre soportes de SiO <sub>2</sub> – SBA-15 empleando scCO <sub>2</sub> . . . . .	104
5.2. Propiedades texturales de los materiales Ru/SiO <sub>2</sub> – SBA-15 obtenidos por deposición con scCO <sub>2</sub> mediante diversas metodologías. . . . .	105
5.3. Resumen de los experimentos de deposición de nanopartículas de Ru sobre xerogeles de carbón empleando scCO <sub>2</sub> . . . . .	118
6.1. Experimentos de deposición de láminas finas de Ru sobre obleas de silicio en scCO <sub>2</sub> . . . . .	141
6.2. Experimentos de deposición de láminas finas de Ru sobre soportes de cobre en scCO <sub>2</sub> . . . . .	145

7.1.	Experimentos de deposición de nanopartículas de Ni sobre soportes de SiO <sub>2</sub> – SBA-15 empleando scCO <sub>2</sub> . . . . .	154
7.2.	Experimentos de deposición de nanopartículas de Ni sobre xerogeles de carbón empleando scCO <sub>2</sub> . . . . .	175
8.1.	Resumen de los trabajos presentes en la bibliografía sobre deposición de nanoestructuras de Pt sobre diferentes soportes . . . . .	188
8.2.	Experimentos de deposición de nanopartículas de Pt sobre soportes de SiO <sub>2</sub> – SBA-15 empleando scCO <sub>2</sub> . . . . .	192
8.3.	Experimentos de deposición de nanopartículas de Pt sobre aerogeles de carbón empleando scCO <sub>2</sub> . . . . .	202
8.4.	Experimentos de deposición de nanopartículas de Pt sobre láminas de óxido de grafeno reducido empleando scCO <sub>2</sub> . . . . .	208
9.1.	Experimentos de hidrogenación de benceno utilizando los materiales compuestos Ru/Soporte. . . . .	225
9.2.	Experimentos de hidrogenación de limoneno con los materiales compuestos Ru/Soporte . . . . .	226
9.3.	Experimentos de reciclabilidad del catalizador Ru/rGO en la hidrogenación de limoneno . . . . .	228
9.4.	Reproducibilidad . . . . .	230
9.5.	Experimentos de hidrogenación de limoneno con los materiales compuestos Pt/Soporte . . . . .	231

# Lista de abreviaturas

acac	acetilacetato
ATG	Análisis termogravimétrico
CVD	Chemical Vapor Deposition
cp	ciclopentadieno
cod	ciclooctadieno
DELOS	Depressurization of an Expanded Liquid Organic Solution
DSR	Desviación estándar relativa
EDX	Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy
EtOH	Etanol
hfac	hexafluoroacetilacetato
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
LCEP	Punto crítico final inferior, <i>Lower Critical End Point</i>
LL	Línea crítica líquido-líquido
LLV	Línea de equilibrio líquido-líquido-vapor
LV	Línea crítica líquido-vapor
FSC	Fluido Supercrítico
GO	Graphene Oxide
Me	metil, metilo
Mecp	metilciclopentadieno
NLDFT	Non-Local Density Functional Theory
PEO-PPO-PEO	Poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno-co-óxido de etileno)
PGSS	Particles from a Gas-Saturated Solution
RESOLV	Rapid Expansion of a Supercritical Solution into a Liquid Solution
RESS	Rapid Expansion of a Saturated Solution
rGO	Reduced Graphene Oxide
SAS	Supercritical Anti-solvent
SAXS	Difracción de Rayos X de ángulo bajo, <i>Small-Angle X-Ray Scattering</i>
scCO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> supercrítico
SCFD	Supercritical Fluid Deposition
SEM	Microscopia electrónica de barrido, <i>Scanning Electron Microscope</i>

SLV	Línea de equilibrio sólido-líquido-vapor
TEOS	Tetraetilortosilicato
TEM	Microscopia electrónica de transmisión, <i>Transmission Electron Microscope</i>
tmhd	tetrametilheptanodionato
UCEP	Punto crítico final superior, <i>Upper Critical End Point</i>
XPS	Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X, <i>X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i>
XRD	Difracción de Rayos X, <i>X-Ray Diffraction</i>



# INTRODUCCIÓN

En esta tesis doctoral se propone la utilización de CO<sub>2</sub> supercrítico como medio de reacción en la fabricación de materiales compuestos metal/soporte. Como veremos a continuación, el uso de tecnologías que emplean fluidos supercríticos propicia el desarrollo de procesos más respetuosos con el medio ambiente, reduciendo los gastos energéticos y económicos de los mismos y eliminando en gran parte la problemática de la generación y gestión de residuos. El conocimiento de las variables de operación que rigen los diferentes procesos en los que está implicado un fluido supercrítico es fundamental para la optimización del mismo.

El CO<sub>2</sub> supercrítico es un disolvente de baja toxicidad cuyos parámetros críticos son accesibles, por lo que se minimiza el gasto energético, y con unas excelentes propiedades de transporte que, como veremos más adelante, son esenciales a la hora de fabricar materiales en este medio.

En el Capítulo 1 se exponen de forma general los fundamentos de los fluidos supercríticos y sus aplicaciones más relevantes, centrándonos en aquellas relacionadas con la fabricación de materiales. Se describen brevemente los diagramas de fases de alta presión en los que el CO<sub>2</sub> es uno de los componentes, prestando especial atención a aquellos en los que hay interferencia de una fase sólida como puede ser la presencia de un compuesto organometálico, uno de los principales objetos de estudio de este trabajo.

En el Capítulo 2 se plantean los objetivos propuestos durante la realización de esta tesis doctoral.

En el Capítulo 3 se describe el equipamiento de alta presión que se han utilizado para la realización de los experimentos de síntesis de materiales compuestos metal/soporte en fluidos supercríticos, así como las metodologías empleadas. En este capítulo también se caracterizan los soportes empleados en esta tesis y sobre los cuales se han fabricado las diferentes nanoestructuras que se detallan a lo largo de este trabajo.

En el Capítulo 4 se describe en detalle el procedimiento para la determinación de la solubilidad de dos compuestos organometálicos de Ru, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)(1,5-ciclooctadieno) rutenio (II), [Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod)] y acetilacetato de rutenio (III), [Ru(acac)<sub>3</sub>], en CO<sub>2</sub> supercrítico haciendo uso de una celda de visión de alta presión y volumen variable. También se detallan los modelos semi-empíricos de

correlación utilizados para ajustar los datos obtenidos para ambos compuestos.

En este mismo capítulo se ha estudiado el comportamiento de un compuesto inorgánico, cloruro de rutenio,  $[\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ , en un sistema formado por un líquido expandido (en este caso etanol) en  $\text{CO}_2$ . También se ha estudiado su estabilidad térmica con el fin de utilizar este compuesto como precursor de Ru en experimentos de síntesis de materiales con fluidos supercríticos.

En el Capítulo 5 se detalla la síntesis de materiales compuestos Ru/Soporte mediante deposición con  $\text{CO}_2$  supercrítico utilizando  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  y  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursores y empleando soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, xerogeles de carbón mesoporoso y láminas de óxido de grafeno reducido. Como etapa previa a la síntesis de materiales, se ha estudiado el proceso de adsorción de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  sobre soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15 y xerogeles de carbón mesoporoso.

En el Capítulo 6, se expone el trabajo realizado durante un estancia breve en la Universidad de Massachusetts-Amherst (USA) bajo la supervisión del profesor James J. Watkins. Este trabajo consistió en la fabricación de laminas finas de Ru sobre obleas de silicio y láminas de cobre mediante la deposición reactiva de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor y con etanol como cosolvente y agente reductor.

En el Capítulo 7 se ha explorado la posibilidad de fabricar materiales compuestos Ni/Soporte mediante deposición con  $\text{CO}_2$  supercrítico empleando  $\text{Ni}(\text{cp})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  como precursores organometálicos y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursores inorgánicos sobre soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, xerogeles de carbón mesoporoso y láminas de óxido de grafeno reducido.

En el Capítulo 8 se detalla la síntesis de materiales compuestos Pt/Soporte mediante deposición con  $\text{CO}_2$  supercrítico utilizando  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  como precursor y empleando soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, un aerogel de carbón y láminas de óxido de grafeno reducido.

En el Capítulo 9 se evalúa la actividad catalítica de los materiales Ru/Soporte y Pt/Soporte fabricados en los Capítulos 5 y 9, respectivamente. Estos materiales se han probado como catalizadores heterogéneos en reacciones de hidrogenación selectiva de compuestos sencillo como benceno o limoneno.

La memoria concluye con un resumen de los resultados más relevantes de este trabajo y las conclusiones de este estudio.

Finalmente, el Apéndice A contiene una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de los materiales fabricados en este trabajo.

# Capítulo 1

## FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

### 1.1. Propiedades y aplicaciones de los fluidos supercríticos

Se denomina *fluido supercrítico* (FSC) a una sustancia pura o una mezcla de sustancias que se encuentra por encima de su temperatura y presión críticas,  $T_c$  y  $P_c$ . La figura 1.1 muestra el diagrama de fases del  $\text{CO}_2$ .<sup>1</sup> La curva de equilibrio líquido-vapor termina en el *punto crítico*, C, en el que ambas fases se hacen indistinguibles y el  $\text{CO}_2$  se convierte en un fluido supercrítico.

La figura 1.2 muestra la proyección presión - volumen ( $PV$ ) del diagrama de fases para una sustancia pura junto con una serie de isothermas. A temperaturas inferiores a  $T_c$ , las isothermas presentan tres tramos bien diferenciados: uno para la zona de volúmenes grandes correspondiente a la fase gaseosa, un tramo horizontal que atraviesa la curva de coexistencia y que corresponde al equilibrio líquido-vapor, y un tercer tramo de mayor pendiente en la zona del líquido, en la que se requiere grandes aumentos de presión para reducir el volumen del sistema. Cuando nos encontramos en la  $T_c$ , desaparece el tramo horizontal de la isoterma; las fase gas y la fase líquida se hacen indistinguibles y aparece un punto de inflexión con pendiente cero en el punto crítico, C. En las proximidades de este punto, pequeños cambios de temperatura y presión provocan enormes cambios en el volumen, siendo este hecho uno de los factores de mayor importancia en muchas de las aplicaciones de los fluidos supercríticos. Cuando nos encontramos a temperaturas superiores a  $T_c$  y por encima de la  $P_c$  nos referimos ya a fluidos supercríticos.

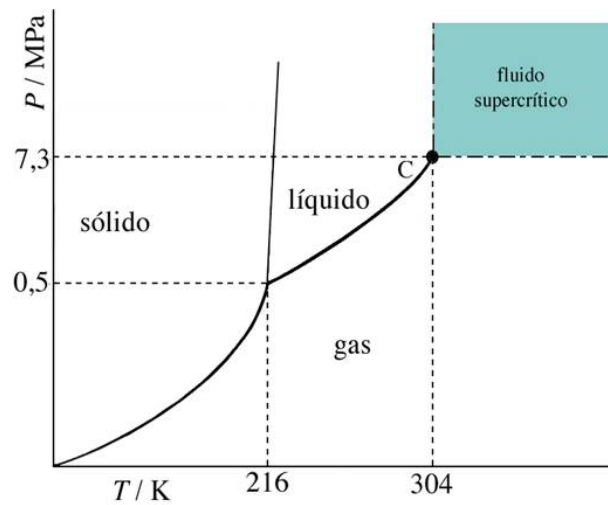


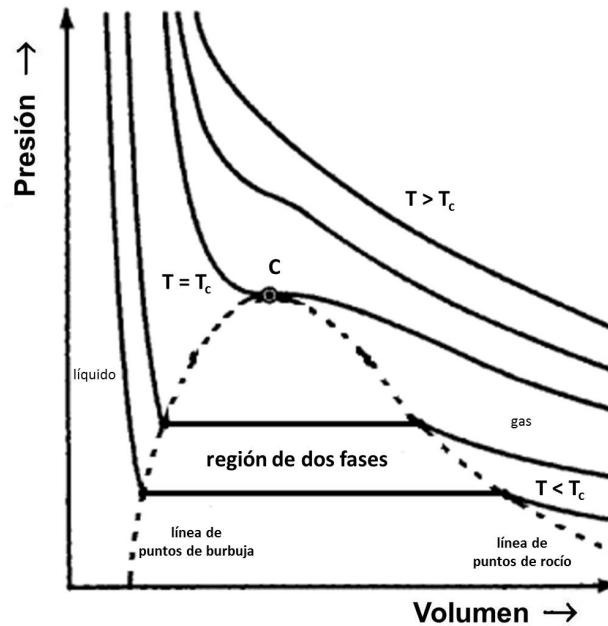
Figura 1.1. Diagrama de fases del CO<sub>2</sub>

La característica más importante de los fluidos supercríticos es que presentan propiedades intermedias entre las de un líquido y las de un gas. Sus propiedades de transporte son similares a las de los gases — baja viscosidad, alta difusividad y tensión superficial muy baja — mientras que su poder de solvatación es próximo al de los disolventes líquidos convencionales.<sup>2</sup> Como los fluidos supercríticos son altamente compresibles, sus densidades y poderes de solvatación pueden ser fácilmente modificables haciéndolos similares o bien a líquidos o bien a gases dependiendo de la aplicación. Una comparativa de algunas propiedades físicas características de gases, fluidos supercríticos y líquidos se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades físicas de gases, líquidos y fluidos supercríticos.—

Propiedad física	Gas	FSC	Líquido
Densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$(0,6 - 2,0) \times 10^{-3}$	0,2 - 0,9	0,6 - 1,6
Coef. difusión ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	0,1 - 0,4	$(0,2 - 0,7) \times 10^{-3}$	$(0,2 - 2,0) \times 10^{-5}$
Viscosidad ( $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )	$(1 - 3) \times 10^{-2}$	$(1 - 9) \times 10^{-2}$	0,2 - 3,0

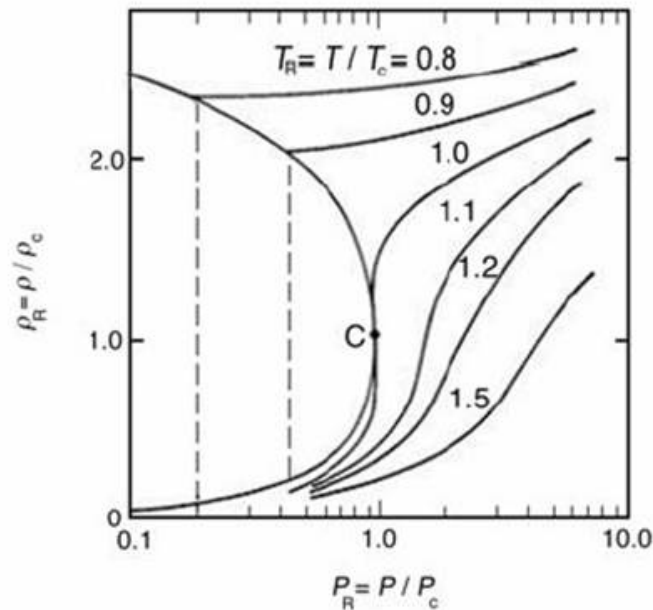
Como se puede apreciar en la tabla, la densidad, coeficiente de difusión y viscosidad de los fluidos supercríticos adoptan valores intermedios entre los de los gases y los líquidos. Las densidades son parecidas a las de los líquidos mientras que sus coeficientes de difusión son mucho más grandes que los de estos. Por otra parte, las viscosidades son similares a las de los gases. Debido a esta combinación de propiedades, los fluidos supercríticos pueden ser usados como disolventes con mejores propiedades de transporte en los mismos procesos que los disolventes líquidos convencionales. Además, las bajas tensiones superficiales que presentan les permiten a ellos y a los solutos disueltos penetrar e impregnar fácilmente sólidos porosos y otras estructuras con geometría compleja.<sup>3</sup>



**Figura 1.2.** Diagrama de fases  $PV$  para una sustancia pura en el que se muestra la curva de coexistencia líquido-vapor (línea discontinua) y distintas isothermas por encima y por debajo de la temperatura crítica (líneas continuas).—

La propiedad más característica de un fluido supercrítico es la densidad, que puede ser similar a la de un gas (hablamos de fluidos supercríticos de baja densidad, zona de volúmenes grandes en la figura 1.2) o a la de un líquido (hablamos entonces de fluidos supercríticos de alta densidad, zona de volúmenes bajos en la figura 1.2).<sup>4</sup> Esta densidad es muy sensible a pequeños cambios de temperatura y presión en el sistema por lo que el comportamiento del fluido supercrítico puede ser fácilmente modificado desde el de un líquido a alta presión al de un gas a baja presión. Este fenómeno se ilustra en la figura 1.3. En ella se representa la variación de la densidad reducida ( $\rho_R = \rho / \rho_C$ ) de un fluido supercrítico con la presión reducida ( $P_R = P / P_C$ ) para diferentes isothermas. A temperaturas reducidas ( $T_R = T / T_C$ ) inferiores a la unidad las pendientes de las isothermas en la zona del líquido son pequeñas, lo que significa que por debajo de la temperatura crítica la densidad cambia poco cuando se modifica la presión. Para temperaturas reducidas no muy alejadas del punto crítico y superiores a la unidad ( $T > T_C$ ) la pendiente de la isoterma se hace muy grande, lo que significa que la densidad puede variar mucho con pequeños cambios de presión. Como la capacidad de solvatación de una sustancia está relacionada con su densidad, los fluidos supercríticos son «disolventes a la carta» pudiendo aumentar o disminuir esta capacidad a conveniencia y permitiendo disoluciones o precipitaciones selectivas de solutos.

En la figura 1.4 se compara la situación de una molécula de soluto en un fluido supercrítico a una temperatura dada con la que tendría en un gas o en un líquido. Se



**Figura 1.3.** Variación de la densidad reducida de una sustancia pura con la presión reducida para diferentes isotermas.

puede observar mediante técnicas espectroscópicas un aumento de la densidad local en las inmediaciones de las moléculas de soluto en el fluido supercrítico.<sup>5, 6,</sup>



**Figura 1.4.** Comparación de la situación de una molécula de soluto en función de la densidad del medio.

Las sustancias más utilizadas como fluidos supercríticos se muestran en la tabla 1.2 junto con sus coordenadas críticas (temperatura, presión y densidad).<sup>7</sup> Se aprecia en todos los casos como la presión crítica es mayor que la presión atmosférica, mientras que la temperatura crítica puede adoptar valores cercanos a la temperatura ambiente como en el caso del  $\text{CO}_2$  o el  $\text{N}_2\text{O}$  o valores mucho más altos como en el caso del  $\text{H}_2\text{O}$ .

El criterio de elección del fluido supercrítico depende del tipo de aplicación que se quiera llevar a cabo. Las propiedades de la sustancia, la toxicidad y, sobre todo, sus parámetros críticos son los factores determinantes a la hora de elegir un determinado compuesto como fluido supercrítico.

**Tabla 1.2.** Propiedades críticas para algunos de los compuestos más utilizados en tecnología supercrítica.

	$T_c / \text{K}$	$P_c / \text{MPa}$	$\rho_c / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
<b>CO<sub>2</sub></b>	304,1	7,4	0,468
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	305,4	4,9	0,203
<b>N<sub>2</sub>O</b>	309,6	7,2	0,454
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	369,7	4,3	0,220
<b>NH<sub>3</sub></b>	405,4	11,3	0,235
<b>C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	469,7	3,4	0,237
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	512,5	8,1	0,272
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	513,9	6,4	0,276
<b>C<sub>10</sub>H<sub>22</sub></b>	617,6	2,2	0,236
<b>H<sub>2</sub>O</b>	647,1	22,1	0,317

De entre todos los fluidos supercríticos, el más utilizado tanto a nivel de investigación como a escala industrial es el CO<sub>2</sub> supercrítico (scCO<sub>2</sub>). Fue el primero que se implantó en la industria para sustituir a los disolventes orgánicos convencionales más tóxicos que se manejaban en esos momentos sobre todo en el sector alimentario. Sus parámetros críticos son muy accesibles ( $T_c = 304,1 \text{ K}$ ,  $P_c = 7,4 \text{ MPa}$ ), es inocuo, barato e incombustible, lo que le hace ser un disolvente no muy agresivo desde el punto de vista ambiental. El dióxido de carbono supercrítico permite llevar a cabo procesos y reacciones químicas a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y presiones moderadas lo que previene la descomposición de compuestos termolábiles, los cuales son especialmente importantes en la industria alimentaria y farmacéutica. Desde el punto de vista energético la posibilidad de trabajar en estas condiciones posibilita el abaratamiento de costes del proceso global. Tras su uso, el CO<sub>2</sub> puede ser fácilmente eliminado dado que es un gas a temperatura y presión atmosférica o puede ser reciclado.<sup>8, 9</sup>

El CO<sub>2</sub> supercrítico, al igual que otros muchos fluidos supercríticos apolares, no suele disolver bien solutos polares. Para mejorar la solubilidad de estas sustancias se suele hacer uso de cosolventes.<sup>2</sup> Un cosolvente o modificador es una sustancia que añadida en baja proporción al fluido supercrítico mejora sus propiedades como disolvente. Los cosolventes habituales son compuestos comunes, polares y de bajo coste económico, como el metanol, el etanol o incluso el agua.

Otro de los fluidos más utilizados es el agua supercrítica (scH<sub>2</sub>O). El agua es el disolvente más abundante en la Naturaleza, además de ser barato e inocuo. A pesar de sus elevadas temperatura y presión críticas ( $T_c = 647,1 \text{ K}$ ,  $P_c = 22,1 \text{ MPa}$ ) las propiedades especiales del agua supercrítica han dado lugar a numerosas aplicaciones. Fundamentalmente se utiliza en las inmediaciones de su punto crítico tanto como disolvente como medio de reacción debido a que en esas condiciones su constante dieléctrica

es muy baja y es capaz de disolver compuestos orgánicos.<sup>9</sup>

Esta interesante combinación de propiedades que presentan los fluidos supercríticos hace que sus aplicaciones sean muy numerosas y variadas. Tradicionalmente los fluidos supercríticos se han utilizado en procesos de separación, fraccionamiento, purificación y cromatografía.<sup>2</sup> Esta tecnología está en continuo crecimiento y desarrollo y sus aplicaciones se han extendido a múltiples sectores científicos y tecnológicos como en el caso del procesado de materiales en metalización,<sup>3</sup> deposición de recubrimientos<sup>10, 11</sup>, o micronización de partículas,<sup>12</sup> en polímeros<sup>13</sup>, o como medio de reacción.<sup>14, 15</sup>

Una de las aplicaciones más populares, probablemente, sea la extracción supercrítica (*Supercritical Fluid Extraction*, SFE).<sup>2, 8, 9</sup> El proceso de extracción supercrítica consiste en poner en contacto el fluido supercrítico con la matriz sólida o líquida que contiene la sustancia a extraer en un extractor de alta presión. El fluido supercrítico atraviesa el lecho donde se ha colocado el material de partida extrayendo o separando el componente de interés. La baja tensión superficial del fluido supercrítico le confiere una alta penetrabilidad en todo tipo de sólidos permitiendo una mejor transferencia de materia en comparación con procesos de extracción tradicionales. El extracto se separa muy fácilmente del disolvente por simple disminución de la presión, en una o en varias etapas a distintas presiones, o por variación de la temperatura. El extracto es recogido libre de disolvente y el fluido supercrítico liberado se puede comprimir y recircular de nuevo hacia el sistema. La posibilidad de recircular el disolvente confiere a este tipo de procesos una serie de ventajas medioambientales y económicas respecto a otros procesos de separación y extracción con disolventes orgánicos tradicionales.

En concreto para el CO<sub>2</sub> supercrítico, la extracción supercrítica es el proceso más investigado y mejor establecido a escala industrial. Una de sus principales ventajas es ser un gas en condiciones ambientales y no dejar residuos en las sustancias extraídas. Sus aplicaciones en la industria alimentaria son patentes en numerosos ejemplos que se encuentran en la bibliografía: refinado de triglicéridos y ácidos grasos, extracción de especias y aceites esenciales, producción de antioxidantes y alimentos con bajos contenidos de colesterol y grasas, separación selectiva de la nicotina del tabaco o extracción de la cafeína del té o el café.<sup>16-18</sup> Además las tecnologías de extracción supercrítica están atrayendo una creciente atención de las industrias farmacéutica y neutracéutica.

Estos procesos de extracción también se pueden aplicar con finalidades analíticas como en la cromatografía supercrítica (*Supercritical Fluid Chromatography*, SFC). La cromatografía supercrítica es una modalidad híbrida entre la cromatografía de gases y la cromatografía de líquidos que combina características de ambas. Este tipo de cromatografía es importante ya que permite la separación y análisis de compuestos no volátiles y termolábiles que no pueden ser separados por cromatografía de gases y aquellos compuestos que poseen grupos funcionales que no son detectables por técnicas espectroscópicas o electroquímicas empleadas en la cromatografía de líquidos. La capacidad que tienen los fluidos supercríticos de variar su poder disolvente con pequeños

cambios en la presión hace que éstos se puedan aplicar en fraccionamiento de mezclas con una amplia distribución de masas moleculares, como polímeros o mezclas de hidrocarburos. La selectividad de un soluto en el fluido supercrítico puede ser muy alta a determinados valores de presión y temperatura por lo que se consigue un control muy fino de la separación en este tipo de procesos.

Los fluidos supercríticos también pueden actuar como medio de reacción.<sup>4</sup> Las variaciones de presión no sólo afectan a sus propiedades como disolventes sino también a la cinética y la selectividad de la reacción. La facilidad de la posterior separación del producto con sólo disminuir la presión es otra ventaja añadida. En el ámbito de la catálisis, el uso de los fluido supercríticos facilita la recuperación del catalizador si éste es homogéneo y favorece el transporte en la interfase si es heterogéneo.

El tratamiento de materiales también es un campo de aplicación muy importante de los fluidos supercríticos.<sup>19, 20</sup> Se han desarrollado diversas técnicas orientadas a la obtención de nanopartículas con control morfológico. Si el sólido es soluble en el fluido supercrítico éste puede actuar como medio de nucleación produciéndose una precipitación de micropartículas por despresurización súbita. Si el sólido no es soluble, el fluido puede actuar como antidisolvente para precipitarlo a partir de una disolución líquida en la que sí es soluble.

Otra serie de aplicaciones relativas al tratamiento de materiales en fluidos supercríticos son aquellas que aprovechan las propiedades de estos fluidos para manipular las propiedades de sustancias poliméricas como en la impregnación de polímeros amorfos con diferentes solutos, formación de espumas sólidas o relleno de materiales y fibras.

Finalmente, los fluidos supercríticos se han utilizado para depositar metales y óxidos metálicos sobre una amplia gama de sustratos, tanto orgánicos como inorgánicos.<sup>20</sup> Esta técnica conocida como deposición en fluidos supercríticos (*Supercritical Fluid Deposition*, SCFD), ha experimentado un gran auge en los últimos años y presenta unas perspectivas muy prometedoras para la obtención de materiales nanoestructurados compuestos metal-soporte.

Más adelante repasaremos en profundidad las diferentes aplicaciones de los fluidos supercríticos, y en concreto del CO<sub>2</sub> supercrítico, para la síntesis y fabricación de materiales nanoestructurados.

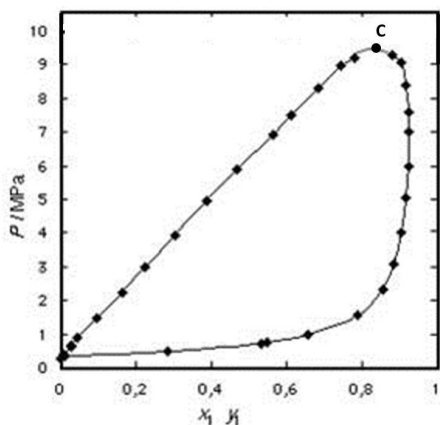
## 1.2. Diagramas de fases de sistemas formados por fluidos supercríticos

En todas las aplicaciones mencionadas anteriormente el equilibrio de fases de las mezclas supercríticas dicta la viabilidad tanto técnica como económica de los procesos.

El estudio del equilibrio de fases de sistemas en los que está implicado un fluido supercrítico es complejo y requiere de su determinación de forma experimental. El equilibrio de fases proporciona información fundamental sobre la capacidad del fluido para disolver la sustancia deseada, la composición de las fases y la selectividad del disolvente. Además, el conocimiento de la solubilidad permite seleccionar las mejores condiciones de presión y temperatura de los distintos experimentos. En la bibliografía existen numerosos estudios que tienen por objeto conocer la solubilidad de sólidos y mezclas de sólidos en fluidos supercríticos.<sup>21, 22,</sup>

En el caso de la fabricación de materiales compuestos metal/suporte, aplicación en la que nos centraremos en esta tesis, el estudio del diagrama de fases de mezclas binarias formadas por un complejo organometálico y  $\text{scCO}_2$  es esencial. De este estudio termodinámico se obtienen los datos de solubilidad de dichos compuestos metálicos y la necesidad o no del uso de un cosolvente lo que complicaría el estudio del equilibrio de fases aunque puede resultar imprescindible. En el Capítulo 4 de esta tesis se ha llevado a cabo el estudio de la solubilidad de determinados complejos organometálicos en  $\text{scCO}_2$ .

Por otro lado, en procesos de síntesis de materiales compuestos metal/suporte utilizando fluidos supercríticos el estudio de las isothermas de adsorción del precursor metálico sobre el soporte en presencia de un fluido supercrítico es imprescindible para controlar la cantidad de metal adsorbido sobre el soporte. La concentración del precursor metálico en la fase fluida viene dada por la isoterma de adsorción y está directamente relacionada con la solubilidad del precursor metálico en dicho fluido. En el Capítulo 5 de esta tesis se han estudiado las curvas de adsorción de ciertos compuestos organometálicos sobre diversos soportes.



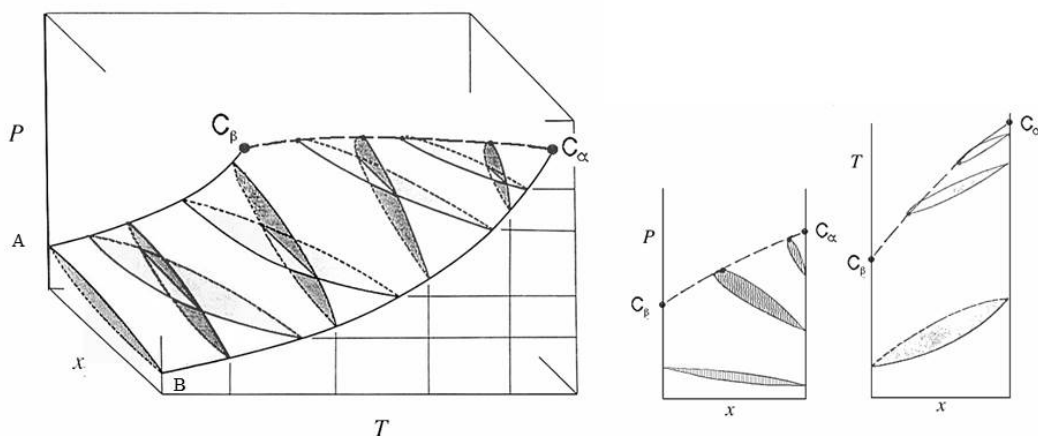
**Figura 1.5.** Diagrama de fases para el sistema  $\text{CO}_2$  + pentano a 344 K.<sup>23</sup>

Otro ejemplo de aplicación con fluidos supercríticos en el que aparecen sistemas de este tipo es la extracción de metales en disolución acuosa o matrices sólidas contaminadas por formación de complejos metálicos haciendo pasar una disolución de un agente quelante en  $\text{scCO}_2$  sobre la matriz a extraer. Conocer la cantidad máxima de metal que se va a extraer utilizando el fluido supercrítico es fundamental ya que, desde el punto de vista ambiental, es parte imprescindible en la descontaminación de efluentes. La cantidad máxima de metal extraído depende de la canti-

dad de fluido supercrítico y agente quelante que se emplee en la extracción y de la temperatura y de la presión a la que se puede realizar el proceso, en definitiva depende de la solubilidad del compuesto metálico en el fluido a una temperatura y una presión determinada.<sup>16</sup>

Al igual que los fluidos supercríticos puros, sus mezclas presentan propiedades intermedias entre los líquidos y los gases. Las mezclas se suelen comenzar a estudiar como mezclas binarias, para pasar a las mezclas ternarias y mezclas multicomponente, tratando de apoyarse en el conocimiento de las mezclas de un orden inferior.<sup>24</sup> En un mezcla multicomponente además de las variables  $P$ ,  $T$  y  $V$  se ha de estudiar la variable composición,  $x$ .

Los diagramas de fases  $Px$  o  $Tx$  de una mezcla binaria en regiones lejanas al punto crítico de cada uno de los componentes son fácilmente interpretables. Sin embargo, cuando nos acercamos al punto crítico de alguno de los componentes, aparecen diagramas como el de la figura 1.5, que muestra el comportamiento de la mezcla  $\text{CO}_2$  + pentano a 344 K.<sup>23</sup> Cada pareja de puntos a la misma presión (y temperatura, al ser un diagrama isoterma) representa los posibles estados de equilibrio líquido-vapor. Se observan parejas de puntos de equilibrio hasta presiones alrededor de los 9,5 MPa, momento en el cual ambas curvas confluyen en el punto crítico (señalado como C en la figura), el máximo de la curva representada en este diagrama  $Px$ . Es decir, sólo una determinada composición de la mezcla tiene su punto crítico a 344 K y a la presión que indique su diagrama. Para conocer la posición del punto crítico de otras composiciones de la mezcla es necesario contruir el diagrama a otras temperaturas. El conjunto de puntos críticos de las mezclas de composición variable define el locus crítico de las mezclas  $\text{CO}_2$  + pentano.

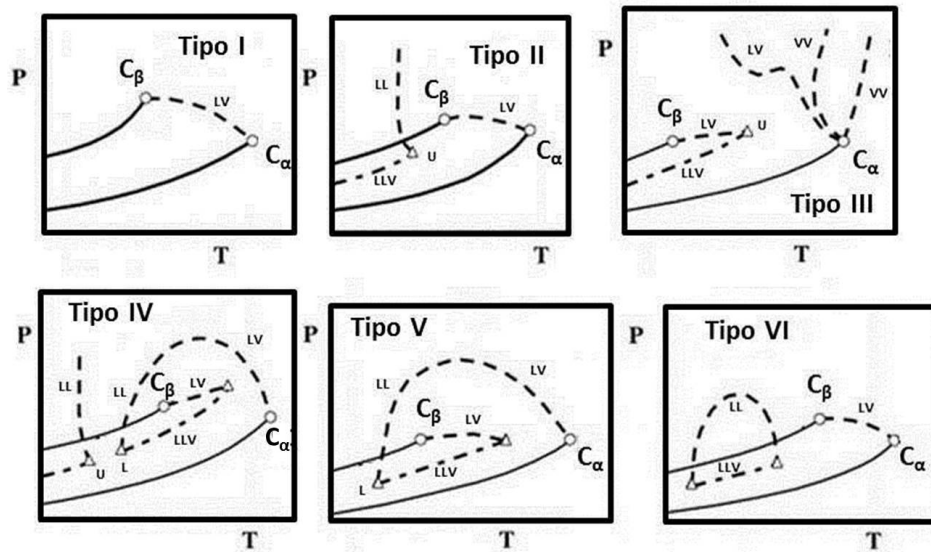


**Figura 1.6.** Izquierda:—diagrama de fases tridimensional—( $PTx$ )—de un sistema binario—cuyos componentes son completamente miscibles entre sí.— Derecha:—proyecciones— $Px$  y— $Tx$ .—

Para estudiar el comportamiento de mezclas binarias en la región crítica es necesario

recurrir a representaciones tridimensionales presión - temperatura - composición ( $PTx$ ) porque la presión, la temperatura y la composición son las variables que afectan a la existencia, estabilidad y comportamiento de las fases. La figura 1.6 presenta el diagrama tridimensional más sencillo posible para una mezcla binaria, por ejemplo el caso del sistema  $\text{CO}_2 + \text{pentano}$ .<sup>23</sup> El punto  $C_\beta$  representa el punto crítico del  $\text{CO}_2$  mientras que el punto  $C_\alpha$  representa el del pentano. La línea discontinua entre  $C_\beta$  y  $C_\alpha$  es el locus crítico del sistema. Las curvas continuas A- $C_\beta$  y B- $C_\alpha$  son las curvas de presión de vapor del  $\text{CO}_2$  y del pentano, respectivamente. Las dos superficies que representan la fase líquida y la fase vapor saturadas están delimitadas por las curvas A- $C_\beta$ , B- $C_\alpha$  y  $C_\beta$ - $C_\alpha$ . Se muestran también las secciones de varios planos de corte (isotermos e isobaros) con estas dos superficies. Estas secciones generan los respectivos diagramas  $Px$  y  $Tx$ , respectivamente, que se muestran también en la figura 1.6.

Scott y Van Konynenburg clasificaron los diagramas de fases de sistemas binarios en seis tipos de acuerdo con sus proyecciones  $PT$  del diagrama tridimensional.<sup>25, 26</sup> En la figura 1.7 se muestra un esquema de esta clasificación.



**Figura 1.7.** Clasificación de los diagramas de fases según Scott y Van Konynenburg.

Cuando el diagrama de la figura 1.6 se proyecta sobre el plano  $PT$  se obtienen el diagrama de tipo I de la figura 1.7, que tan sólo muestra las líneas de presión de vapor de los componentes puros y el locus crítico. El diagrama de tipo I se caracteriza por tener un locus crítico continuo que conecta los dos puntos críticos de los componentes puros,  $C_\alpha$  y  $C_\beta$ , y presenta miscibilidad total en la fase líquida.

En otros sistemas, cuando ocurren limitaciones en la solubilidad de los componentes, el diagrama muestra la posible existencia de equilibrio entre tres fases, línea líquido -

líquido – vapor (LLV) en el diagrama tipo II de la figura 1.7. En este caso el punto U representa la temperatura consoluta superior del equilibrio líquido – líquido (LL), que en este caso sería un punto crítico final superior, más comúnmente denominado UCEP, en su acrónimo en inglés (*Upper Critical End Point*). A presiones superiores, la fase de vapor condensa y el equilibrio líquido - líquido se representa por la línea discontinua LL del mismo diagrama.

Si la miscibilidad parcial persiste a temperaturas próximas a la temperatura crítica de un componente, puede suceder el fenómeno que se muestra en el diagrama tipo III de la figura 1.7. En este caso la línea crítica tiene dos tramos. El tramo que se origina en el punto crítico del componente menos volátil ( $C_\alpha$ ) crece hasta muy altas presiones pasando por máximos o mínimos de presión y/o temperatura. Cuando la temperatura de esta línea crítica es superior a la temperatura crítica del componente  $\alpha$  se habla de línea crítica vapor – vapor (VV). El otro tramo del locus crítico se encuentra a temperaturas más bajas, yendo desde el punto crítico del componente más volátil ( $C_\beta$ ) hasta punto crítico final superior (U), que intercepta en la línea de equilibrio de tres fases (LLV).

En los diagrama tipos IV y V, la línea crítica líquido - vapor (LV) comienza en  $C_\alpha$  y termina en punto crítico final inferior (L), LCEP en su acrónimo en inglés (*Lower Critical End Point*). El punto L intercepta con la línea de equilibrio de tres fases (LLV). La línea LLV termina en punto crítico final superior (U) y se une al punto crítico del otro componente a través de una línea crítica LV. En el diagrama tipo IV aparece un equilibrio LL a temperaturas bajas como el observado en los diagramas de tipo II.

Finalmente, existen mezclas binarias que muestran el comportamiento de fases tipo VI de la figura 1.7. El diagrama tipo VI presenta una línea crítica continua como en los diagramas tipo I y II pero con una línea de equilibrio LLV a más bajas temperaturas y con un punto crítico final superior (U), y otro inferior (L).

Normalmente, las mezclas binarias de sustancias muy similares presentan diagramas de tipo I, mientras que cuando los compuestos son muy diferentes su comportamiento va haciéndose más complicado (diagramas de tipo II, III, etc.).<sup>27</sup> Se ha observado, por ejemplo, que para la serie  $\text{CO}_2$  + alcano, la forma de los diagramas de fases sigue una cierta progresión. Los sistemas  $\text{CO}_2$  + metano a  $\text{CO}_2$  + pentano pertenecen al tipo I; a partir de aquí, los diagramas evolucionan a tipo II ( $\text{CO}_2$  + octano a undecano), hasta el  $\text{CO}_2$  + hexadecano que es de tipo III, pasando por el  $\text{CO}_2$  + tridecano al que le corresponde el intermedio de tipo IV.<sup>24</sup>

La descripción del equilibrio a alta presión no se limita a fases fluidas. Cuando el componente menos volátil de un sistema binario tiene su punto triple a temperaturas lo suficientemente altas, puede haber en el diagrama crítico presencia de fases sólidas. En estos casos, los diagramas  $PT$  presentan líneas de equilibrio de tres fases y podemos tener fases líquidas o gaseosas en equilibrio con el sólido. Para sistemas con interferencia

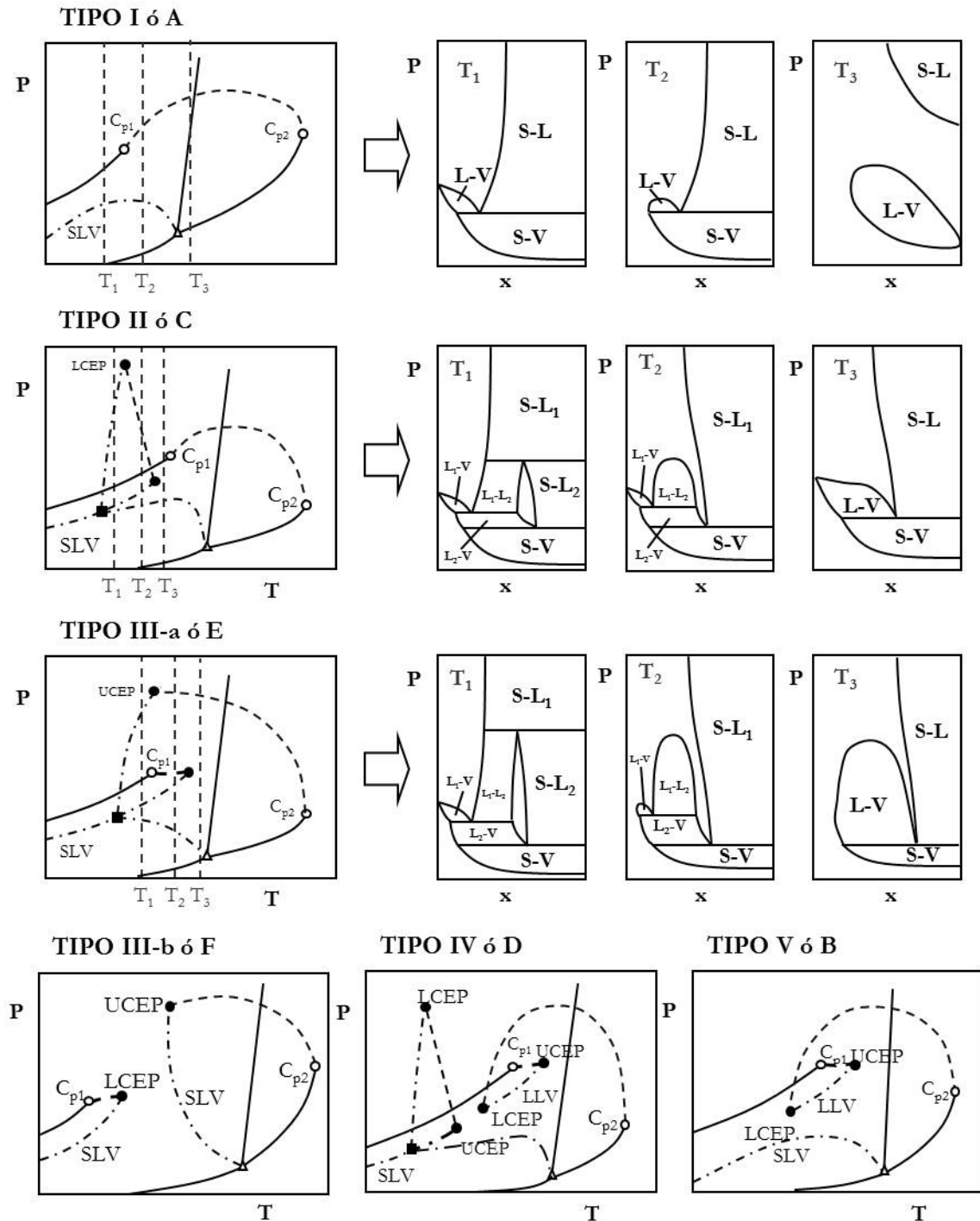
con la fase sólida también se plantean progresiones similares a las de los sistemas fluidos.<sup>28</sup>

En la figura 1.8 se representan los diagramas de fases con interferencia de una fase sólida según la clasificación de Scott y Van Konynenburg. El caso más sencillo que nos encontramos corresponde con el tipo I de esta clasificación en el que solamente va a haber interferencia de la fase sólida para temperaturas inferiores a la del punto triple del sólido, para las que se tiene una línea de equilibrio sólido - líquido - vapor (SLV) que termina en dicho punto triple. En este caso, la región de equilibrio líquido - vapor no está presente en todo el intervalo de concentraciones, sino que para composiciones ricas en el componente menos volátil sólo es posible equilibrio sólido - vapor o sólido - líquido. Para temperaturas superiores al punto triple, el equilibrio sólido - vapor se separa del líquido - vapor y el sistema se comporta de manera similar al de tipo I sin interferencia de una fase sólida.

Los diagramas de tipo II o C presentan cuatro líneas de equilibrio de tres fases que confluyen en un punto cuádruple. Con un aumento de temperatura surge una región de una sola fase líquida,  $L_2$ , en el interior de la zona de equilibrio sólido - vapor, denominada “ventana líquida”. A partir de ese momento, tres líneas de equilibrio de tres fases evolucionan por separado.  $SL_2V$  y  $SL_1L_2$  marcan el intervalo de presión de la ventana líquida. La segunda termina en un punto crítico final, así como la  $L_1L_2V$  y ambos puntos están unidos por una línea crítica LL. Para el intervalo de temperaturas entre los dos puntos críticos finales el diagrama  $Px$  recuerda a uno de tipo II en ausencia de sólido y al igual que éste, la línea crítica LL termina en un punto crítico final en el que dos fases líquidas coalescen en presencia de una tercera. Para temperaturas superiores, el sistema se comporta igual que en el caso anterior.

Los diagramas de tipo III pueden tener diferente forma en función de la posición del punto triple del componente menos volátil y de si las líneas de equilibrio triple SLV se cruzan (tipo III-a) o si no lo hacen (tipo III-b), aunque según la clasificación propuesta por Luks *et al.*<sup>29</sup> son tipos diferentes (E o F respectivamente). El diagrama de tipo III-a, al igual que ocurría con el tipo II, presenta una zona de “ventana líquida” delimitada por dos líneas de equilibrio de tres fases. La diferencia está en que la línea crítica LV desaparece a temperaturas inferiores a la LL, al igual que ocurría en los diagramas sin interferencia de sólido. Si el punto triple del sólido se encuentra lo suficientemente alejado del punto crítico del vapor, entonces aparecen dos líneas de equilibrio SLV a alta y a baja temperatura. Siguiendo la analogía, el diagrama de tipo V con interferencia de sólidos (o tipo B) es igual al de Scott y van Konynenburg pero con la línea SLV a temperaturas inferiores al punto triple del sólido.

Igualmente, el diagrama de fases de tipo IV o D es una combinación del V y del II. A bajas temperaturas se comporta como el II pero a altas temperaturas la región de equilibrio entre fases fluidas presenta un equilibrio líquido - líquido y una línea LLV como se ha descrito previamente.



**Figura 1.8.** Diagramas de fases binarios con presencia de una fase sólida según la clasificación de Scott y Van Konynenburg. Para los tipos A, C y E se muestran además los diagramas tridimensionales  $P-x$  a distintas temperaturas.

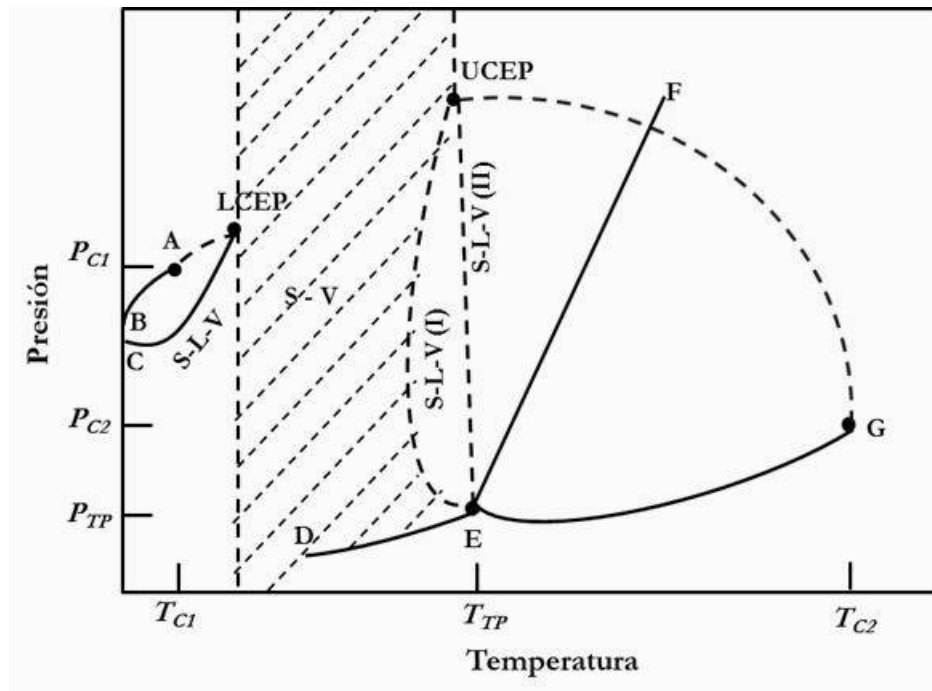
Tanto los diagramas de los fluidos que se representan en la figura 1.7 como los diagramas con interferencia de fase sólida en la figura 1.8 son aplicables a sistemas de dos componentes. Sin embargo, en la mayoría de los casos de síntesis y tratamiento de materiales con FSC no nos encontramos con sistemas binarios si no que existen más de dos componentes en juego: el FSC que actúa como medio de reacción, la matriz o soporte que puede ser mas o menos insoluble en el FSC, el precursor que puede ser más o menos soluble y en el caso en que su solubilidad en el FSC sea pequeña se necesitará un cosolvente o modificador, lo cual supone la concurrencia de tres, cuatro o más componentes. Para estos sistemas no es posible representar el diagrama de fases en dos o tres dimensiones, por lo que en estos casos de sistemas multicomponentes, se seleccionan los componentes mayoritarios y se aplican los diagramas de fases de estos sistemas estudiándose las desviaciones de dicho comportamiento.

### 1.3. Diagrama de fases de sistemas formados por un complejo metálico y un fluido supercrítico

A lo largo de esta tesis nos centraremos en el estudio de sistemas formados por un complejo metálico y un fluido supercrítico, por lo que este tipo de diagrama de fases con interferencia de una fase sólida serán los que se analizarán en mayor profundidad. En las mezclas de complejos metálicos y fluidos supercríticos, el complejo metálico generalmente posee una volatilidad más baja que el fluido supercrítico. Además el complejo metálico es muy diferente en masa molecular, tamaño y polaridad con respecto al FSC, así pues, se puede considerar que el equilibrio de fases de un sistema complejo metálico–fluido supercrítico es similar al de un sistema binario formado por un compuesto orgánico de baja volatilidad y un fluido supercrítico.

En la figura 1.9 se ha representado el diagrama de fases  $PT$  para una mezcla de un soluto de baja volatilidad en un disolvente. Según la clasificación de diagramas de fases con interferencia de una fase sólida de Scott y Van Konynenburg descrita anteriormente, este sistema correspondería a un diagrama de tipo III-b o F.

En este tipo de mezclas, la temperatura del punto triple ( $T_{TP}$ ) del componente con menor volatilidad es mucho mayor que la temperatura crítica del disolvente. Las curvas BA y EG son las curvas de presión de vapor de los componentes puros. Las curvas terminan en A y G los cuales son los puntos críticos de los componentes puros. El segmento EF corresponde con la curva del punto de fusión del sólido y la curva DE corresponde con la curva de sublimación del componente de menor volatilidad. Normalmente, al aumentar la presión aumenta el punto de fusión de la sustancia como se muestra en la figura 1.9 en la línea EF. Sin embargo, cuando se aumenta la presión del sólido en presencia de otro componente como puede ser en  $scCO_2$ , el punto de fusión disminuye al aumentar la solubilidad del segundo componente en la fase líquida. Este

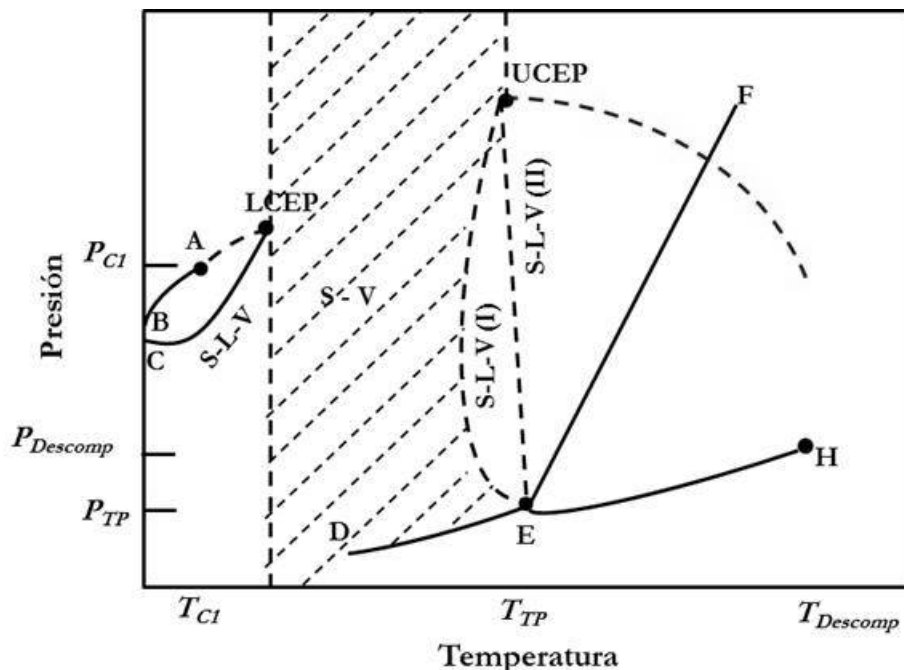


**Figura 1.9.** Diagrama- $PT$  de una mezcla binaria formada por un fluido supercrítico y una sustancia de baja volatilidad.-

fenómeno es conocido como disminución del punto de fusión.

La curva sólido – líquido – vapor (S-L-V) puede adoptar dos formas distintas designadas como S-L-V (I) y S-L-V (II) dependiendo de la naturaleza del sistema binario. En la curva S-L-V (I) disminuye el punto de fusión hasta una cierta presión por encima de la cual el punto de fusión aumenta de nuevo. En la curva S-L-V (II) el punto de fusión disminuye ligeramente siempre al aumentar la presión. Para una mezcla binaria se observan dos líneas sólido-líquido-vapor, una de ellas empieza en el punto de fusión normal del componente menos volátil. La curva crítica de la mezcla es interceptada por la línea S-L-V en dos puntos LCEP y UCEP. Para estas mezclas, el punto LCEP esta generalmente muy cercano al punto crítico del componente puro de mayor volatilidad. La región a la derecha del punto LCEP y a la izquierda de la línea S-L-V en cuyo final se encuentra el punto UCEP es la región de coexistencia del sólido-vapor (zona rayada en la figura 1.9). En esta región, cercana a los puntos UCEP y LCEP, pequeños cambios en la temperatura y presión provocan un aumento considerable en la solubilidad del componente menos volátil en el FSC. La solubilidad del soluto es mayor en la región alrededor del punto UCEP que en la región cercana al punto LCEP.

En la figura 1.10 se muestra el diagrama de fases  $PT$  para el caso de un sistema binario formado por un complejo metálico y un fluido supercrítico. A diferencia de los compuestos orgánicos poco volátiles los complejos metálicos suelen ser inestables a



**Figura 1.10.** Diagrama  $P$ - $T$  de una mezcla binaria formada por un fluido supercrítico y un complejo metálico.

elevadas temperaturas y descomponen antes de alcanzar el punto crítico. En el diagrama  $P$ - $T$  representado en la figura 1.10, el punto  $H$  corresponde a la temperatura y la presión de descomposición del compuesto metálico que se alcanza antes de llegar a su punto crítico. La línea que empieza en el  $UCEP$  y que debería acabar en el punto crítico de la sustancia pura menos volátil queda interrumpida por la descomposición de dicha sustancia.<sup>30</sup>

En la bibliografía existen pocos datos experimentales de medidas de líneas  $S-L-V$  para complejos metálicos en presencia de fluidos supercríticos. Garrido *et al.*<sup>31</sup> han medido la línea  $S-L-V$  para el sistema binario formado por un compuesto organometálico de platino, dimetil(1,5-ciclooctadeceno)platino (II),  $PtMe_2(cod)$ , y  $CO_2$ . En este estudio, los datos de presión y temperatura para el complejo de  $Pt$  indican que el punto de fusión de éste disminuye cuando aumenta la presión desde 378 K y 0,1 MPa a 360 K y 25,6 MPa. Este comportamiento es típico de este tipo de sistemas en los cuales hay grandes diferencias entre sus componentes tanto en el tamaño como en la estructura molecular y en las interacciones que se producen entre ellos. A partir de la medida de la curva  $S-L-V$  y el estudio de la solubilidad de este precursor metálico de  $Pt$ , se obtienen las condiciones óptimas para llevar a cabo la deposición de  $Pt$  en un soporte de alúmina y usar estos materiales como catalizadores en la oxidación del monóxido de carbono.

## 1.4. Fabricación de materiales nanoestructurados en fluidos supercríticos

Los materiales nanoestructurados han estado recibiendo recientemente mucha atención por sus múltiples aplicaciones debidas a sus superiores propiedades principalmente asociadas a sus elevadas relaciones superficie-volumen. Los métodos convencionales de síntesis de materiales nanoestructurados presentan diversos inconvenientes como la dificultad en algunos casos para controlar la nanoestructura y su morfología en algunos casos, un excesivo uso de disolventes, un elevado consumo energético y costosas etapas de purificación.

Los fluidos supercríticos, y especialmente el CO<sub>2</sub> supercrítico, son un medio muy atractivo para la síntesis de materiales nanoestructurados. Como se ha descrito en los apartados anteriores, las propiedades de los fluidos supercríticos tales como la densidad, la viscosidad, la difusividad o el poder de solvatación ofrecen la posibilidad de ser modificadas y manipuladas con pequeños cambios de presión y temperatura. Estas propiedades tienen especial relevancia en procesos de fabricación de materiales en fluidos supercríticos y permiten controlar las etapas de nucleación y crecimiento de los cristales que formarán nanopartículas, nanohilos, fibras y/o películas finas.

La síntesis de materiales nanoestructurados en scCO<sub>2</sub> se puede clasificar en función de si existe transformación física o química en el proceso.

### 1.4.1. Fabricación de materiales en scCO<sub>2</sub> mediante transformación física

Los procesos físicos que incluyen el uso de CO<sub>2</sub> supercrítico se pueden clasificar de acuerdo con el papel que juega el CO<sub>2</sub> en el mismo: actuando como disolvente en procesos de extracción, impregnación o en procesos de expansión rápida de disoluciones saturadas (*Rapid Expansion of a Supercritical Solution*, RESS), anti-disolvente en precipitación por efecto antidisolvente del CO<sub>2</sub> (*Supercritical Anti-Solvent*, SAS) y ablación láser, y como soluto en formación de partículas a partir de disoluciones saturadas de gas (*Particles from a Gas-Saturated Solution*, PGSS) y formación de espumas.

Varios parámetros de operación como la temperatura y la presión inicial, la temperatura y la presión de despresurización o la velocidad de despresurización afectan en mayor o menor medida al tamaño final de la partícula, la distribución de tamaños o la morfología del material nanoestructurado.<sup>32</sup>

Uno de los métodos más sencillos para fabricar materiales compuestos en el cual el fluido supercrítico actúa como disolvente es el proceso de adsorción o impregnación. En este tipo de procesos las sustancias solubles en scCO<sub>2</sub> pueden ser impregnadas o

adsorbidas sobre materiales sólidos como maderas, cuero, fibras textiles, polímeros o aerogeles. Estas sustancias adsorbidas pueden ser pigmentos, medicamentos, monómeros o fungicidas.<sup>33</sup> Este proceso implica una etapa de disolución del soluto en el fluido supercrítico y a continuación una etapa de adsorción y/o impregnación del compuesto disuelto sobre el material sólido. Esta etapa de impregnación está gobernada por un equilibrio termodinámico. Para sustratos inorgánicos porosos o carbonáceos este equilibrio viene definido por la isoterma de adsorción para el soluto entre el sustrato y la fase supercrítica a la temperatura y presión del sistema. Para los polímeros, por otro lado, el equilibrio se define en función de la isoterma de sorción para el soluto entre el polímero y la fase supercrítica.

En concreto, la adsorción de complejos metálicos sobre superficies en presencia de fluidos supercríticos ocurre en una gran variedad de aplicaciones en las que los complejos metálicos y los fluidos supercríticos están involucrados. Por ejemplo, la técnica de deposición con fluidos supercríticos para la formación de láminas metálicas o nanopartículas sobre soportes (que veremos más adelante) implica la adsorción del complejo metálico sobre este tipo de soportes. El complejo metálico es entonces convertido a su forma metálica para producir las láminas metálicas o las nanopartículas soportadas. También en extracción de metales de diversas matrices, los agentes quelantes disueltos en la fase supercrítica se adsorben y reaccionan con los iones presentes en el sustrato formando complejos metálicos, que posteriormente se desorberán, resultando en la eliminación de los metales de la superficie. En la separación de complejos metálicos mediante cromatografía con fluidos supercríticos, los tiempos de retención de los distintos complejos metálicos dependen del equilibrio de adsorción del complejo metálico entre la fase supercrítica y la fase estacionaria.<sup>34</sup>

En los últimos 20 años se ha investigado mucho sobre el proceso de impregnación de pigmentos en polímeros.<sup>35, 36</sup> La impregnación de pigmentos en polímeros utilizando  $\text{scCO}_2$  permite eliminar alguno de los problemas medioambientales asociados a la industria textil tradicional donde las fibras poliméricas eran tratadas con disoluciones acuosas tóxicas de pigmentos que contenían surfactantes que debían ser tratados adecuadamente tras su uso.

Otro de los campos más importantes donde la impregnación en  $\text{CO}_2$  supercrítico se ha desarrollado con mucho interés ha sido en la industria farmacéutica. Varios autores han centrado sus esfuerzos en impregnar diversos medicamentos en aerogeles utilizando  $\text{scCO}_2$ ,<sup>37, 38</sup> dado que un gran número de compuestos antiinflamatorios, anticancerígenos y retrovirales son solubles en este fluido.<sup>39, 40</sup> Se han empleado otros sustratos además de aerogeles incluyendo poliésteres biodegradables<sup>41</sup> y un gran número de derivados del quitosano.<sup>42</sup> La impregnación en  $\text{scCO}_2$  presenta grandes ventajas a la hora de cargar medicamentos en portadores dado que el  $\text{CO}_2$  no deja ningún residuo en el medio tratado, ya que se elimina completamente durante la despresurización, contrariamente a los disolventes orgánicos convencionales.

Para todas estas aplicaciones, el conocimiento tanto de la cinética como de la termodinámica del proceso de adsorción son fundamentales para diseñar y desarrollar procesos a gran escala.

La técnica RESS es una de las tecnologías de alta presión más estudiada para la síntesis de nanopartículas en la que el CO<sub>2</sub> supercrítico se comporta como disolvente. El proceso está formado por dos etapas básicas: en una primera el material sólido se disuelve en el scCO<sub>2</sub> y a continuación la disolución es rápidamente expandida a una presión menor dando lugar a la formación de partículas finas del material sólido como precipitados.<sup>43-46,</sup>

El proceso de precipitación está impulsado por la supersaturación de la disolución. La rápida liberación del CO<sub>2</sub> como una fase gaseosa permite una rápida y uniforme supersaturación de la disolución, dado que la rápida expansión provoca una disminución significativa de la densidad y del poder de solvatación del CO<sub>2</sub>. Además, junto con la rápida expansión, se alcanza un alto grado de superenfriamiento debido al efecto Joule-Thompson, que permite iniciar la cristalización del soluto.<sup>43,</sup>

La morfología y cristalinidad de las partículas obtenidas depende de la naturaleza química del compuesto precipitado y de las condiciones del proceso: temperatura, presión, caída de presión durante la expansión, tiempo de residencia, solubilidad del compuesto en scCO<sub>2</sub>, disminución de la densidad del scCO<sub>2</sub>, etc. Una despresurización muy rápida debería asegurar la obtención de partículas de escala micro y nanométrica.<sup>32, 47,</sup> El potencial de esta técnica para la síntesis de nanopartículas es muy interesante pero posee importantes inconvenientes ya que es difícil controlar el tamaño de las partículas precipitadas y la posibilidad de agregación de las partículas en la cámara de precipitación debido a las cargas superficiales es bastante frecuente. Otras desventajas que presenta esta técnica son las altas relaciones gas/soluto que se emplean debido a las bajas solubilidades de muchos solutos, las altas presiones necesarias de CO<sub>2</sub> o las dificultades en la separación de partículas muy finas en grandes volúmenes de gas expandido, así como el requerimiento de equipamiento de alta presión para grandes volúmenes.

Debido a esto se desarrolló una interesante técnica alternativa, RESOLV (*Rapid Expansion of a Supercritical Solution into a Liquid Solvent*), en la cual el problema de la agregación se soluciona añadiendo agentes estabilizantes o surfactantes en la fase líquida.<sup>45, 46,</sup> Siguiendo esta metodología el crecimiento de las partículas se suprime y las nanopartículas se producen eficientemente. Sin embargo, el uso de un disolvente líquido dificulta la recuperación de las partículas libres de disolvente.

Determinadas aplicaciones de la extracción con scCO<sub>2</sub> pueden ser consideradas como técnicas de fabricación de materiales o al menos constituyen etapas fundamentales en la fabricación de esos materiales. Estas etapas consisten fundamentalmente en procesos de eliminación de disolventes y secado en la síntesis de sistemas micro-

electromecánicos (MEMS) evitando daños estructurales en los dispositivos,<sup>48-50</sup>, regeneración de catalizadores y adsorbentes,<sup>51, 52</sup>, eliminación de disolventes, monómeros sin reaccionar, catalizadores o subproductos de reacción en la síntesis de polímeros<sup>53, 54</sup>, o en la síntesis de MOFs (*metal-organic frameworks*, en sus siglas en inglés).<sup>55-57</sup>,

Otra importante aplicación de la extracción con  $\text{scCO}_2$  es la generación de estructuras porosas mediante la extracción supercrítica de inductores de poros de matrices sólidas. En este proceso, los compuestos inductores de poros se mezclan con el material de partida y acaban confinados en el interior de la matriz sólida, de modo que la extracción con  $\text{scCO}_2$  de estos compuestos resulta en una estructura porosa que puede ser controlada con las condiciones de extracción o con el tamaño de los inductores de poros.<sup>58, 59</sup>,

Una de las principales y más importante aplicación de la extracción con  $\text{CO}_2$  supercrítico es el secado de aerogeles orgánicos e inorgánicos. Desde principios de los años 80, el  $\text{scCO}_2$  se ha utilizado en la síntesis sol-gel para eliminar los disolventes orgánicos de los geles.<sup>16, 60</sup> Con el secado supercrítico no se daña la estructura porosa del gel como ocurre en el secado convencional, debido a las fuerzas capilares líquido-vapor que existen en la interfase y que provocan el colapso y el agrietamiento de la estructura pudiendo dar lugar a un material no poroso.

Los principales métodos que existen para la fabricación de materiales en  $\text{scCO}_2$  cuando éste actúa como anti-disolvente son las técnicas PGSS y SAS. Los métodos anti-disolvente se benefician de la habilidad de  $\text{CO}_2$  para disolver líquidos orgánicos, lo que provoca la precipitación del soluto inicialmente disuelto en el líquido orgánico. El soluto, en este caso, no debe ser soluble en el fluido supercrítico.

En el proceso PGSS, el  $\text{CO}_2$  se añade a una disolución de una sustancia en un disolvente o un suspensión de dicha sustancia. Al aumentar la presión, la concentración de  $\text{CO}_2$  aumenta, obteniéndose una disolución saturada de gas. Esta disolución saturada de gas es rápidamente expandida a una presión menor (generalmente presión atmosférica) a través de un inyector. Esta rápida despresurización provoca la liberación del  $\text{CO}_2$ , proceso que requiere una cierta cantidad de calor que se extrae de la propia disolución. De la misma forma que en el proceso RESS, se alcanza un cierto nivel de superenfriamiento debido al efecto Joule-Thompson, por lo que la temperatura de la disolución disminuye por debajo de la temperatura de cristalización, y como consecuencia se dispara la atomización y la precipitación de la sustancia de interés, provocando la generación de partículas.<sup>46, 61</sup> El proceso PGSS presenta una serie de ventajas sobre los procesos convencionales como la obtención de partículas con distribuciones más estrechas de tamaños, productos libres de disolventes y mejoras de las propiedades deseadas. Además el proceso PGSS reduce el elevado gasto de  $\text{CO}_2$  con respecto a la técnica RESS y elimina la necesidad de solubilizar en  $\text{CO}_2$  el material a micronizar. La técnica PGSS permite controlar mejor la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas modificando los parámetros que influyen en el proceso, como la

temperatura, la presión o la composición de la mezcla.<sup>62</sup>

La técnica SAS se basa en la capacidad del CO<sub>2</sub> de disolverse en líquidos orgánicos, lo que provoca la precipitación del soluto inicialmente disuelto en el líquido orgánico.<sup>43</sup> El soluto a precipitar, que tiene una limitada o despreciable solubilidad en CO<sub>2</sub>, se disuelve en un disolvente orgánico que a su vez sea soluble en CO<sub>2</sub>.<sup>46</sup> Tras entrar en contacto el CO<sub>2</sub> supercrítico con la disolución, se produce una rápida transferencia de masa de CO<sub>2</sub> a la disolución debido a la elevada difusividad. Como consecuencia de esto se produce un descenso de la densidad del sistema binario CO<sub>2</sub>-disolvente orgánico y la expansión volumétrica de la disolución, además de provocarse una disminución de la viscosidad.<sup>32</sup> Como en general el poder de solvatación de un líquido es proporcional a su densidad, la solubilidad del soluto de interés disminuye significativamente lo que provoca la precipitación de partículas finas.<sup>63</sup>

Otra técnica propuesta recientemente para la precipitación de partículas cristalinas de tamaño micro y nanométrico es la técnica denominada DELOS (*Depressurization of an Expanded Liquid Organic Solution*). DELOS es un proceso en una sola etapa y cuya fuerza motriz es un rápido, elevado y constante descenso de la temperatura que experimenta la disolución, que contiene un fluido comprimido, cuando es despresurizado desde la presión de trabajo hasta presión atmosférica.<sup>64</sup> En comparación con otras técnicas de precipitación que hemos visto como RESS o PGSS, en un proceso DELOS el fluido comprimido actúa como cosolvente de la disolución orgánica inicial que contiene el soluto a precipitar, siendo la solubilidad del soluto a precipitar mayor en la mezcla del CO<sub>2</sub> con el disolvente orgánico que en el disolvente orgánico solo. El proceso DELOS posibilita la precipitación de polvos muy finos cuando se asegura la miscibilidad completa del sistema ternario soluto+disolvente orgánico+fluido comprimido.

#### 1.4.2. Fabricación de materiales en scCO<sub>2</sub> mediante transformación química

Valiéndonos de las propiedades como disolvente del CO<sub>2</sub> supercrítico se pueden preparar por transformación química un gran cantidad de materiales nanoestructurados: nanopartículas (soportadas o no), *quantum dots*, láminas finas, espumas, nanohilos, etc. Además se puede funcionalizar la superficies de los materiales haciendo uso del scCO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> supercrítico se puede emplear también como fuente de carbono en la síntesis controlada de nanotubos o fullerenos o como fuente de oxígeno en la síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos. En todos estos casos, los materiales obtenidos empleando scCO<sub>2</sub> no necesitan generalmente etapas adicionales de purificación o secado. Dependiendo de las propiedades superficiales, la morfología del material final puede ajustarse con pequeños cambios en las condiciones del proceso o en la concentración de los reactivos.

La preparación de materiales nanoestructurados utilizando  $\text{scCO}_2$  necesita en ocasiones una transformación química del compuesto precursor del material deseado. Esta transformación puede llevarse a cabo enteramente en  $\text{scCO}_2$  o mediante otras técnicas. Estos procesos generalmente implican la disolución de un precursor metálico, un surfactante o un agente modificante de la superficie en el  $\text{scCO}_2$ .

Los métodos reactivos más comunes utilizados en la síntesis de materiales nanoestructurados utilizando fluidos supercríticos son la síntesis hidrotermal en  $\text{scH}_2\text{O}$ ,<sup>65, 66</sup> el uso de microemulsiones de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CO}_2$  como nanorreactores para la síntesis de nanopartículas,<sup>19, 47</sup> procesos sol-gel en fluidos supercríticos<sup>67</sup> y la síntesis de nanomateriales soportados mediante la técnica de deposición supercrítica. Dado que ésta última es la técnica empleada para la realización de esta tesis doctoral nos centraremos en ella.

La técnica de deposición en fluidos supercríticos (SCFD) es uno de los métodos más utilizados actualmente en muchos laboratorios para preparar o fabricar nanomateriales soportados o películas en la escala nanométrica. La técnica fue introducida por primera vez por el profesor Watkins en la Universidad de Massachusetts-Amherst (USA).<sup>68</sup> Los materiales soportados nanoestructurados que se pueden sintetizar suelen ser metales u óxidos metálicos en distintas morfologías (nanopartículas, nanohilos o películas) sobre soportes orgánicos o inorgánicos. Sus aplicaciones más interesantes están relacionadas con la catálisis, la microelectrónica y la óptica.<sup>69, 70</sup> Estos materiales nanoestructurados son muy interesantes científicamente y poseen un enorme potencial en muchas aplicaciones tecnológicas debido a sus elevadas relaciones superficie/volumen. En nanopartículas con unos tamaños muy pequeños, una parte muy significativa del volumen de la nanoestructura se compone de interfases o fronteras de grano y por tanto la mayor parte de los átomos residen en estas fronteras. A esta escala, los fenómenos asociados con las interacciones atómicas y moleculares influyen fuertemente en las propiedades macroscópicas de los materiales lo que da lugar a propiedades electrónicas, ópticas, electro-ópticas, magnéticas y catalíticas únicas que habitualmente son superiores a las propiedades de sus contrapartidas policristalinas convencionales. Además, debido a sus grandes energías superficiales, las nanopartículas tienden a agregarse lo que disminuye su actividad catalítica. Por ello se emplean soportes de elevada superficie interna para soportar las nanopartículas. Estos soportes previenen la agregación y la oxidación de las nanopartículas y, consecuentemente, las propiedades intrínsecas y morfológicas de las nanopartículas se conservan. Además, estos soportes empleados juegan un papel muy importante durante los procesos catalíticos al permitir el transporte de reactivos a través de ellos para que se produzca la reacción.

Existen varias técnicas convencionales para sintetizar nanopartículas soportadas: impregnación, deposición-precipitación, co-precipitación, reducción sonoquímica, deposición química en fase de vapor (CVD), métodos sol-gel o el empleo de microemulsiones con agentes orgánicos estabilizantes. El control de las dimensiones de las partículas, su tamaño y su distribución, o la concentración de metal en las nanopartículas soportadas

son algunos de los principales problemas de este tipo de métodos. La deposición con fluidos supercríticos es una vía alternativa y muy prometedora para depositar nanopartículas metálicas sobre la superficie de soportes sólidos porosos, como veremos en este trabajo.

Usando esta técnica se han depositado nanopartículas o láminas de metales tales como Cu, Co, Ni, Pt, Pd, Ru, Ag, Au y Rh sobre un variado número de soportes con diferentes propiedades superficiales como polímeros, nanotubos de carbono, aerogeles, obleas de silicio y óxidos de aluminio o silicio.<sup>68, 71, 72</sup>

Tres son las etapas fundamentales en cualquier proceso de deposición en fluidos supercríticos:

1. Disolución del precursor metálico en el fluido supercrítico.
2. Adsorción del precursor metálico desde la fase fluida en la que está disuelto sobre el sustrato.
3. Conversión del precursor metálico adsorbido sobre el sustrato a su forma metálica.

La primera etapa en este tipo de procesos consiste en la disolución del precursor metálico en  $scCO_2$ . Es importante la elección de un precursor que sea capaz de disolverse en el fluido supercrítico en cantidad suficiente. En el caso de la deposición de metales en  $CO_2$  supercrítico, los precursores empleados son complejos metálicos tales como quelatos metálicos y compuestos organometálicos. Existe una gran variedad de complejos metálicos con diferentes tipos de ligandos con mayor o menor solubilidad en  $CO_2$  supercrítico.<sup>21, 22, 71</sup> En la bibliografía se encuentra también la posibilidad de emplear otro tipo de precursores metálicos, como cloruros o nitratos hidratados, que aunque presentan una muy baja solubilidad en  $CO_2$  supercrítico puro, son muy solubles en  $CO_2$  modificado con etanol y son más baratos y menos tóxicos que los compuestos organometálicos que se usan más a menudo.<sup>20</sup>

La segunda etapa es la adsorción del precursor metálico sobre el sustrato. En catálisis se requiere que los soportes o sustratos posean una elevada área interna; por tanto los candidatos más adecuados para esta aplicación son los soportes inorgánicos como aerogeles de sílice o de carbón, sílices mesoporosas tipo SBA-15 o MCM-41, carbones activos o nanotubos de carbón. Sobre estos sustratos el precursor metálico se adsorbe en su superficie externa y en la superficie del interior de los poros, en un proceso gobernado por el equilibrio termodinámico de adsorción-desorción. En aplicaciones microelectrónicas se utilizan obleas de silicio con patrones grabados de dimensiones nanométricas como soportes.

Cuando el sustrato es un polímero la capacidad del  $CO_2$  supercrítico de disolverse en el polímero favorece el hinchamiento del mismo y la movilidad de las cadenas,

posibilitando la incorporación del precursor metálico en su interior. La combinación de partículas inorgánicas en sustratos orgánicos como los polímeros posibilita la creación de nuevos materiales compuestos con nuevas funciones que no existían anteriormente.<sup>70</sup>

La tercera etapa consiste en la conversión del complejo metálico usado como precursor a su forma metálica elemental o al óxido. Las características finales del material obtenido como el tamaño, su distribución a lo largo de la matriz del soporte, la morfología (nanopartículas, películas o nanohilos), etc, van a estar relacionadas en gran medida con el proceso de conversión utilizado, así como la temperatura de reacción y tiempo de este proceso.<sup>73-75</sup> La cantidad de metal u óxido metálico depositado va a depender fundamentalmente de la cantidad de precursor adsorbido sobre el sustrato, condicionando de igual forma la morfología y funcionalidad del material producido.

Esta etapa puede llevarse a cabo a alta presión mediante la adición de un agente reductor y un aumento de temperatura o a baja presión, tras la despresurización del sistema, en una atmósfera reductora. Los principales métodos de conversión del precursor metálico son: (1) descomposición térmica en corriente de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o H<sub>2</sub> a presión atmosférica; (2) descomposición térmica a alta presión en CO<sub>2</sub> supercrítico; (3) descomposición reactiva con un agente reductor como H<sub>2</sub> o alcoholes en CO<sub>2</sub> supercrítico. En aquellas metodologías cuyo tratamiento se lleva a cabo tras la despresurización del sistema la conversión del precursor a su forma metálica depende de la temperatura, la atmósfera reductora empleada (un gas inerte, hidrógeno, etc) y el tipo de soporte. En el Capítulo 3 se describen en mayor detalle las diferentes metodologías que se han empleado en esta tesis doctoral para llevar a cabo la fabricación de materiales nanoestructurados utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico.

La técnica de deposición con fluidos supercríticos también puede aplicarse a la síntesis de materiales bimetálicos soportados. Este tipo de nanoestructuras formadas por dos especies metálicas distintas muestran una mejora en las propiedades de los catalizadores en términos de la actividad, la estabilidad o la selectividad.<sup>76</sup> La introducción en el material de una especie metálica adicional provoca alternaciones en la densidad electrónica del sistema y en las distancias de enlace metal-metal, cambios que mejoran la actividad catalítica. Las propiedades físicas y químicas de estas nanopartículas bimetálicas pueden ser controladas variando la composición, el ordenamiento atómico o el tamaño de las partículas.<sup>77</sup>

Para sintetizar este tipo de nanoestructuras se puede recurrir a dos tipos de metodologías: deposición simultánea<sup>78</sup>, o secuencial.<sup>79</sup> En la primera metodología se disuelven simultáneamente ambos precursores metálicos en el scCO<sub>2</sub> y después se llevan a cabo las distintas etapas que hemos descrito para un material de un solo componente. Por el contrario, en la deposición secuencial, se lleva a cabo la deposición de cada componente de forma independiente y de forma secuencial. Empleando estas metodologías se han depositado sistemas bimetálicos de Pt-Ru, Pt-Pd, Pt-Ni, Pt-Cu, Pt-Au, Fe-Ni, Mg-Ni, Mg-Cu y Ni-Mo sobre soportes muy variados.<sup>75, 80</sup>

La técnica SCFD es la que se ha empleado en esta tesis doctoral para depositar nanopartículas metálicas de Ru, Ni y Pt sobre distintos soportes porosos para aplicaciones catalíticas.



# Bibliografía

- [1] J.A.R. Renuncio, J.J Ruiz Sánchez, and J.S. Urieta Navarro. *Termodinámica Química*. Síntesis, 2 edition, 2000.
- [2] M.A. McHugh and V.J. Krukonis. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Butterworths, 1986.
- [3] J.M. Blackburn, D.P. Long, A. Cabañas, and J.J. Watkins. Deposition of conformal copper and nickel films from supercritical carbon dioxide. *Science*, 294(5540):141–145, 2001.
- [4] C. Pando, J.A.R. Renuncio, A Cabañas, J. V. Sinisterra, and A Agüero. *Química Sostenible. Materiales, medioambiente y nuevas tecnologías*, chapter 3. Desafíos de la Sociedad Científico Tecnológica Actual. Editorial Fundación General Complutense, 2006.
- [5] Y. Ikushima and N. Saito. Supercritical Carbon Dioxide as Reaction Medium: Examination of Its Solvent Effects in the Near-Critical Region. *Journal of Physical Chemistry*, 96:2293–2297, 1992.
- [6] O. Kajimoto. Solvation in Supercritical Fluids: Its Effects on Energy Transfer and Chemical Reactions. *Chemical Reviews*, 99:355–389, 1999.
- [7] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, and J.P. O’Connell. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill International Editions, 2001.
- [8] E.J. Beckman. Supercritical and near-critical CO<sub>2</sub> in green chemistry synthesis and processing. *Journal of Supercritical Fluids*, 28:121–191, 2004.
- [9] R. Van Eldick and C.D. Husband, editors. *Chemistry under extreme or non-classical conditions. Chapter 7. Industrial and enviromental applications of supercritical fluids*. Wiley, 1997.
- [10] D. C. Busby, C. W. G., K. L. Hoy, A. C. Kuo, C. Lee, and K. A. Nielsen. Supercritical Fluid Spray Application Technology: A Pollution Prevention Technology for the Future. *Surface Coatings International*, 74:362, 1991.

- [11] V. Pessey, R. Garriga, F Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, and François Cansell. Core-Shell Materials Elaboration in Supercritical Mixture CO<sub>2</sub>/Ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42:4714–4719, 2000.
- [12] J. Jung and M. Perrut. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. *Journal of Supercritical Fluids*, 20:179–219, 2001.
- [13] D.L. Tomasko, H. Li, D. Liu, X. Han, M.J. Wingert, J.L Lee, and K.W. Koeilling. A Review of CO<sub>2</sub> Applications in the Processing of Polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42:6431–6456, 2003.
- [14] P.E. Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan, C.J. Martino, and E.E. Brock. Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals. *AIChE Journal*, 41:1723–1778, 1995.
- [15] P.J. Jessop, T. Ikariya, and R. Noyori. Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids. *Chemical Reviews*, 99:475–493, 1995.
- [16] C. Erkey. Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *Journal of Supercritical Fluids*, 17:259–287, 2000.
- [17] M.M.R. Melo, A.J.D. Silvestre, and C.M. Silva. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *Journal of Supercritical Fluids*, 92:115–176, 2014.
- [18] M.J. Cocero. Procesos comerciales de extracción con fluidos supercríticos. *Ingeniería Química*, 441:144–156, 2006.
- [19] D. Sanli, S.E. Bozbag, and C. Erkey. Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO<sub>2</sub>: Part I. physical transformations. *Journal of Material Science*, 47:2995–3025, 2012.
- [20] D. Sanli, S.E. Bozbag, and C. Erkey. Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO<sub>2</sub>: Part II. chemical transformations. *Journal of Material Science*, 47:3469–3492, 2012.
- [21] R.B. Gupta and J.J. Shim. *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide*. CRC press, 2007.
- [22] M. Skerget, Z. Knez, and M.J. Knez-Hrncic. Solubility of solids in sub- and supercritical fluids: a review. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56:694–719, 2011.
- [23] G.J. Besser and D.B. Robinson. Equilibrium-phase properties of n-pentane-carbon dioxide system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 18:416–419, 1973.

- [24] J.M. Praustniz, R.N. Lichtenthaler, and E.G. Azevedo. *Termodinámica Molecular del Equilibrio de Fases*. Prentice Hall, 2000.
- [25] R.L. Scott and P.H. Van Konynenburg. Van der waals and related models for hydrocarbon mixtures. *Discussions of the Faraday Society*, 49:87–97, 1970.
- [26] P.H. Van Konynenburg and R.L. Scott. Critical lines and phase-equilibria in binary van der waals mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 298:495–540, 1980.
- [27] G.M. Shneider. The continuity and family concepts: Useful tools in fluid phase science. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6:2285–2290, 2004.
- [28] J.L. Fall and K.D. Luks. Liquid-liquid-vapor phase equilibria behavior of certain binary carbon dioxide + normal-alkylbenzene mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 28:87–96, 1986.
- [29] K.D. Luks. Liquid-liquid-vapor phase equilibria behavior of certain binary carbon dioxide + normal-alkylbenzene mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 29:209–224, 1986.
- [30] C. Erkey. *Supercritical Fluids & Organometallic Compounds. From Recovery of Trace Metals to Synthesis of Nanostructured Materials*, chapter 3, pages 21–40. Supercritical Fluid Science and Technology. Elsevier, 2011.
- [31] G.I. Garrido, F.C. Patcas, G. Upper, M. Türk, S. Yilmaz, and Kraushaar-Czarnezki. Supercritical deposition of Pt on SnO<sub>2</sub>-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foams: phase behaviour and catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 338:58–65, 2008.
- [32] A. Martín and M.J. Cocero. Micronization processes with supercritical fluids: Fundamentals and mechanisms. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60:339–350, 2008.
- [33] G. Brunner. Applications of supercritical fluids. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1:321–342, 2010.
- [34] C. Erkey. *Supercritical Fluids & Organometallic Compounds. From Recovery of Trace Metals to Synthesis of Nanostructured Materials*, chapter 6, pages 121–160. Supercritical Fluid Science and Technology. Elsevier, 2011.
- [35] O.S. Fleming and S.G. Kazarian. *Supercritical carbon dioxide in polymer reaction engineering*. Wiley-VCH, 2005.
- [36] O. Muth, T Hirth, and H. Vogel. Polymer modification by supercritical impregnation. *Journal of Supercritical Fluids*, 17:65–72, 2000.

- [37] I. Smirnova, J. Mamic, and W. Arlt. Adsorption of Drugs on Silica Aerogels. *Langmuir*, 19:8521–8525, 2003.
- [38] I. Smirnova, S. Suttiruengwong, and W. Arlt. Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350:54–60, 2004.
- [39] S.J. Macnaughton, I. Kikic, N.R. Foster, P. Alessi, A. Cortesi, and I. Colombo. Solubility of Anti-Inflammatory Drugs in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Engineering Data*, 41:1083–1086, 1996.
- [40] D. Suleiman, L.A. Estevez, J.C. Pulido, J.E. García, and C. Mojica. Solubility of Anti-Inflammatory, Anti-Cancer, and Anti-HIV Drugs in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Engineering Data*, 50:1234–1241, 2005.
- [41] P. Massarotto, S.D. Golding, J.S. Bae, R. Iyer, and V. Rudolph. Changes in reservoir properties from injection of supercritical CO<sub>2</sub> into coal seams — A laboratory study. *International Journal of Coal Geology*, 82:269–279, 2010.
- [42] M.E.M. Braga, M.T.V. Pato, H. Silva, E.I. Ferreira, M.H. Gil, C.M.M. Duarte, and De Sousa H.C. Supercritical solvent impregnation of ophthalmic drugs on chitosan derivatives. *Journal of Supercritical Fluids*, 44:245–257, 2008.
- [43] A. Bertucco and G. Vetter. *High pressure process technology: fundamentals and applications*. Elsevier, 2001.
- [44] M. Turk and R. Lietzow. Formation and stabilization of submicron particles via rapid expansion processes. *Journal of Supercritical Fluids*, 45:346–355, 2008.
- [45] M. Turk. Manufacture of submicron drug particles with enhanced dissolution behaviour by rapid expansion processes. *Journal of Supercritical Fluids*, 47:537–545, 2009.
- [46] K. Mishima. Biodegradable particle formation for drug and gene delivery using supercritical fluid and dense gas. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60:411–432, 2008.
- [47] E. Reverchon and R. Adami. Nanomaterials and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids*, 37:1–22, 2006.
- [48] C.A. Jones, A. Zweber, J.P. DeYoung, J.B. McClain, R.G. Carbonell, and J.M. DeSimone. Applications of "Dry" Processing in the Microelectronic Industry Using Carbon Dioxide. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29:97–109, 2004.

- [49] J.H. Bae, M.Z. Alam, J.M. Jung, Y.S. Gal, H. Lee, H.G. Kim, and K.T. Lim. Improved etching method for microelectronic devices with supercritical carbon dioxide. *Microelectronic Engineering*, 86:128–131, 2009.
- [50] H.S. Hwang, J.H. Bae, J.M. Jung, and K.T. Lim. The sacrificial oxide etching of poly-Si cantilevers having high aspect ratios using supercritical CO<sub>2</sub>. *Microelectronic Engineering*, 8:1696–1700, 2010.
- [51] C.S. Tan and P.L. Lee. Supercritical CO<sub>2</sub> Desorption of Activated Carbon Loaded with 2,2,3,3-Tetrafluoro-1-Propanol in a Rotating Packed Bed. *Environmental Science & Technology*, 42:2150–2154, 2008.
- [52] C.S. Tan and P.L. Lee. Supercritical CO<sub>2</sub> desorption of toluene from activated carbon in rotating packed bed. *Journal of Supercritical Fluids*, 46:99–104, 2008.
- [53] N.R. Foster, R.B. Yoganathan, and R. Mammucari. Dense Gas Processing of Polymers. *Polymer Reviews*, 50:144–177, 2010.
- [54] S. Alsoy and J.L. Duda. Processing of Polymers with Supercritical Fluids. *Chemical Engineering & Technology*, 22:971–973, 1999.
- [55] J.T. Hupp, A.P. Nelson, O.K. Farha, and K.L. Mulfort. Supercritical Processing as a Route to High Internal Surface Areas and Permanent Microporosity in Metal-Organic Framework Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 131:458–460, 2009.
- [56] J.T. Hupp and O.K. Farha. Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal-Organic Framework Materials. *Accounts of Chemical Research*, 43:1166–1175, 2010.
- [57] D.P. Cao, Z.H. Xiang, X.H. Shao, W.C. Wang, J.W. Zhanf, and W.Z. Wu. Facile preparation of high-capacity hydrogen storage metal-organic frameworks: A combination of microwave-assisted solvothermal synthesis and supercritical activation. *Chemical Engineering Science*, 65:3140–3146, 2010.
- [58] T.D. Davis, J. Di Corleto, D. Sheldon, J. Vecchiarelli, and C. Erkey. A route to highly porous grinding wheels by selective extraction of pore inducers with dense carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 30:349–358, 2004.
- [59] T.D. Davis, D. Sheldon, and C. Erkey. Highly Porous Vitriified Bonded Abrasives by the Selective Extraction of Butyl Carbamate From Green Grinding Wheels with Supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 88:1729–1739, 2005.

- [60] Q.Q. Qiu, P. Leamy, J. Brittingham, J. Pomerleau, N. Kabaria, and J. Connor. Inactivation of bacterial spores and viruses in biological material using supercritical carbon dioxide with sterilant. *Journal of Biomedical Material Research Part B: Applied Biomaterials*, 91B:572–578, 2009.
- [61] F. Cansell, C. Aymonier, and A. Loppinet-Serani. Review on materials science and supercritical fluids. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7:331–340, 2003.
- [62] O.R. Davies, A.L. Lewis, M.J. Whitaker, H. Tai, K.M. Shakesheff, and S.M. Howdle. Applications of supercritical CO<sub>2</sub> in the fabrication of polymer systems for drug delivery and tissue engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60:373–387, 2008.
- [63] M. Bahrami and S. Ranjbarian. Production of micro- and nano-composite particles by supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 40:263–283, 2007.
- [64] N. Ventosa, S. Sala, and J. Veciana. DELOS process: a crystallization technique using compressed fluids: 1. Comparison to the GAS crystallization method. *Journal of Supercritical Fluids*, 26:33–45, 2003.
- [65] W.J. Dawson. Hydrothermal Synthesis of advanced Ceramic Powders. *American Ceramic Society Bulletin*, 67:1673–1678, 1988.
- [66] K. Sue, N. Kakinuma, T. Adschiri, and K. Arai. Continuous Production of Nickel Fine Particles by Hydrogen Reduction in Near-Critical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43:2073–2078, 2004.
- [67] P.A. Charpentier, X.S. Li, and R.H. Sui. Study of the Sol-Gel Reaction Mechanism in Supercritical CO<sub>2</sub> for the Formation of SiO<sub>2</sub> Nanocomposites. *Langmuir*, 6:3748–3754, 2009.
- [68] J.J. Watkins and T.J. McCarthy. Polymer/Metal Nanocomposite Synthesis in Supercritical CO<sub>2</sub>. *Chemistry of Materials*, 7:1991–1994, 1995.
- [69] C. Burda, X.B. Chen, R. Narayanan, and M.A. El-Sayed. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Reviews*, 105:1025–1102, 2005.
- [70] J. Yang, T. Hasell, D.C. Smith, and S.M. Howdle. Deposition in supercritical fluids: from silver to semiconductors. *Journal of Materials Chemistry*, 19:8590–8570, 2009.
- [71] Y. Zhang and C. Erkey. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review. *Journal of Supercritical Fluids*, 38:252–267, 2006.

- [72] C. Erkey. Preparation of metallic supported nanoparticles and films using supercritical fluid deposition. *Journal of Supercritical Fluids*, 47:517–522, 2009.
- [73] C.D. Saquing, D. Kang, M. Aindow, and C. Erkey. Investigation of the supercritical deposition of platinum nanoparticles into carbon aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80:11–23, 2005.
- [74] S.E. Bozbağ, T. Gümüsoğlu, S. Yilmaztürk, C.J. Ayala, M. Aindow, H. Deligöz, and C. Erkey. Electrochemical performance of fuel cell catalysts prepared by supercritical deposition: Effect of different precursor conversion routes. *Journal of Supercritical Fluids*, 97:154–164, 2015.
- [75] S.E. Bozbag and C. Erkey. Supercritical deposition: Current status and perspectives for the preparation of supported metal nanostructures. *Journal of Supercritical Fluids*, 96:298–312, 2015.
- [76] E.E. Said-Galiev, A.Y. Vasil'kov, A.Y. Nikolaev, A.I. Lisitsyn, A.V. Naumkin, I.O. Volkov, S.S. Abramchuk, O.L. Lependina, A.R. Khokhlov, E.V. Shtykova, K.A. Dembo, and C. Erkey. Structure of mono- and bimetallic heterogeneous catalysts based on noble metals obtained by means of fluid technology and metal-vapor synthesis. *Journal of Physical Chemistry A*, 86:1602–1608, 2012.
- [77] R. Ferrando, J. Jellinek, and R.L. Johnston. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108:845–910, 2008.
- [78] B. Cangul, L.C. Zhang, M. Aindow, and C. Erkey. Preparation of carbon black supported Pd, Pt and Pd-Pt nanoparticles using supercritical CO<sub>2</sub> deposition. *Journal of Supercritical Fluids*, 50:82–90, 2009.
- [79] A. Bayrakceken, B. Cangül, L.C. Zhang, M. Aindow, and C. Erkey. PtPd/BP2000 electrocatalysts prepared by sequential supercritical carbon dioxide deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:11669–11680, 2010.
- [80] M. Watanabe, T. Akimoto, and E. Kondoh. Synthesis of platinum-ruthenium alloy nanoparticles on carbon using supercritical fluid deposition. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2:M9–M12, 2013.



# Capítulo 2

## OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la síntesis de nanoestructuras metálicas de Ru, Ni y Pt sobre soportes inorgánicos porosos mediante la técnica de deposición con fluidos supercríticos (SCFD). Se utiliza CO<sub>2</sub> supercrítico al ser un disolvente sostenible y de baja toxicidad, y que presenta parámetros críticos accesibles, lo que reduce las necesidades energéticas del proceso. Se aprovechan las excelentes propiedades de transporte que ofrece el CO<sub>2</sub> supercrítico para preparar materiales compuestos metal/soporte utilizando una amplia variedad de precursores organometálicos y compuestos inorgánicos. De este modo se evita utilizar disolventes orgánicos empleados en las técnicas convencionales y que generan muchos más residuos.

Para fabricar con éxito los materiales compuestos metal/soporte descritos en este trabajo es necesario llevar a cabo estudios previos de algunas de las etapas implicadas en la síntesis de materiales mediante deposición con fluidos supercríticos como la determinación de la solubilidad de determinados precursores en CO<sub>2</sub> supercrítico, el comportamientos de algunos precursores en fases expandidas de etanol en CO<sub>2</sub> o las isotermas de adsorción de estos compuestos en los soportes empleados. El estudio y la comprensión de estas etapas son fundamentales para la consecución del objetivo de este trabajo.

Los objetivos propuestos al comienzo de esta tesis doctoral fueron los siguientes:

**OBJETIVO 1.** Estudiar la solubilidad de dos compuestos organometálicos de Ru, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)(1,5-ciclooctadieno) rutenio (II), [Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod)] y acetilacetonato de rutenio (III), [Ru(acac)<sub>3</sub>] a temperaturas entre 313,2 y 353,2 K y presiones hasta 20,0 MPa con el fin de completar los datos de solubilidad ya existentes en la bibliografía y resolver las discrepancias presentes entre varios conjuntos de datos. La determinación de la solubilidad de estos compuestos permite elegir adecuadamente las condiciones de presión y temperatura óptimas para la síntesis de los materiales compuestos Ru/Soporte que se llevará a cabo más adelante.

**OBJETIVO 2.** Estudiar la solubilidad y la estabilidad térmica del precursor inor-

gánico  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en el sistema  $\text{CO}_2/\text{Etanol}$  con vistas a la utilización de este precursor en la fabricación de materiales compuestos Ru/Soporte como alternativa más barata y menos tóxica a los compuestos organometálicos empleados habitualmente en este tipo de síntesis.

**OBJETIVO 3.** Sintetizar materiales compuestos Ru/Soporte mediante deposición con fluidos supercríticos utilizando  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  como precursor organometálico y  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor inorgánico. Los soportes empleados son una sílice mesoporosa tipo SBA-15, xerogel de carbón mesoporoso y láminas de óxido de grafeno reducido. Se ha recurrido a tres metodologías de síntesis: impregnación del precursor en  $\text{CO}_2$  supercrítico y posterior reducción a alta temperatura en atmósfera reductora, deposición reactiva del precursor en  $\text{CO}_2$  supercrítico empleando  $\text{H}_2$  como agente reductor y deposición reactiva del precursor en  $\text{CO}_2$  supercrítico con etanol como agente reductor. Como paso previo a la preparación de estos materiales, es necesario estudiar la isoterma de adsorción de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  sobre el soporte de sílice mesoporosa SBA-15 y sobre el xerogel de carbón mesoporoso. La incorporación del precursor en el soporte durante la etapa de impregnación está controlada por el equilibrio de adsorción existente entre el precursor y el soporte, por lo que conociendo las isotermas de adsorción de los sistemas con los que estamos trabajando es posible controlar la carga de precursor en el soporte y por ende la carga de metal en el material compuesto. Por otro lado, es interesante estudiar el empleo de un precursor inorgánico en este tipo de tecnologías de fabricación de materiales compuestos como alternativa a los habituales precursores organometálicos y demostrar que es posible sintetizar materiales de similares características.

**OBJETIVO 4.** Sintetizar láminas finas de Ru sobre obleas de silicio y soportes de cobre planos mediante deposición con fluidos supercríticos empleando  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor inorgánico y etanol como agente reductor. Al igual que en el objetivo anterior, el empleo de un precursor inorgánico como  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  pretende demostrar la posibilidad de recurrir a este tipo de compuestos como una alternativa a los precursores organometálicos cuando se trabaja con fluidos supercríticos en la fabricación de cualquier tipo de nanoestructura metálica.

**OBJETIVO 5.** Fabricar materiales compuestos Ni/Soporte mediante deposición con fluidos supercríticos utilizando  $\text{Ni}(\text{cp})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  como precursores organometálicos y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursores inorgánicos. Se han empleado soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, xerogel de carbón mesoporoso y láminas de óxido de grafeno reducido y cuatro metodologías diferentes: impregnación del precursor en  $\text{CO}_2$  supercrítico y posterior reducción a alta temperatura en atmósfera reductora, impregnación del precursor en  $\text{CO}_2$  supercrítico y descomposición térmica *in situ*, deposición reactiva del precursor en  $\text{CO}_2$  supercrítico empleando  $\text{H}_2$  como agente reductor y deposición reactiva del precursor en  $\text{CO}_2$  supercrítico con etanol como agente reductor.

**OBJETIVO 6.** Fabricar materiales compuestos Pt/Soporte mediante deposición con fluidos supercríticos utilizando  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  como precursor sobre soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, aerogeles de carbón poroso y láminas de óxido de grafeno reducido. En este caso se han empleado solamente dos metodologías diferentes: impregnación del precursor en  $\text{CO}_2$  supercrítico y posterior reducción a alta temperatura en atmósfera reductora y deposición reactiva del precursor en  $\text{CO}_2$  supercrítico empleando  $\text{H}_2$  como agente reductor.

**OBJETIVO 7.** Evaluar la actividad catalítica de los materiales Ru/Soporte y Pt/Soporte sintetizados en reacciones de hidrogenación selectiva de benceno y limoneno y relacionar las propiedades del material con la actividad y el rendimiento del catalizador a las especies parcialmente hidrogenadas.

Todos los materiales compuestos fabricados en este trabajo se han caracterizado mediante técnicas estándar que se detallan en el Apéndice 1 de esta memoria: análisis termogravimétrico (TGA), difracción de Rayos X (XRD) y de ángulo bajo (SAXS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX), espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), fluorescencia de rayos X (XRF) y microanálisis elemental. La determinación y el seguimiento de los productos y reactivos de las reacciones catalíticas se llevó a cabo mediante cromatografía de gases (GC). En el caso de las láminas metálicas se utilizó adicionalmente la técnica de profilometría para determinar el espesor de las películas depositadas y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) para investigar la pureza de estas láminas.

Esta memoria busca demostrar como el empleo de  $\text{CO}_2$  supercrítico como medio de reacción permite fabricar materiales compuestos metal/soporte con distintas nanoestructuras metálicas soportadas con muy buenas propiedades en cuanto a la dispersión de las mismas en su interior y a la carga metálica, así como se actividad catalítica.



## Capítulo 3

# EQUIPAMIENTO EXPERIMENTAL DE ALTA PRESIÓN. METODOLOGÍAS. SOPORTES

En este capítulo se describen con detalle los reactores y otros equipos de alta presión que se han empleado en la realización de experimentos a lo largo de esta tesis, así como las diversas metodologías que han sido utilizadas para la síntesis de materiales compuestos en fluidos supercríticos. Por último se detallan los soportes sobre los cuales se han fabricado las nanoestructuras metálicas utilizando estas mismas metodologías.

### 3.1. Celda de observación de alta presión y volumen variable

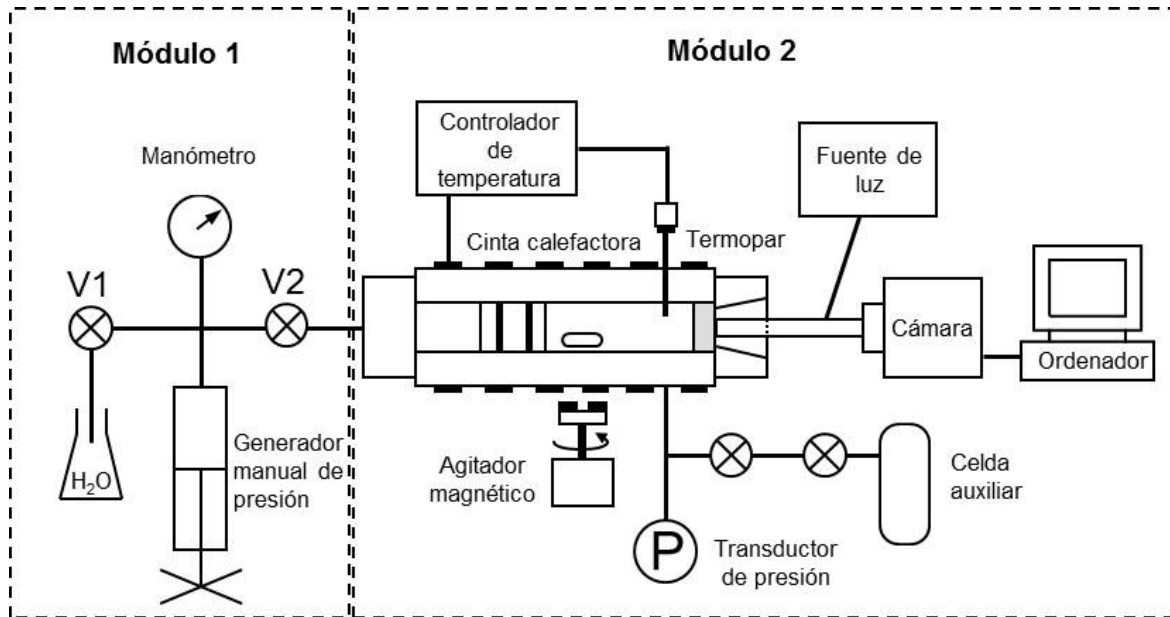
La solubilidad de los precursores metálicos en CO<sub>2</sub> supercrítico se ha medido en una celda de alta presión y volumen variable que permite la determinación visual del equilibrio de fases.<sup>1</sup> La celda ha sido diseñada en nuestro laboratorio y se ha construido enteramente en los talleres de asistencia a la investigación de la Universidad Complutense de Madrid.

#### 3.1.1. Descripción del equipo

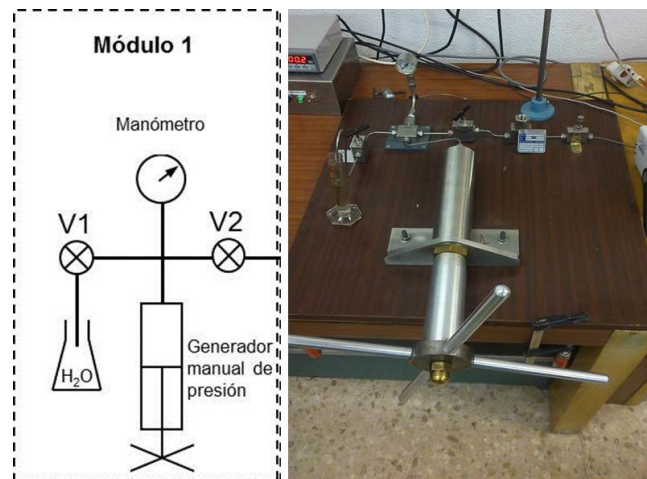
La celda consiste en una cámara cilíndrica de acero inoxidable de aproximadamente 15 mL de volumen útil, cuyo interior contiene un pistón móvil. Su extremo posterior está conectado a un generador de presión manual mientras que en la parte anterior dispone de una ventana de zafiro que se ilumina mediante un boroscopio (Fiegert Endotech) y a través de la cual se observa el interior. El boroscopio tiene acoplado una cámara

digital Moticam 2000 que está conectada a un ordenador que monitoriza y recoge la imagen de la celda.

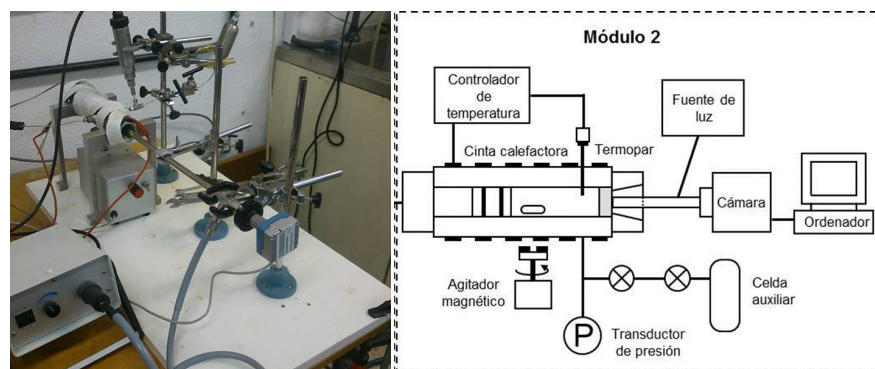
En la figura 3.1 se muestra el dispositivo experimental completo. Éste consiste en dos módulos que pueden ser utilizados de forma independiente en otras aplicaciones. Cada módulo está montado sobre un soporte de madera y fijado a la mesa con sargentos.



**Figura 3.1.** Esquema general de la celda de observación de alta presión y volumen variable.



**Figura 3.2.** Celda de observación de alta presión y volumen variable. Módulo 1: presurizador manual de presión.



**Figura 3.3.** Celda de observación de alta presión y volumen variable. –Módulo 2:– celda de observación.–

El módulo 1 (figura 3.2) es el generador manual de presión. Consta de un émbolo que utiliza agua como fluido hidrostático, un manómetro y dos válvulas de cierre, V1 y V2. V1 conecta el generador de presión a un reservorio de agua. V2 conecta el generador de presión al módulo 2. Generalmente el fluido hidrostático empleado es agua, pero en circunstancias en las que las sustancias que estemos midiendo en la celda sean sensibles a la humedad, este fluido hidrostático puede cambiarse fácilmente a 2-propanol.

El módulo 2 (figura 3.3) consta de la celda de observación y todos los instrumentos necesarios para controlar la temperatura y la presión del sistema, así como para visualizar el interior de la celda. La celda se conecta al módulo 1 por la parte posterior, lo que permite modificar la presión dentro del sistema a través del pistón móvil. La celda en su conjunto descansa sobre unos soportes de aluminio que permiten disponer un agitador magnético en la parte inferior con el fin de homogeneizar la mezcla dentro de la celda.

La celda se mantiene termostatazada con una cinta calefactora de silicona (Ome-galux SRT051-040) enrollada en toda su longitud y conectada a un controlador de temperatura. Un termopar tipo J registra la temperatura en el interior de la celda. La estabilidad del termostato se estima en  $\pm 0,2$  K. La presión se mide por medio de un transductor de presión (Druck PTX7511-1) que puede medir hasta los 300 bar, conectado a un lector digital con un precisión de medidad de 0,1 bar. Como medida de seguridad el dispositivo cuenta con un disco de ruptura (situado en el módulo 1) que se rompería al exceder los 365 bar.

### 3.1.2. Procedimiento de operación

Los compuestos sólidos se introducen en la celda al inicio de su montaje mientras que los líquidos se introducen por un lateral ayudándonos por una jeringa una vez la celda está ya montada. En cualquiera de los dos casos tanto el sólido como la jeringa que

contiene el líquido se pesan en una balanza analítica AND GR-200 con una precisión de  $\pm 0,0001$  g. El dióxido de carbono se transfiere al interior de la celda de equilibrio mediante diferencia de presión entre ella y una celda auxiliar en la que se encuentra almacenado. Para ayudarnos en la transferencia del dióxido de carbono utilizamos una bomba de calor para aumentar la temperatura de la celda auxiliar. De este modo la presión en la celda auxiliar es mayor y el dióxido de carbono se introduce en mayor cantidad en la celda de equilibrio. Por diferencia de pesada de la celda auxiliar se obtiene la cantidad de  $\text{CO}_2$  añadido. Para ello se utiliza un granatario AND GX-200 de precisión  $\pm 0,001$  g. El error en la composición de la mezcla se estima en el 0,1 %.

Los datos de solubilidad empleando esta celda de observación se obtienen mediante el **método sintético**. Este método consiste en presurizar de forma isoterma el contenido de la celda hasta que todo el sólido o el líquido se encuentre disuelto en el fluido supercrítico. El contenido de la celda se agita constantemente usando un imán teflonado y un agitador magnético para asegurar la homogeneidad de esta disolución. A continuación la mezcla se descomprime lentamente hasta alcanzar el llamado *cloud point* en el que el sólido precipita o la fase líquida aparece y las distintas fases coexisten. El soluto puede ser solubilizado y precipitado de nuevo alternativamente para obtener un valor de presión más preciso.

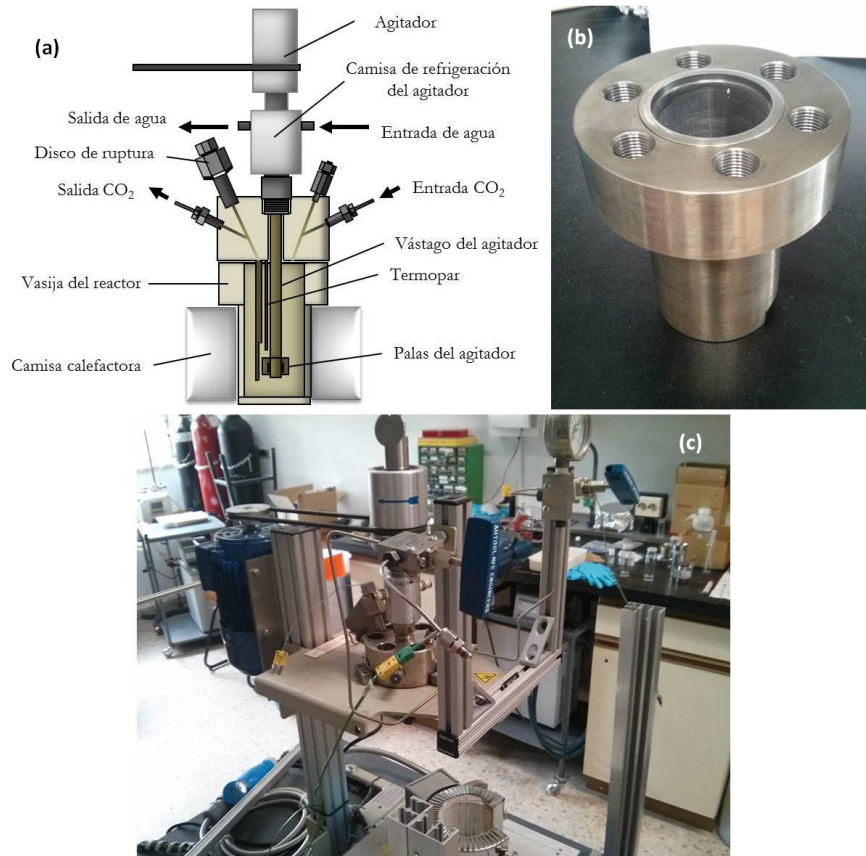
Esta celda ha sido validada mediante medidas de solubilidad y de la línea de equilibrio S-L-V del sistema  $\text{CO}_2$  – naftaleno, obteniéndose resultado muy similares a los datos presentes en la bibliografía.<sup>2</sup> Así mismo se ha empleado con anterioridad para estudiar la solubilidad del sistema  $\text{CO}_2$  – dibenzofurano, solo o con distintos modificadores,<sup>3</sup> o el estudio de la solubilidad de distintos compuestos organometálicos en  $\text{CO}_2$  supercrítico.<sup>4</sup>

## 3.2. Reactor agitado de alta presión de 100 mL

La mayoría de los experimentos de síntesis de materiales se llevaron a cabo en un reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL Bolted Closure de Autoclave Engineers, que puede operar hasta 37,9 MPa y 616 K. El reactor está montado sobre un carrito para facilitar su manejo en el laboratorio.

La figura 3.4.a muestra un esquema del reactor. Éste consiste en una vasija de acero inoxidable 316 (con un diámetro interno de 45 mm, un diámetro externo de 65,4 mm, un espesor de pared de 19,3 mm y una profundidad de la vasija de 69,8 mm, figura 3.4.b) cuyo cierre con el bloque del reactor se hace a través de una unión metal-metal. Cada uno de los pernos que cierran el reactor se aprietan con una llave de carraca dinamométrica aplicando la fuerza recomendada por el fabricante (90 N·m). La entrada y salida del reactor se controla con sendas válvulas de regulación de Autoclave. La funcionalidad de este reactor es tal que permite habilitar más de una línea de entrada

y de salida en el caso de que fuera necesario. El bloque del reactor dispone de una entrada adicional por la que se introduce un termopar que nos permite conocer la temperatura en el interior del reactor.

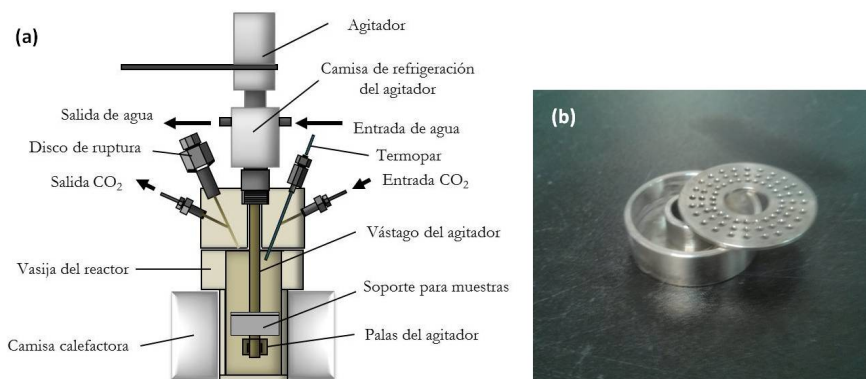


**Figura 3.4.** Esquema del reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL (a) y fotografías de la vasija del reactor y vista completa del mismo (b y c, respectivamente).—

El reactor dispone de un agitador magnético conectado a un motor que permite variar la velocidad de agitación en el interior de la vasija. El diseño tanto de las palas del agitador como del vástago del mismo aseguran una buena distribución del fluido en el interior del reactor. Cuando se trabaja a temperaturas superiores a 423 K es necesario refrigerar los imanes que componen el agitador magnético. Para ello se dispone de un circuito cerrado de refrigeración operado por un criostato Polyscience modelo 9101.

Una camisa calefactora permite termostatar el conjunto a la temperatura deseada. Dos termopares tipo K (uno midiendo en la camisa calefactora y otro midiendo en el interior del reactor) conectados a un controlador PDI aseguran un buen control de la temperatura. La presión en el interior del sistema se mide a través de un manómetro analógico. El límite del manómetro instalado en este reactor alcanza los 35,0 MPa. Por seguridad el sistema dispone de un disco de ruptura que resiste hasta los 34,0 MPa

de presión. Como medida de seguridad adicional, durante los experimentos se colocan unas mamparas de policarbonato alrededor del reactor.



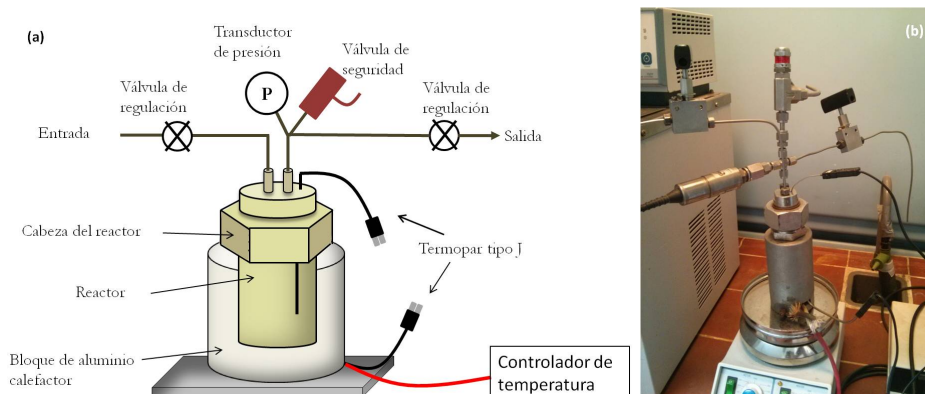
**Figura 3.5.** Esquema del reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL con la nueva configuración. Detalle del soporte para colocar las muestras.

La configuración original del reactor fue modificada posteriormente para adaptarse mejor a los experimentos de síntesis de materiales que se llevaron a cabo en él. Esta nueva configuración consiste en la eliminación de la entrada original del termopar que mide en el interior del reactor y una de las piezas del sistema de agitación para poder colocar un recipiente de acero inoxidable con una tapa perforada (figura 3.5.b) en la que se alojará el soporte que estemos utilizando en nuestros experimentos. La configuración se completa con la disposición de un termopar para medir en el interior del reactor a través de otra de las entradas disponibles a través del bloque del reactor, tal y como se ilustra en el esquema de la figura 3.5.a. La ventaja fundamental que aporta esta nueva configuración es la de confinar al soporte con el que estamos trabajando en un recipiente cerrado, evitando de este modo cualquier pérdida de masa en el proceso.

### 3.3. Reactor de alta presión de 60 mL

En ocasiones un reactor de volumen tan grande como el descrito anteriormente no es necesario a la hora de realizar ciertos experimentos, por lo que se recurre a otros ligeramente más pequeños y manejables. En nuestro laboratorio disponemos de un reactor de acero inoxidable cuyo volumen aproximado es de 60 mL. Este reactor de alta presión posee un cierre metal-metal que se cierra con una llave dinamométrica con una fuerza de 120 N·m y que permite trabajar hasta 673 K y 40,0 MPa. En la figura 3.6 se esquematizan las principales partes de este reactor, así como una fotografía en la que se muestra el montaje completo de este reactor.

La cabeza roscada del reactor está provista de las vías de entrada y de salida, así como un acceso para el termopar que controla la temperatura en el interior del mismo.



**Figura 3.6.** Esquema del reactor de alta presión de 60 mL (a) y fotografía del montaje experimental (b).

La entrada y la salida de gas del sistema está limitado por dos válvulas de regulación de alta presión de Autoclave Engineers. La vía de salida está conectada a un transductor de presión Gems y una válvula de alivio Swagelok tarada entre 27,5 y 34,4 MPa.

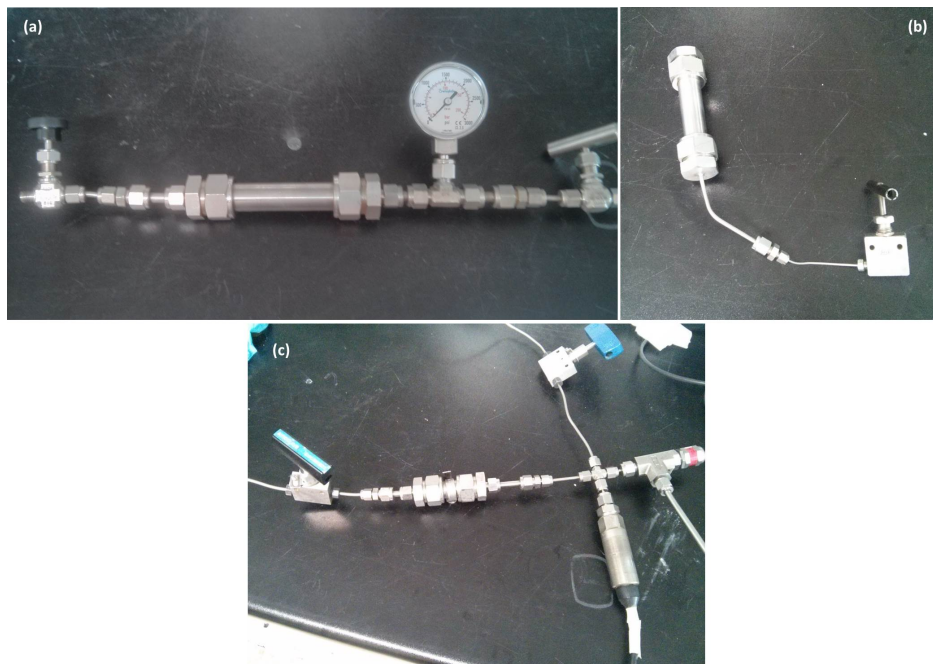
El reactor se termostatiza gracias a un bloque de aluminio que dispone en su parte inferior de dos cartuchos calefactores, y está conectado a un controlador PID (Omega).

En principio, el reactor no dispone de sistema de agitación, pero cuando es necesario se introduce un imán teflonado y se sitúa el reactor sobre una placa magnetoagitadora (como se observa en la figura 3.6.b).

### 3.4. Otros equipamientos y celdas auxiliares de alta presión

Como veremos a lo largo de la tesis, en determinadas circunstancias debemos recurrir a montajes experimentales de alta presión de menor volumen. Estos montajes se construyen *ad hoc* a partir de tubo de acero Swagelok de 3/4" de diámetro externo y cuentan, cuando se utilizan como reactor, con todas las medidas de seguridad de un equipo comercial (válvulas de seguridad, etc), así como de controladores de temperatura y presión.

Un caso particular de este tipo de montaje son las celdas auxiliares que se emplean para adicionar gases en otros sistemas, como la empleada para adicionar  $H_2$  en los experimentos de síntesis de materiales mediante fluidos supercríticos que así lo requieran (figura 3.7.a) o la utilizada para cargar la celda de observación de alta presión con  $CO_2$  (figura 3.7.b, tal y como se describe en el Capítulo 4). En el primer caso la celda dispone de un manómetro para poder controlar la cantidad de  $H_2$  adicionada mediante



**Figura 3.7.** Celdas-auxiliares-de-alta-presión-empleadas-en-los-experimentos-(a-y-b).-Ejemplo-de-otro-tipo-de-montaje-de-alta-presión-de-los-que-disponemos-en-nuestro-laboratorio-(c).-

caída de presión.

En general los pequeños equipamientos de alta presión construidos en nuestro laboratorio tienen un aspecto como el que se muestra en la figura 3.7.c. Todos ellos disponen de un transductor de presión y una válvula de seguridad conectados al cuerpo principal del montaje. El sistema se termostatiza empleando una cinta calefactora de silicona enrollada a lo largo de todo el sistema y conectada a un controlador de temperatura PID (Omega), cuyo termopar lee la temperatura sobre la pared de la celda. De forma similar al reactor de alta presión de 60 mL que hemos visto anteriormente, estos sistemas se pueden agitar fácilmente introduciendo en su interior un imán teflonado y disponiendo los montajes sobre una placa magnetoagitadora.

### 3.5. Bombas de pistón de alta presión

Para introducir  $\text{CO}_2$  en los diferentes reactores empleados y llevar a cabo los experimentos de síntesis de materiales que se han llevado a cabo a lo largo de esta tesis se utilizaron dos bombas de pistón de alta presión ISCO 260D con una capacidad de 266 mL (figura 3.8). Ambas bombas están conectadas en serie por lo que se pueden utilizar cualesquiera de las dos o ambas de forma indistinta mientras se está llevando

a cabo un experimento. Disponen de una camisa externa por la que circula agua y que permite termostatarlas a la temperatura de trabajo de los experimentos. Las bombas permiten trabajar a caudal o a presión constante.



**Figura 3.8.** Bombas-de-pistón-de-alta-presión-ISCO-260D.-

El llenado de las bombas se realiza termostatizándolas a una temperatura inferior a los 283,2 K y conectándolas durante un tiempo determinado (aproximadamente unos 10-15 minutos) a una bala de CO<sub>2</sub>. De este modo, parte del vapor de la parte superior de la bala (cuyo contenido de CO<sub>2</sub> se encuentra en equilibrio líquido - vapor) condensará en el interior de las bombas. Posteriormente la bomba se termostatiza a una temperatura superior a la  $T_c$  y se comprime si es necesario por encima de la  $P_c$  hasta alcanzar condiciones supercríticas.

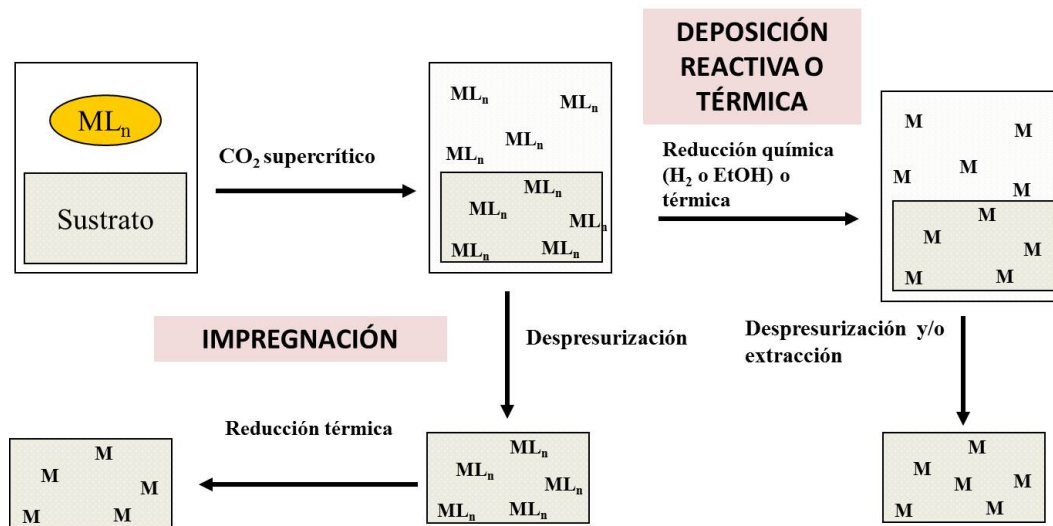
Las bombas están montadas sobre un carro con ruedas para facilitar su utilización en las diversos equipos de alta presión de los que disponemos en nuestro laboratorio.

### 3.6. Metodologías empleadas en la síntesis de materiales en fluidos supercríticos

Los experimentos de síntesis de materiales compuestos metal/suporte en CO<sub>2</sub> supercrítico se llevaron a cabo utilizando la técnica de deposición con fluidos supercríticos (SCFD) mediante cuatro métodos diferentes:

1. Impregnación.
2. Descomposición térmica *in situ*.
3. Deposición reactiva con  $H_2$  como agente reductor.
4. Deposición reactiva con alcoholes como agentes reductores.

Los cuatro métodos tienen en común una primera etapa de solubilización del precursor en el fluido supercrítico seguido de una etapa de impregnación del precursor sobre el soporte. La diferencia entre ellos radica en el proceso elegido para realizar la descomposición del precursor y obtener así las diferentes nanoestructuras metálicas soportadas. En la figura 3.9 se muestran de forma esquemática las metodologías utilizadas en este trabajo. A continuación se exponen de forma detallada el procedimiento de operación de cada una de estas metodologías.



**Figura 3.9.** Esquema de las metodologías empleadas en las síntesis de nanopartículas metálicas sobre sustratos porosos (adaptado de Zhang *et al.*<sup>5</sup>)

### 3.6.1. Impregnación

Este método consiste en la solubilización del precursor metálico en el fluido supercrítico a la vez que se pone en contacto esta disolución con el soporte a impregnar en un reactor de alta presión. Una vez transcurrido el tiempo necesario para que se produzca la solubilización del precursor en el fluido supercrítico y se alcance el equilibrio de adsorción, se despresuriza el reactor a través de una válvula de regulación. La despresurización se lleva a cabo haciendo burbujear la línea de venteo de salida sobre

acetona (o cualquier otro disolvente orgánico en el que el precursor sea soluble) para recoger el precursor sobrante y evitar que pase a la atmósfera. Una vez despresurizado el reactor se abre y se recupera el soporte impregnado. La etapa de descomposición del precursor adsorbido sobre el soporte se lleva a cabo en un horno tubular a alta temperatura bajo atmósfera inerte o reductora, generalmente *forming gas* (una mezcla de  $N_2$  y  $H_2$ , con un contenido menor del 5% de este último), aunque se puede emplear también  $N_2$  o  $H_2$  a baja presión.<sup>6</sup>

### 3.6.2. Descomposición térmica *in situ*

Una variación de la metodología anterior consiste en realizar la descomposición del precursor mientras el sistema aún se encuentra presurizado. De modo que una vez transcurrido el tiempo para el cual se ha alcanzado el equilibrio de adsorción se procede a aumentar la temperatura del reactor por encima de la temperatura de descomposición del precursor. En este caso es especialmente sensible el tema de la presión por razones de seguridad. Dado que estamos trabajando en un sistema cerrado a una densidad constante un aumento de temperatura provoca un aumento de presión que debe conocerse *a priori* para asegurar que los equipos utilizados pueden trabajar a esas presiones. Una vez transcurrido un periodo razonable de tiempo para llevar a cabo la descomposición del precursor se puede proceder a despresurizar el sistema. Adicionalmente se puede introducir en este punto una etapa de extracción supercrítica haciendo pasar  $CO_2$  limpio desde las bombas mientras se mantiene abierta la válvula de venteo de salida. De esta manera los posibles restos de ligando que hayan quedado en el interior del soporte saldrán arrastrados por el  $CO_2$  que entra limpio en el reactor, limpiando el propio material obtenido con esta metodología.

### 3.6.3. Deposición reactiva con $H_2$ como agente reductor

En esta metodología se emplea  $H_2$  puro como reductor del precursor metálico una vez está adsorbido sobre el soporte. Una cierta cantidad de  $H_2$  (siempre en gran exceso con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para reducir todo el precursor empleado) se introduce en el reactor a través de una celda auxiliar de 20 mL al mismo tiempo que se llena el sistema con  $CO_2$  supercrítico. La primera etapa de solubilización del precursor en el fluido supercrítico y de adsorción del mismo en el soporte es análoga al resto de metodologías. Transcurrida esta etapa, el proceso de reducción del precursor comienza en el momento en que se aumenta la temperatura del reactor. El  $H_2$  puede también adicionarse después de la etapa de disolución justo antes de iniciar el calentamiento. De este modo, al finalizar el periodo de calentamiento y despresurizado el reactor sobre acetona para evitar que restos del precursor sin reaccionar salgan a la atmósfera, obtenemos el material deseado. Al igual que en la metodología ante-

rior es conveniente introducir en este punto una etapa de extracción supercrítica como necesario proceso de limpieza del material obtenido.

#### **3.6.4. Deposición reactiva con alcoholes como agentes reductores**

Para este tipo de metodología empleamos alcoholes de bajo peso molecular como agentes reductores, habitualmente etanol o metanol. En el caso de estar trabajando con precursores organometálicos que tengan baja solubilidad en el fluido supercrítico se añade una pequeña cantidad del alcohol de modo que la adición de este cosolvente aumente la solubilidad del precursor. Incluso con precursores cuya solubilidad en el CO<sub>2</sub> supercrítico sea aceptablemente buena podemos añadir una pequeña cantidad del alcohol en el momento del llenado del reactor para que actúe simplemente como reductor. Por el contrario, cuando trabajamos con precursores inorgánicos en el reactor introducimos inicialmente una disolución de la sal inorgánica en etanol y al añadir el CO<sub>2</sub> se forma una fase de líquido expandido. En cualquiera de los casos, el proceso de disolución del precursor en el fluido supercrítico y la adsorción del mismo sobre el soporte se lleva a cabo de forma semejante al resto de las metodologías. Análogamente a la metodología anterior, el proceso de reducción comienza cuando se aumenta la temperatura del reactor. La etapa final de esta vía de síntesis puede incluir un proceso de extracción supercrítica, más necesaria si cabe en este caso para eliminar completamente los restos de alcohol que hayan podido quedar y proceder al secado del material.

Por lo general, las temperaturas requeridas para provocar la descomposición térmica a la forma metálica del precursor son superiores a las requeridas cuando se lleva a cabo la reducción con etanol o H<sub>2</sub> como agentes reductores, siendo esta última vía la que se produce a menor temperatura, al ser el H<sub>2</sub> un reductor más fuerte que el etanol.

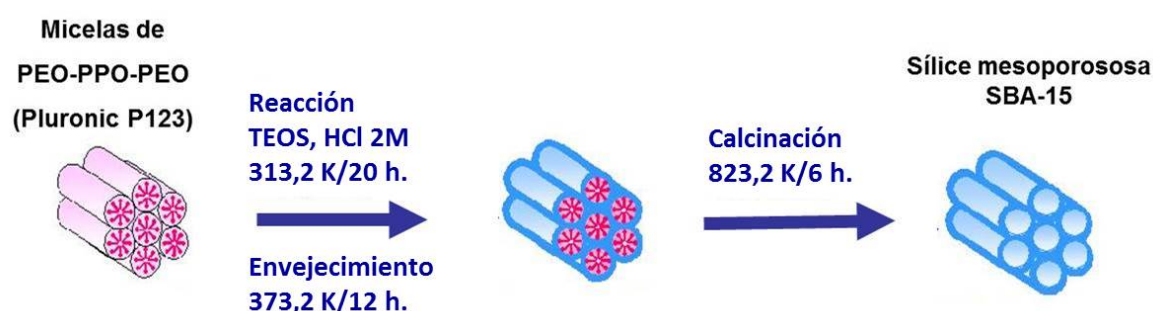
### **3.7. Soportes empleados**

En esta sección se describen los soportes empleados a lo largo de esta tesis sobre los cuales se han depositado diferentes nanoestructuras metálicas mediante CO<sub>2</sub> supercrítico.

#### **3.7.1. Sílice mesoporosa tipo SBA-15**

La sílice mesoporosa tipo SBA-15 (acrónimo de Santa Barbara Amorphous) es un soporte inorgánico que se sintetizó por primera vez en 1998 y que es ampliamente

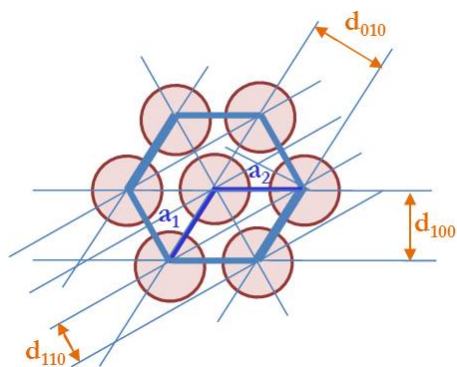
utilizado en la bibliografía como soporte para catalizadores o inmovilización de enzimas, como tamices moleculares, en liberación controlada de fármacos, etc, por la combinación de microporos y mesoporos que presenta, lo que le confiere una serie de ventajas frente a materiales exclusivamente microporosos o mesoporosos. Éste es un material micro-mesoporoso con un ordenamiento hexagonal de mesoporos entre los 4 y los 14 nm.<sup>7</sup> Las paredes entre los mesoporos son gruesas y porosas y son responsable de la elevada estabilidad hidrotérmica del material frente a otros materiales poroso de sílice como las MCM (Mobil Composition of Matter) o las HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) y permiten un mejor transporte molecular en aplicaciones como catálisis o adsorción.



**Figura 3.10.** Esquema de la síntesis de los soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15.

Este soporte ha sido sintetizado en nuestro laboratorio y ha sido caracterizado adecuadamente para conocer su estructura interna y sus propiedades texturales. Se ha preparado siguiendo un procedimiento similar al descrito por Zhao *et al.*<sup>8</sup> y esquematizado en la figura 3.10. En un experimento típico se disuelven aproximadamente 4,0 g del copolímero de bloque poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno-co-óxido de etileno), PEO-PPO-PEO, Pluronic P123, en 30 g de agua y 120 g de HCl 2M con agitación a 308,2 K. A continuación se añaden 8,5 g de tetraetilortosilicato, TEOS, manteniendo la agitación a 313,2 K durante 20 horas. La mezcla se deja envejecer posteriormente a 373,2 K sin agitación durante 12 horas. El residuo sólido se filtra, se lava varias veces con pequeñas fracciones de etanol y se calcina al aire a 823,2 K durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 1 K/min para eliminar completamente el surfactante.

Durante la síntesis el surfactante tribloque PEO-PPO-PEO de dimensiones adecuadas se organiza y forma agregados micelares cilíndricos que se disponen de forma hexagonal. Sobre esta estructura micelar se realiza la hidrólisis y condensación del precursor de óxido de silicio. Finalmente, tras el proceso de calcinación, se elimina el surfactante, manteniéndose el material poroso ordenado. Este material presenta una morfología hexagonal formada por una distribución ordenada de mesoporos cilíndricos tal y como se representa en la figura 3.11.



**Figura 3.11.** Geometría de la celda hexagonal en un sílice mesoporoso tipo SBA-15. –

fracción característico. Los difractogramas presentan tres picos bien resueltos que corresponden con las reflexiones (100), (110) y (200) para valores de  $2\theta$  de 0,88, 1,54 y 1,78°, respectivamente, lo que corresponde con una simetría hexagonal  $P6mm$ . Para el ejemplo de la figura 3.12, del primer pico se determinó el espaciado entre los planos (100) que resultó ser de 10,14 nm. El parámetro de celda se corresponde con la distancia entre el centro de dos poros contiguos y se calculó con la relación geométrica  $a = 2/\sqrt{3} d_{100}$ , siendo igual a 11,70 nm.

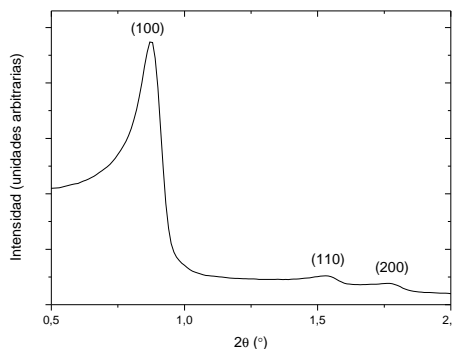
A diferencia de los materiales mesoporosos del tipo MCM-41, los materiales mesoporosos de tipo SBA-15 están interconectados a través de poros micro y mesoporosos. Los microporos en las paredes mesoporosas derivan de los bloques de óxido de polietileno (PEO) en el copolímero de bloque que se encuentran en contacto con la disolución acuosa y sobre los que condensa el TEOS, mientras que los bloques de óxido de polipropileno (PPO) son más hidrofóbicos y proporcionan la estructura interna de los mesoporos.<sup>9</sup>

Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de estos materiales (figura 3.13) muestran un comportamiento tipo IV (a) con un ciclo de histéresis H1 característico de materiales mesoporosos con canales cilíndricos bien definidos.<sup>10</sup> El bucle de histéresis

Los parámetros de la síntesis como la temperatura, el pH, la adición de aditivos como co-surfactantes, agentes de hinchamiento, electrolitos, sales, etc, se pueden variar en gran medida para modificar el tamaño de los poros y las propiedades generales del material, así como la morfología del mismo.

Esta estructura ordenada se puede observar mediante difracción de Rayos X de ángulo bajo (figura 3.12) dado que el espaciado entre poros cilíndricos presenta un patrón de di-

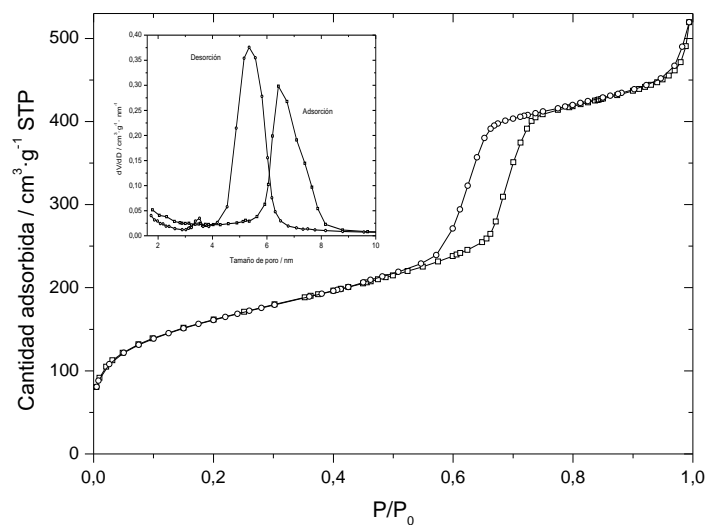
fracción característico. Los difractogramas presentan tres picos bien resueltos que corresponden con las reflexiones (100), (110) y (200) para valores de  $2\theta$  de 0,88, 1,54 y 1,78°, respectivamente, lo que corresponde con una simetría hexagonal  $P6mm$ . Para el ejemplo de la figura 3.12, del primer pico se determinó el espaciado entre los planos (100) que resultó ser de 10,14 nm. El parámetro de celda se corresponde con la distancia entre el centro de dos poros contiguos y se calculó con la relación geométrica  $a = 2/\sqrt{3} d_{100}$ , siendo igual a 11,70 nm.



**Figura 3.12.** Difactograma de bajo ángulo del soporte de sílice mesoporoso tipo SBA-15. –

de tipo H1 es angosto y las ramas de adsorción y desorción son prácticamente paralelas entre sí.

Las distribuciones de tamaño de poro para estos materiales se muestra en la figura 3.13. Estas distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron mediante el método BJH para un modelo de poro cilíndrico<sup>11</sup>, y la ecuación de Kelvin con el espesor estadístico. Ambas distribuciones de tamaño de poro son estrechas con máximos de diámetro de poro de 6,9 nm para la rama de adsorción y de 4,8 nm para la rama de desorción. El mecanismo y el origen del ciclo de histéresis en la isoterma de desorción es todavía materia de discusión.<sup>12</sup>,

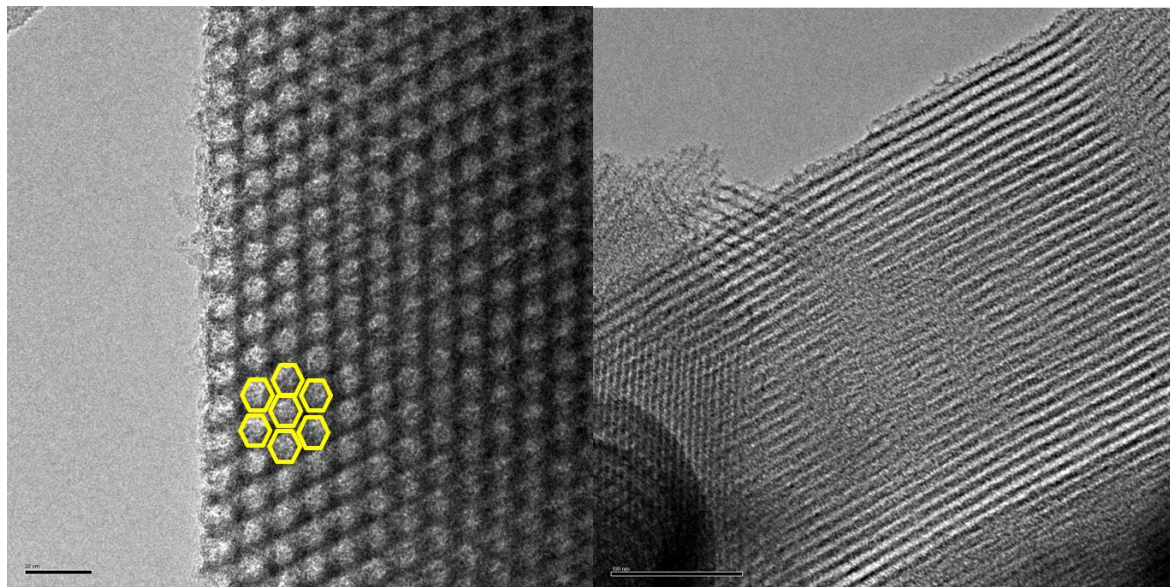


**Figura 3.13.** Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de un soporte de sílice mesoporosa tipo SBA-15.

En un material con poros distribuidos regularmente y sistemas de poros independientes, el ciclo de histéresis se debe a la diferente geometría que adopta el menisco del gas durante el proceso de condensación y evaporación de  $N_2$ . Además se considera la posibilidad de la existencia de estados metaestables del gas durante el proceso de condensación.

En concreto, un estudio realizado por Neimark *et al.*<sup>13</sup>, en el cual aplican cálculos NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*) demuestra que en un poro cilíndrico la condensación está condicionada por la temperatura, el tamaño del poro y la longitud del canal. En un soporte de sílice tipo SBA-15, la condensación ocurre espontáneamente y puede incluir estados metaestables, mientras que la evaporación en la etapa de desorción tiene lugar en equilibrio. Por tanto en base a consideraciones termodinámicas se debería considerar la rama de desorción para el cálculo del tamaño de poro mediante el método BJH. Sin embargo, teniendo en cuenta las limitaciones de este método que tiende a subestimar los tamaños de poro en comparación con cálculos de NLDFT, se elige la

rama de adsorción de la isoterma para estimar el tamaño de poro, de acuerdo con el trabajo publicado por Zhao *et al.*<sup>8</sup>,



**Figura 3.14.** Imágenes-TEM-del-soporte-de-sílice-mesoporosa-tipo-SBA-15.-En-amarillo-detalle-de-la-geometría-hexagonal-de-los-canales.-

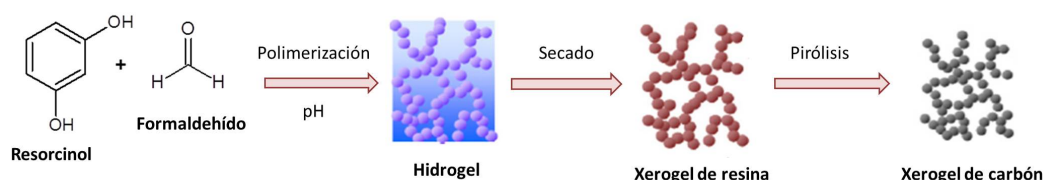
La figura 3.14 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del soporte de sílice mesoporosa tipo SBA-15 sintetizado. En ellas se observa la estructura 2D hexagonal que se ha detallado anteriormente. Se muestran la vista frontal de la estructura (figura 3.14.a) y la vista longitudinal (figura 3.14.b). En esta última se puede medir el diámetro del canal aproximado y se observa que coincide con el máximo en la distribución de tamaño de poro obtenido de la rama de adsorción de la isoterma de adsorción. Sobre la vista frontal se ha destacado el empaquetamiento hexagonal que presentan los canales del material.

### 3.7.2. Xerogeles de carbón mesoporoso

Los xerogeles de carbón mesoporoso empleados en este trabajo fueron proporcionados por el profesor Eduardo Enciso del Departamento de Química-Física I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Los xerogeles de carbón son materiales nanoestructurados generados por reacción entre resorcinol y formaldehído en medio básico y posterior calcinación de la resina obtenida a 1173 K, siguiendo un procedimiento similar a los descritos en la bibliografía<sup>14, 15</sup>, (figura 3.15). Las variables que influyen sobre la formulación de la resina formada son la temperatura, la relación molar resorcinol/formaldehído (que suelen oscilar entre 1:1 y 1:3, generalmente empleando un exceso de formaldehído para maximizar

la densidad de entrecruzamiento del xerogel), la concentración de los reactivos y el tipo de catalizador empleado.



**Figura 3.15.** Esquema de la síntesis de un xerogel de carbón mesoporoso. –

Los parámetros que afectan en mayor medida a las propiedades de los geles son la relación resorcinol/catalizador (relacionada con el pH inicial de la disolución del precursor) y la concentración del resto de reactivos. La variación de estos parámetros provoca cambios significativos en las propiedades porosas finales del gel orgánico, pudiendo pasar de un gel altamente poroso a un material totalmente no poroso. Cuando se utilizan altas concentraciones de catalizador se producen materiales con pequeños poros mientras que el empleo de concentraciones bajas de catalizador da lugar a la formación de poros más grandes.<sup>16</sup> Otras variables que afectan al desarrollo de la porosidad son la temperatura o la naturaleza del disolvente utilizado en la fase de secado.<sup>17</sup>

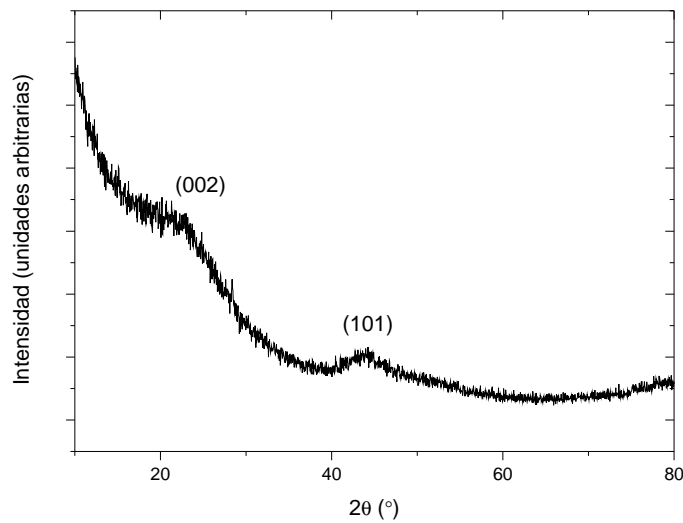
El proceso de secado es uno de los pasos más importantes en la producción de las resinas de resorcinol - formaldehído. Los factores asociados con el secado del gel son de gran relevancia ya que el tipo de secado (secado subcrítico, secado supercrítico o liofilización) o el disolvente utilizado para reemplazar al disolvente en los poros va a condicionar las propiedades de la resina final permitiendo mantener la estructura original del gel o por el contrario provocando una contracción de la estructura.

Los geles de resina resorcinol - formaldehído utilizados en este trabajo poseen una estructura en la región de los meso - macroporos bien desarrollada, aunque carecen de una microporosidad relevante. La pirólisis o calcinación de estas resinas permite obtener xerogeles de carbón con una microporosidad significativa sin apenas modificar la estructura original del gel. Esta etapa de carbonización elimina las cadenas poliméricas no entrecruzadas y los grupos oxigenados e hidrogenados lábiles que se encuentran en la superficie, dando lugar a un carbón poroso térmicamente estable y nanoestructurado.

La composición de este soporte se determinó por análisis elemental, resultando un contenido de 93 % de C, 6 % de O, 0,8 % de H y 0,1 % de N.

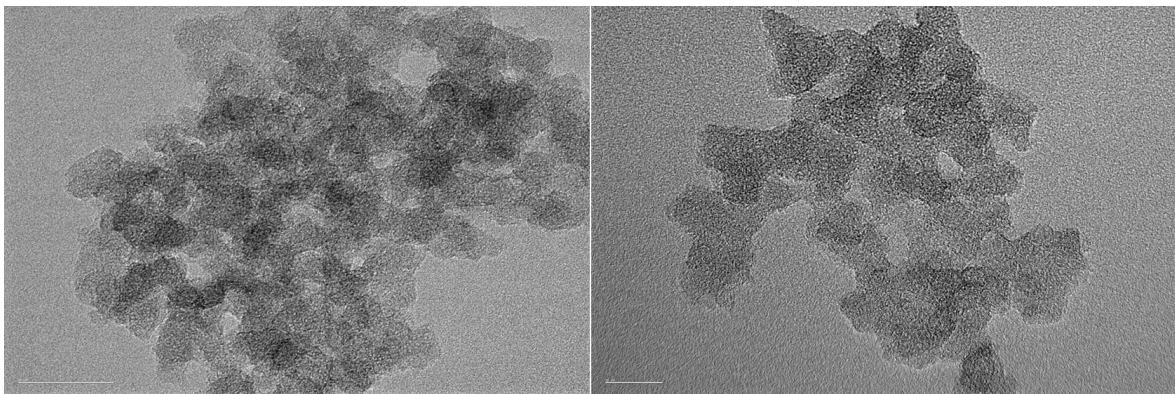
Este tipo de carbones presentan una estructura amorfa sin orden a largo alcance, tal y como se observa en el difractograma obtenido para uno de ellos (figura 3.16).

En el difractograma se observan dos bandas anchas a valores de  $2\theta$  de 23 y 44° correspondientes a los planos (002) y (101) del grafito, respectivamente.<sup>18</sup> Estas reflexiones son características de estructuras grafiticas amorfas, aunque se han ensanchado



**Figura 3.16.** Difractograma obtenido para un xerogel de carbón mesoporoso. –

y desplazado hacia ángulos más bajos debido al desorden.<sup>19,</sup>

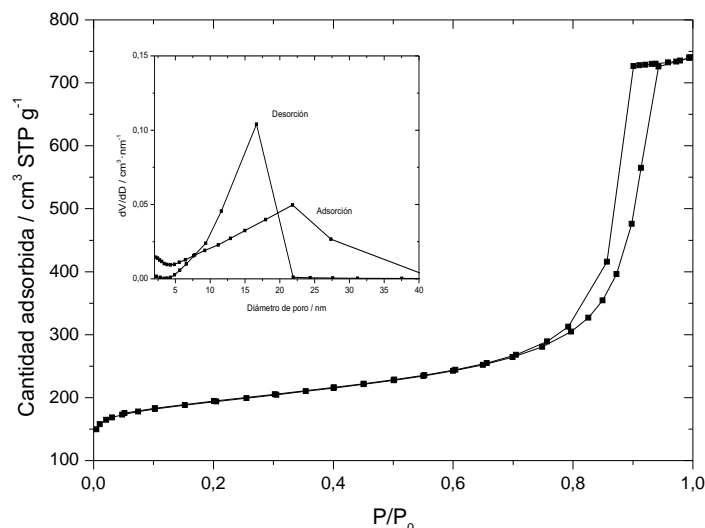


**Figura 3.17.** Imágenes-TEM de un xerogel de carbón mesoporoso. –

Estos xerogeles de carbón mesoporoso se observaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), tal y como se muestran en la figura 3.17. Como se puede ver en las imágenes los xerogeles de carbón presentan una estructura amorfa sin ningún tipo de ordenamiento a largo alcance.

Los parámetros texturales de estos materiales se determinaron mediante la medida de sus isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K (figura 3.18). Los xerogeles de carbón utilizados en esta tesis presentan una isoterma de tipo IV(a) característica de sólidos mesoporosos, con un ciclo de histéresis de tipo H1 ya que ambas ramas de la curva están casi verticales y paralelas en un amplio intervalo de presiones de adsorción-desorción del gas.<sup>10,</sup>

A lo largo de esta tesis se emplearon xerogel de carbón con  $S_{BET}$  entre 640-650  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las distribuciones de tamaño de poro para estos materiales se muestra en la figura 3.13. Estas distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron mediante el método BJH para un modelo de poro cilíndrico<sup>11</sup>, dando diámetros de poro alrededor de los 14 nm en la rama de desorción y de 22 nm en la rama de adsorción.



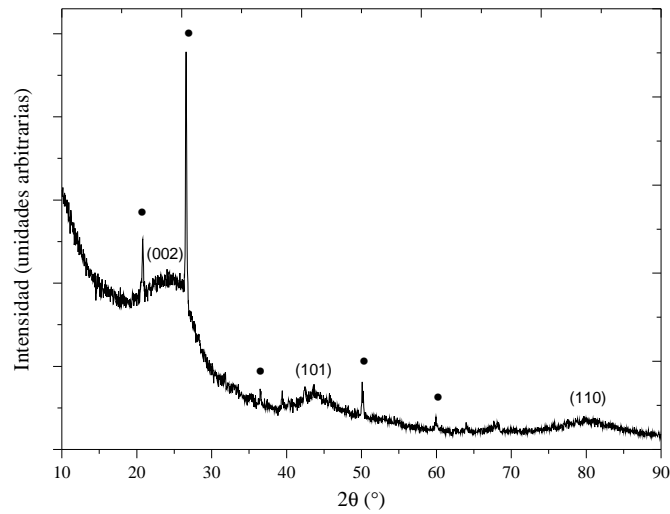
**Figura 3.18.** Isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$  de un xerogel de carbón mesoporoso. –

### 3.7.3. Aerogel de carbón poroso

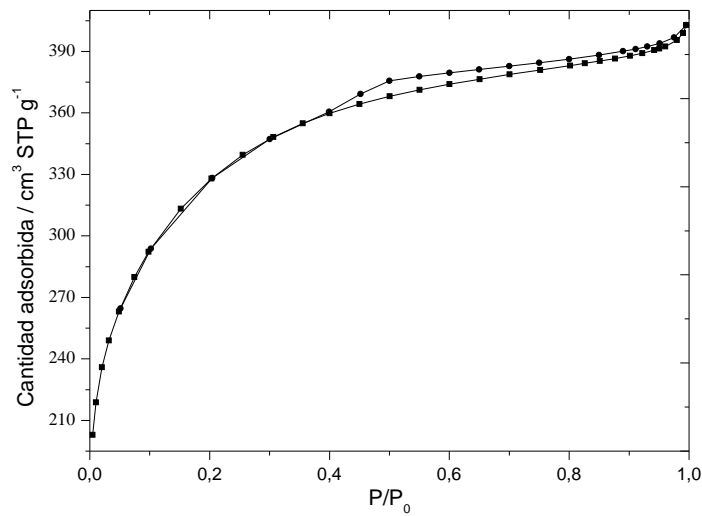
Los aerogel de carbón poroso utilizados en este trabajo fueron cedidos por la empresa CEPESA. La figura 3.19 muestra el difractograma de Rayos X de este soporte. Se observan tres bandas anchas a valores de  $2\theta$  de  $23^\circ$ ,  $44^\circ$  y  $80^\circ$  que corresponden con las reflexiones de los planos (002), (101) y (110) del grafito. Además se han señalado otras señales muy agudas que indican la presencia de un cierto orden a corto alcance.

Las propiedades texturales de este soporte se determinaron mediante la medida de sus isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$  (figura 3.20).

La isoterma obtenida presenta un mezcla de los tipos I(b) y II, puesto que la isoterma de adsorción comienza siendo una curva convexa bastante abrupta para presiones relativas bajas, típico de materiales microporosos (característica de un tipo I(b)) y partir de presiones intermedias la curvatura disminuye ligeramente pero no llega a alcanzar la horizontalidad. En el tramo de presiones relativas más altas los poros se siguen llenando y la curva adopta la forma de un tipo II. Por otro lado, presenta un ciclo de histéresis como las isothermas tipo IV(b).<sup>10</sup>,



**Figura 3.19.** Difractograma obtenido para un aerogel de carbón.—



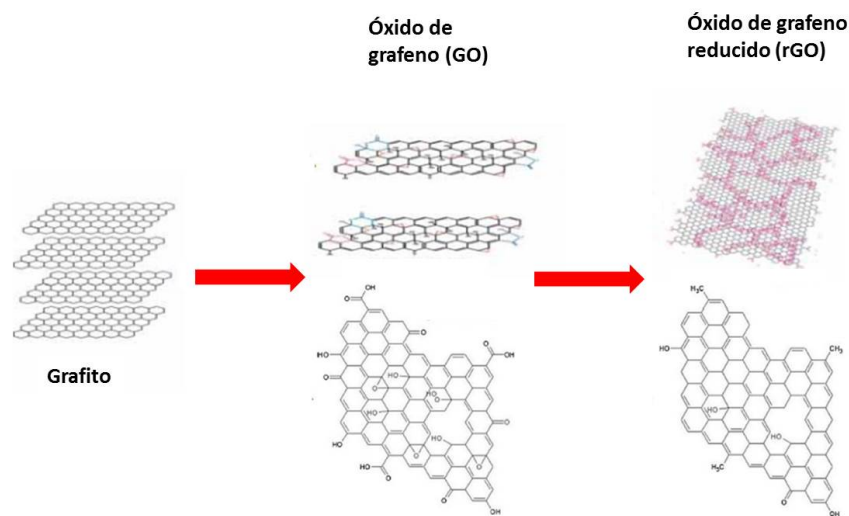
**Figura 3.20.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para un aerogel de carbón poroso.—

El ciclo de histéresis es estrecho asemejándose a un tipo H4, típico de carbones micro-mesoporosos.

La superficie BET calculada para este soporte es de  $1250 m^2/g$ . Para el mesoporo, el tamaño de poro estimado a partir del método BJH para un modelo de poro cilíndrico fue de 3,0 nm para la rama de adsorción y de 2,5 nm para la rama de desorción.

### 3.7.4. Láminas de óxido de grafeno reducido

El grafeno es una forma alotrópica bidimensional del carbono en la que los átomos están formando una estructura laminar infinita mediante hibridación  $sp^2$  en la que se comparte la densidad electrónica de los orbitales  $p$  del carbono. Hasta la fecha es el material más delgado conocido, con un espesor de tan solo un átomo. Además presenta excepcionales propiedades mecánicas como una dureza superior a la del diamante o el acero, por ejemplo. Es un material sumamente flexible y resistente, muy buen conductor del calor y la electricidad. Por su descubrimiento, Geiv y Novoselov recibieron el Premio Nobel de Física el año 2010.

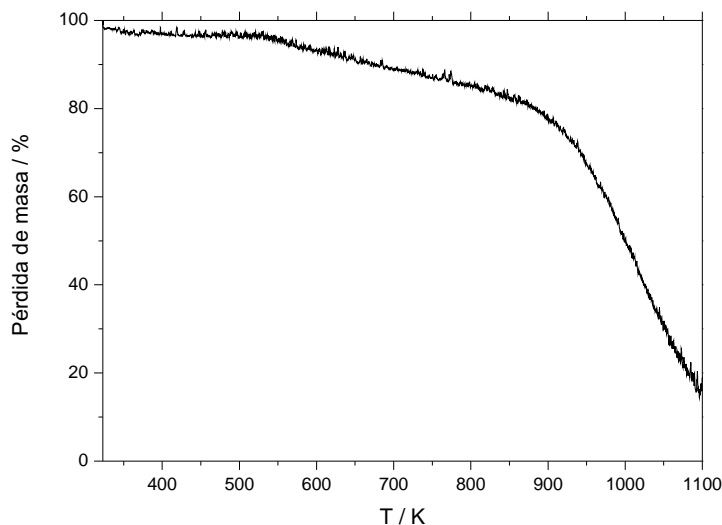


**Figura 3.21.** Esquema de la síntesis de láminas de óxido de grafeno reducido a partir de grafito.

Existen varios procedimientos para obtener grafeno, siendo el más utilizado la reducción del óxido de grafeno (*graphene oxide*, *GO*) a partir de la exfoliación química del grafito (figura 3.21). El tratamiento químico al que es sometido el grafito produce la oxidación de las láminas de grafeno a óxido de grafeno, con su consiguiente exfoliación pero presentando multitud de grupo funcionales anclados en su superficie (grupos hidroxilos, carbonilos, epoxi y carboxilos). Este óxido de grafeno posee propiedades que difieren a las del grafeno, dado que es un aislante eléctrico y tiene carácter hidrofílico. Por ello debe ser reducido para recuperar, en parte, las propiedades únicas del grafeno. La reducción puede llevarse a cabo mediante un tratamiento químico o un tratamiento térmico. De este modo se obtiene un óxido de grafeno reducido (*reduced graphene oxide*, *rGO*). En el producto final quedan todavía muchos defectos, incluyendo un alto porcentaje de los grupos funcionales remanentes del tratamiento inicial al grafito. Por otro lado, en ausencia de estabilizantes o disolvente, el material tiende a agregarse parcialmente y las láminas vuelven a empaquetarse.

En esta tesis se ha utilizado láminas de óxido de grafeno reducido obtenido por reducción química y suministrado por la empresa Graphenea. Este material presenta una superficie BET de entre 423 y 500 m<sup>2</sup>/g, un valor elevado pero muy inferior al valor teórico próximo a los 2630 m<sup>2</sup>/g. El análisis elemental proporcionado por la empresa para este material muestra el siguiente contenido atómico: C (76,5%), H (1,6%), N (5,4%), S (0,0%) y O (16,5%). Este alto contenido de oxígeno es debido a la presencia de grupos funcionales sobre la superficie.

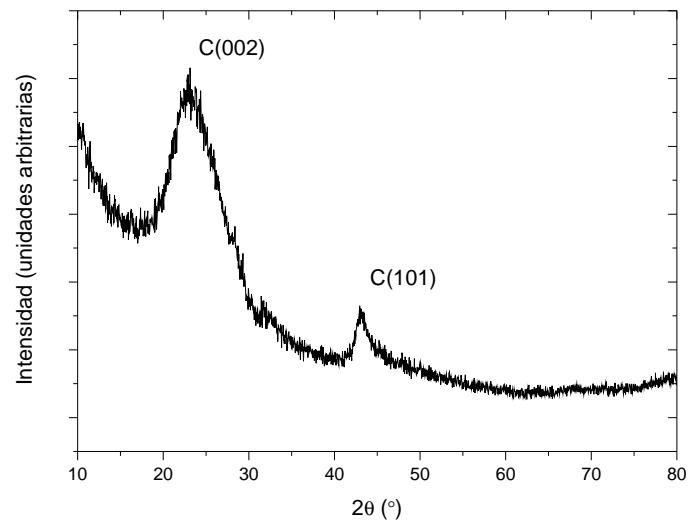
La estabilidad térmica de este material se estudió llevando a cabo un análisis termogravimétrico del mismo en corriente de N<sub>2</sub> (figura 3.22). Se observa una primera pérdida de masa hasta los 400 K debida a liberación de moléculas de agua adsorbidas. A partir de esta temperatura y hasta los 900 K se puede asignar un salto debido a la pérdida de los grupos oxigenados presentes en la superficie del grafeno. El tercer salto que se observa hasta los 1100 K se puede identificar como la pirólisis de estos grupos oxigenados para formar CO, CO<sub>2</sub> y vapor de agua. El elevado contenido de oxígeno presente en este óxido de grafeno reducido y por ende un gran número de grupos funcionales justifica las pérdidas de masa tan acusadas que encontramos en el termograma.



**Figura 3.22.** Análisis termogravimétrico de láminas de óxido de grafeno reducido. –

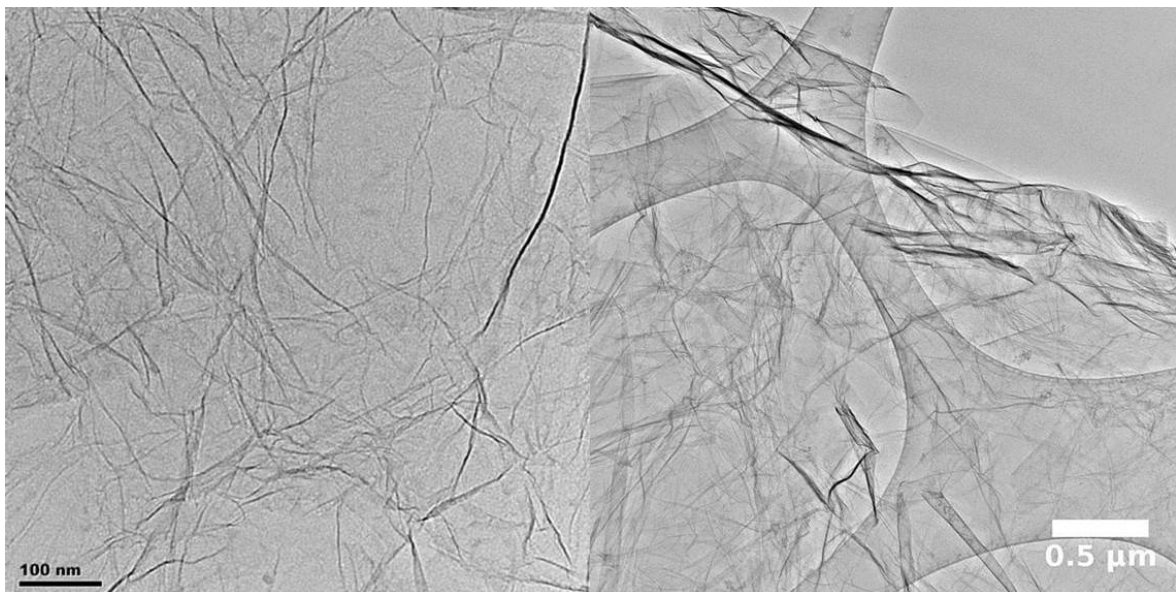
El análisis por difracción de Rayos X del óxido de grafeno reducido se muestra en la figura 3.23. En el difractograma se observan dos bandas centradas en valores de  $2\theta$  de 23 y 43° correspondientes a los planos (002) y (101) del grafito, lo que nos indicaría que las láminas de grafeno de nuestra material están parcialmente agregadas.

En la figura 3.24 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión del soporte tal cual fue suministrado. Las imágenes muestran láminas individuales de grafeno que se presentan a modo de «sábana». En otras regiones de la muestra estas



**Figura 3.23.** Difractograma de un óxido de grafeno reducido. –

láminas aparecen agregadas en multicapas.



**Figura 3.24.** Imágenes TEM de láminas de óxido de grafeno reducido. –



# Bibliografía

- [1] E. Pérez Velilla. *Tesis Doctoral*. Universidad Complutense de Madrid, 2007.
- [2] E. Pérez, A. Cabañas, J.A.R. Renuncio, Y. Sánchez-Vicente, and C. Pando. High-pressure phase equilibria for the binary system carbon dioxide + dibenzofuran. *Journal of Supercritical Fluids*, 46:238–244, 2008.
- [3] E. Pérez, A. Cabañas, J.A.R. Renuncio, Y. Sánchez-Vicente, and C. Pando. Cosolvent Effect of Methanol and Acetic Acid on Dibenzofuran Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53:2649–2653, 2008.
- [4] M.J. Tenorio, A. Cabañas, C. Pando, and J.A.R. Renuncio. Solubility of Pd(hfac)<sub>2</sub> and Ni(hfac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in supercritical carbon dioxide pure and modified with ethanol. *Journal of Supercritical Fluids*, 70:106–111, 2012.
- [5] Y. Zhang and C. Erkey. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review. *Journal of Supercritical Fluids*, 38:252–267, 2006.
- [6] D. Sanli, S.E. Bozbag, and C. Erkey. Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO<sub>2</sub>: Part II. chemical transformations. *Journal of Material Science*, 47:3469–3492, 2012.
- [7] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, and R. Ryoo. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chemical Materials*, 12:1961–1968, 2000.
- [8] D.Y. Zhao, Q.S. Huo, F.L. Feng, B.F. Chmelka, and G.D. Stucky. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of American Chemical Society*, 120:6024–6036, 1998.
- [9] V. Meynen, P. Cool, and E.F. Vansant. Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 104:26–38, 2007.
- [10] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing. Physisorption of gases, with special reference

- to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, 87:1051–1069, 2015.
- [11] E.P. Barrett, L.G. Joyner, and P.P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of American Chemical Society*, 73:373–380, 1951.
- [12] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, and M. Thommes. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Springer, 2004.
- [13] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, and A. Vishnyakov. Adsorption hysteresis in nanopores. *Physical Reviews E*, 62:R1493–R1496, 2000.
- [14] R.W. Pekala and F.M. Kong. Resorcinol-formaldehyde aerogels and their carbonized derivatives. *Polymer Preprints*, 30:221–223, 1989.
- [15] N. Job, R. Pirard, J. Marien, and J.P. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process. *Carbon*, 42:619–628, 2004.
- [16] S.A. Al-Muhtaseb and J.A. Ritter. Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced Materiales*, 15:101–114, 2003.
- [17] N. Job, F. Panariello, M. Crien, J.P. Pirard, and A. Léonard. Rheological determination of the sol–gel transition during the aqueous synthesis of resorcinol-formaldehyde resins. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 293:224–228, 2007.
- [18] L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, and D. Harris. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. *Carbon*, 39:1821–1833, 2001.
- [19] J.M.D. Tascón. Materiales de carbón: estructuras y formas. *Óptica Pura y Aplicada*, 40:149–159, 2007.

## Capítulo 4

# ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DE PRECURSORES METÁLICOS DE Ru EN CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO: Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod), Ru(acac)<sub>3</sub> Y RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O

### 4.1. Introducción

El diseño de procesos y productos más sostenibles, que minimicen el uso y generación de sustancias contaminantes y reduzcan los requerimientos energéticos está ganando mucha atención debido a sus beneficios económicos y medioambientales.<sup>1, 2</sup> En este contexto, se está extendiendo el uso de los fluidos supercríticos, y en concreto de CO<sub>2</sub> supercrítico como disolvente sostenible en síntesis química y en operaciones de separación y procesado de materiales.<sup>3-5</sup> La tecnología basada en la utilización de fluidos supercríticos ha sido aplicada a diferentes sectores incluyendo agricultura y alimentación, tratamiento de residuos, industria cosmética y farmacéutica, en medicina, en la industria textil y en la industria de la microelectrónica. Para llevar a cabo todos estos procesos es esencial el conocimiento de las propiedades físico-químicas del sistema, en especial del equilibrio de fases tanto de sistemas con un solo componente puro como de sistemas de dos o más componentes (sistemas binarios o ternarios y mezclas).<sup>6</sup> En concreto para sintetizar con éxito materiales en fluidos supercríticos se requiere conocer la solubilidad de los precursores utilizados, normalmente sólidos, en el fluido con el que se vaya a trabajar.

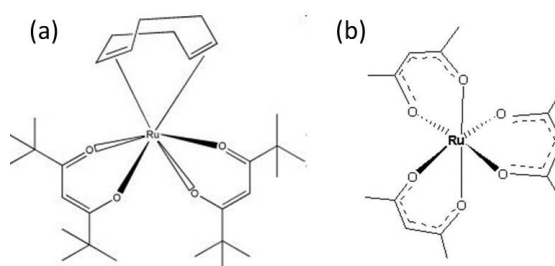
El CO<sub>2</sub> supercrítico (scCO<sub>2</sub>) es el disolvente más empleado para depositar metales sobre diferentes soportes mediante la técnica de deposición mediante fluidos supercríti-

cos (SCFD).<sup>7-9</sup> Este método se ha aplicado a la deposición de nanopartículas metálicas y láminas finas sobre soportes inorgánicos planos y porosos y sobre soportes poliméricos. El uso de esta técnica implica la impregnación y/o la reacción de un precursor metálico disuelto en el fluido supercrítico. El uso de  $scCO_2$  en estos procesos de metalización presenta una serie de ventajas sobre los métodos convencionales de deposición como la alta difusividad y baja viscosidad y tensión superficial del  $CO_2$  supercrítico que favorece la penetración del mismo hacia el interior de los poros del material. La mayor limitación a la hora de llevar a cabo este tipo de procesos es la baja solubilidad en  $scCO_2$  de los precursores inorgánicos más comunes. Sin embargo, los compuestos organometálicos y metal-orgánicos en los que el centro metálico está fuertemente apantallado por ligandos orgánicos muy voluminosos presentan una elevada solubilidad en  $scCO_2$ .<sup>10</sup> El conocimiento de los datos de solubilidad y su variación con la presión y temperatura es esencial para el diseño de estos procesos de metalización. Hasta la fecha la solubilidad de un gran número de complejos metálicos con diversos ligandos en  $CO_2$  supercrítico ha sido estudiado experimentalmente.<sup>6, 10-14</sup> Se ha encontrado que, de forma general, los complejos que contienen ligandos ciclopentadienilo y carbonilo presentan una elevada solubilidad en dióxido de carbono supercrítico.<sup>15</sup> Otros complejos que contienen ligandos como  $\beta$ -dicetonas, ditiocarbamatos, fosfinas o aminas también son bastante solubles y pueden ser utilizados en aplicaciones con dióxido de carbono.<sup>11, 13</sup> Los ligandos fluorados también favorecen la solubilización en  $CO_2$  supercrítico, aunque para algunas aplicaciones la contaminación por flúor puede ser un problema.

Uno de los objetivos de esta tesis doctoral es la fabricación de materiales compuestos Ru/Soporte y el conocimiento de la solubilidad en  $scCO_2$  de los diferentes compuestos organometálicos de rutenio disponibles comercialmente es imprescindible. Lamentablemente, los datos de solubilidad de compuestos organometálicos de rutenio en dióxido de carbono supercrítico que encontramos en la bibliografía son escasos. Aschenbrenner *et al.*<sup>14</sup> han estudiado la solubilidad de tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) rutenio (III),  $[Ru(tmhd)_3]$ , bis(ciclopentadienil) rutenio (II),  $[Ru(cp)_2]$  y bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)(1,5-ciclooctadieno) rutenio (II),  $[Ru(tmhd)_2(cod)]$  en  $scCO_2$  a 333 K y presiones entre 10,0 y 15,0 MPa. Las medidas se llevaron a cabo utilizando un método dinámico-gravimétrico. Se observó un incremento de la solubilidad al aumentar el número de ligandos por centro metálico y con el estado de oxidación, siendo  $Ru(tmhd)_3$  el más soluble, seguido de  $Ru(tmhd)_2(cod)$  y finalmente  $Ru(cp)_2$ . Yoda *et al.*<sup>16</sup> han investigado la solubilidad de acetilacetato de rutenio (III),  $[Ru(acac)_3]$  a 313 K y presiones desde 10,0 a 30,0 MPa. Las medidas de solubilidad se llevaron a cabo recirculando la disolución de  $CO_2$  a través de una columna empaquetada con el soluto y la inyección directa de la muestra a un sistema HPLC, con tan solo una hora de tiempo de equilibrado. Más recientemente, Caputo *et al.*<sup>17</sup> también han medido la solubilidad de  $Ru(acac)_3$  a 313 y 353 K y presiones entre 15,0 y 22,0 MPa. En este caso, sin embargo, los datos de solubilidad se han obtenido mediante un método gravimétrico tras un periodo de agitación de 24 horas. Como veremos más adelante los

distintos datos de solubilidad a 313 K para  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  muestran grandes discrepancias.

En este capítulo se completarán los datos de solubilidad existentes en la bibliografía para los precursores  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  (figura 4.1.a) y  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  (figura 4.1.b), empleando para ello una celda de observación de alta presión y volumen variable de la que disponemos en nuestro laboratorio, además de resolver las discrepancias que existen entre los datos de solubilidad publicados hasta la fecha. Los datos de solubilidad obtenidos se correlacionarán con ecuaciones semiempíricas que permiten la interpolación de los datos de solubilidad a diferentes condiciones.



**Figura 4.1.** (–

a) y acetilacetato de rutenio (III),  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$  (b)] Compuestos organometálicos de rutenio estudiados: bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)(1,5-ciclooctadieno) rutenio (II),  $[\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})]$  (a) y acetilacetato de rutenio (III),  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$  (b).

Por otro lado, los precursores inorgánicos (cloruros y nitratos, principalmente) sólo se disuelven aceptablemente en agua sub y supercrítica, y han sido utilizados para sintetizar nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos en este medio.<sup>18</sup> La principal ventaja de su uso es el bajo coste de estos precursores inorgánicos; sin embargo el agua supercrítica es muy corrosiva y el equipamiento para trabajar en estas condiciones tan agresivas implica el uso de aceros ferríticos y austeníticos con base de níquel y cromo, lo que encarece globalmente el proceso.<sup>19</sup> En este sentido existen algunos trabajos en los que estos precursores inorgánicos se han empleado en mezclas de dióxido de carbono supercrítico y metanol o etanol como cosolventes.<sup>20–25</sup> La descomposición de estos precursores inorgánicos se puede llevar a cabo en  $\text{scCO}_2$ . La reacción suele tener lugar a temperaturas mucho más bajas y en un medio no corrosivo. Sin embargo, es necesario añadir un cosolvente para favorecer la disolución del precursor metálico en  $\text{scCO}_2$  y subsecuentemente descomponerlo al aumentar la temperatura. Sin embargo, no hay en la bibliografía datos sobre la solubilidad de estos precursores inorgánicos en este tipo de sistemas ni el efecto de los cosolventes empleados, no habiendo tampoco información sobre la estabilidad térmica de los precursores en las mezcla sub o supercríticas.

En este capítulo se estudiará la solubilidad del sistema  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{cosolvente}/\text{CO}_2$  y su estabilidad térmica.

## 4.2. Modelos de correlación de solubilidad de sólidos en $scCO_2$

Tanto la obtención de los datos experimentales como la correlación de estos con modelos capaces de explicar y predecir el comportamiento de estos sólidos son muy importantes a la hora de desarrollar procesos con fluidos supercríticos. Una forma de correlacionar los datos obtenidos es utilizar ecuaciones de estado sencillas como la de Soave – Redlich – Kwong o Peng – Robinson<sup>26</sup>, junto con reglas de mezclas como las de Van der Waals.<sup>27</sup> Otros autores utilizan relaciones empíricas y semiempíricas más sencillas como el modelo de Chrastil<sup>28</sup>, o el modelo propuesto por Méndez-Santiago y Teja.<sup>29</sup> Ambos modelos relacionan la solubilidad del compuesto sólido con la densidad del fluido supercrítico. Este tipo de modelos semiempíricos tienen la ventaja sobre las ecuaciones de estado de no necesitar conocer las propiedades del sólido. Este detalle es importante en el caso de compuestos organometálicos que descomponen mucho antes de alcanzar su punto crítico. Algunos autores solventan la falta de conocimiento de estas propiedades utilizando el método de contribución de grupos,<sup>30</sup> con el cual se pueden estimar de forma aproximada estas parámetros considerando solo los ligandos pero no el centro metálico, por lo que, en general, estas aproximaciones no son buenas. Otros autores, sin embargo, han utilizado las constantes críticas del compuesto organometálico como parámetros ajustables del modelo.<sup>13</sup> Esta aproximación incrementa en dos el número de parámetros y hace que la ecuación de estado pierda capacidad predictiva. Debido a estas limitaciones los datos de solubilidad recogidos en este capítulo se han ajustado utilizando los métodos semiempíricos que se recogen a continuación.

### 4.2.1. Modelo de Chrastil

El modelo de Chrastil establece una relación lineal entre el logaritmo de la concentración de soluto en un gas a alta presión y el logaritmo de la densidad de dicho gas:<sup>28</sup>

$$\ln C = a + \frac{b}{T} + k \ln \rho \quad (4.1)$$

donde  $C$  es la concentración de soluto en el gas expresada en gramos por litro,  $\rho$  es la densidad del gas en gramos por litro y  $a$ ,  $b$  y  $k$  son parámetros ajustables.

Esta expresión es muy utilizada en la bibliografía para correlacionar datos de solubilidad, ya que es muy sencilla y resulta adecuada para muchos sistemas. Se basa en un modelo muy simplificado de lo que ocurre en una disolución. Según este modelo una molécula de soluto, A, se solvata con  $k$  moléculas de gas, B, según el siguiente equilibrio:



La constante de equilibrio,  $K$ , expresada en forma logarítmica es:

$$\ln K + \ln[A] + k \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (4.3)$$

Por otro lado, la constante de equilibrio se puede expresar como  $\ln K = \Delta_{solv}H/RT + q_s$ , y la concentración de soluto libre se puede aproximar mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron a  $\ln[A] = \Delta_{vap}H/RT + q_v$ .  $\Delta_{solv}H$  y  $\Delta_{vap}H$  son las entalpías de solvatación y vaporización, respectivamente, y  $q_s$  y  $q_v$  son constantes relacionadas con la entropía. Sustituyendo en la ecuación anterior queda:

$$\frac{\Delta H}{RT} + q + k \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (4.4)$$

donde  $\Delta H = \Delta_{solv}H + \Delta_{vap}H$  es el intercambio total de energía del proceso y  $q = q_s + q_v$ . Considerando que el volumen de la disolución es igual al del disolvente puro, entonces  $[B] = \rho/M_B$ . Además se supone que la concentración de complejo  $[AB_k]$  es mucho mayor que la del soluto libre,  $[A]$ , y que la totalidad de soluto disuelto se encuentra solvatado. De esta manera se puede escribir:  $[AB_k] = C/(M_A + kM_B)$ , donde  $M_A$  y  $M_B$  son las masas molares de A y B, respectivamente. Sustituyendo en la ecuación 4.4 se obtiene la ecuación 4.1 con  $a = q - k \ln M_B + \ln(M_A + kM_B)$  y  $b = \Delta H/R$ .

La expresión 4.1 se puede transformar fácilmente en otra que relaciona el logaritmo de la fracción molar de sólido,  $y_2$ , con el logaritmo de la densidad del gas,  $\rho$ :

$$\ln y_2 = \left( a - \ln \left( \frac{M_A}{M_B} \right) \right) + \frac{b}{T} + (k-1) \ln \rho \quad (4.5)$$

Si se definen unos nuevos parámetros:  $a_0 = a - \ln(M_A/M_B)$ ,  $a_1 = b$  y  $a_2 = k - 1$ , entonces la nueva ecuación de Chrastil queda como:

$$\ln y_2 = a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2 \ln \rho \quad (4.6)$$

donde  $a_0$ ,  $a_1$  y  $a_2$  son parámetros ajustables independientes de la temperatura. Esta ecuación considera la asociación entre las moléculas de soluto y de disolvente para formar un complejo de solvatación en equilibrio con el gas.<sup>28</sup> Para este modelo  $a_0$  está relacionado con las masas moleculares de soluto y disolvente,  $a_1$  considera los calores de solvatación y vaporización y  $a_2$  es un parámetro de asociación.

A temperatura constante se puede establecer una relación lineal entre  $\ln y_2$  y  $\ln \rho$ , quedando:

$$\ln y_2 = a' + b' \ln \rho \quad (4.7)$$

### 4.2.2. Modelo de Méndez-Santiago y Teja

El modelo propuesto por Méndez-Santiago y Teja<sup>29</sup>, (MST) es un modelo semiempírico basado en la teoría de las disoluciones infinitas. Correlaciona los datos experimentales de solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos y demuestra que los datos de un sistema binario pueden coexistir en una relación lineal independiente de la temperatura y de la presión. De esta manera, este modelo se puede utilizar para estudiar la consistencia de los datos experimentales a distintas temperaturas.

En la teoría de las disoluciones infinitas<sup>31</sup>, se usa un desarrollo en series de la energía de Helmholtz alrededor del punto crítico del fluido para describir las propiedades de una disolución a dilución infinita. Eliminando los términos de mayor orden en la expansión se obtienen expresiones sencillas para las constantes de la ley de Henry y los coeficientes de partición cerca del punto crítico del disolvente. La constante de Henry se puede escribir como:

$$T \ln(H/f_1) = c + d(\rho - \rho_c) \quad (4.8)$$

donde  $T$  es la temperatura,  $H$  es la constante de Henry,  $f_1$  y  $\rho$  son la fugacidad y la densidad del fluido en equilibrio,  $\rho_c$  es la densidad crítica del fluido y  $c$  y  $d$  son constantes. Esta expresión es válida para gases no polares en agua y algunos sistemas no acuosos. Harvey *et al.*<sup>32</sup>, modificaron esta expresión para explicar la solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos sustituyendo la constante de Henry por:

$$H^{eff} = P_2^{sub} \exp[V_2(P - P_2^{sub})/RT] / y_2 \quad (4.9)$$

donde  $P_2^{sub}$  y  $V_2$  son la presión de sublimación y el volumen molar del sólido a la temperatura  $T$ ,  $y_2$  es la solubilidad del sólido y  $P$  la presión. Tras examinar esta expresión para algunos sistemas observaron que la dependencia lineal del logaritmo neperiano de  $H$  solo existía en intervalos de densidad pequeños. Combinando las ecuaciones 4.8 y 4.9 se obtiene la siguiente expresión:

$$T \ln(E) = -[c + d(\rho - \rho_c)] + V_2(P - P_2^{sub})/R - T \ln \phi_1 \quad (4.10)$$

donde  $\phi_1$  es el coeficiente de fugacidad del disolvente y  $E$  es el factor de aumento de la solubilidad que viene dado por:

$$E = y_2 P / P_2^{sub} \quad (4.11)$$

El primer término de la ecuación 4.10 es el dominante, por lo que se puede simplificar la ecuación en una relación más simple para expresar la solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos:

$$T \ln E = c' + d' \rho \quad (4.12)$$

Los parámetros  $c'$  y  $d'$  son dos constantes ajustables independientes de la temperatura. Con esta expresión todos los datos experimentales a diferentes temperaturas colapsan en una línea recta. En este caso se requiere la presión de sublimación del sólido,  $P_2^{sub}$ , ya que es un término del factor  $E$ . Sin embargo, esta característica no se conoce para muchos sólidos. Por tanto, si se utiliza para la presión de sublimación una expresión tipo Clausius - Clapeyron, la ecuación 4.12 se puede escribir en función de tres parámetros ajustables  $A$ ,  $B$  y  $C$ :

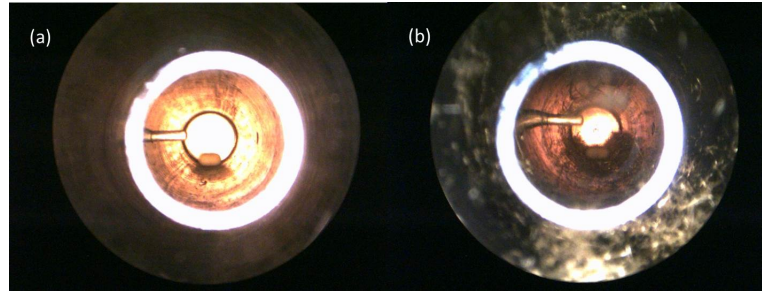
$$T \ln(y_2 P) = A + B\rho + CT \quad (4.13)$$

### 4.3. Solubilidad de Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) en CO<sub>2</sub> supercrítico

La solubilidad de Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) en CO<sub>2</sub> supercrítico ha sido medida entre 313,2 y 353,2 K y presiones hasta 20,0 MPa.

Las medidas de solubilidad se han llevado a cabo en la celda de observación de alta presión y volumen variable utilizando el método sintético, tal y como se ha descrito anteriormente (Sección 3.1). Se empleó CO<sub>2</sub> de pureza 99,98 % proporcionado por Air Liquide y Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) de pureza 99 % proporcionado por Strem Chemicals.

En la figura 4.2 se muestran imágenes del interior de la celda de observación durante la realización de los experimentos de medida de solubilidad de Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) en CO<sub>2</sub> supercrítico. Estas imágenes nos permiten ilustrar el funcionamiento del método utilizado para determinar la solubilidad de un compuesto sólido en scCO<sub>2</sub>. Primeramente, el contenido de la celda es presurizado de forma isoterma hasta que todo el sólido se ha disuelto en el fluido supercrítico (figura 4.2.a). A continuación la mezcla se descomprime lentamente hasta que aparece una ligera turbidez, el llamado *cloud point*, momento en el que ha precipitado el primer cristal de sólido. Si se sigue bajando la presión obtenemos una separación de fases completa (figura 4.2.b).



**Figura 4.2.** Imágenes del interior de la celda de observación para el sistema  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod}) + \text{CO}_2$  para una fracción molar de  $4,89 \times 10^{-4}$  a 313,2 K y 13,7 MPa (a) y 313,2 K y 9,9 MPa (b).

Este proceso es completamente reversible y un aumento de presión vuelve a solubilizar el compuesto sólido en el fluido supercrítico. El valor que tomamos como presión de solubilización es el correspondiente a la precipitación del sólido. Repitiendo este proceso de presurización - despresurización se obtiene el valor de la presión a la que aparece el sólido de manera muy precisa.

En la tabla 4.1 se recogen los datos de solubilidad obtenidos para el sistema  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod}) + \text{CO}_2$  a las temperaturas estudiadas. Se han representado los valores de solubilidad en fracción molar compuesto ( $y_2$ ) y porcentaje en peso del compuesto respecto al  $\text{CO}_2$ , así como la presión y la densidad del  $\text{CO}_2$  en esas condiciones. Las densidades del  $\text{CO}_2$  para las distintas condiciones se han obtenido del NIST.<sup>33</sup> Las incertidumbres que se indican en la T y en la P se estiman en 0,5 K y 0,1 MPa, respectivamente.

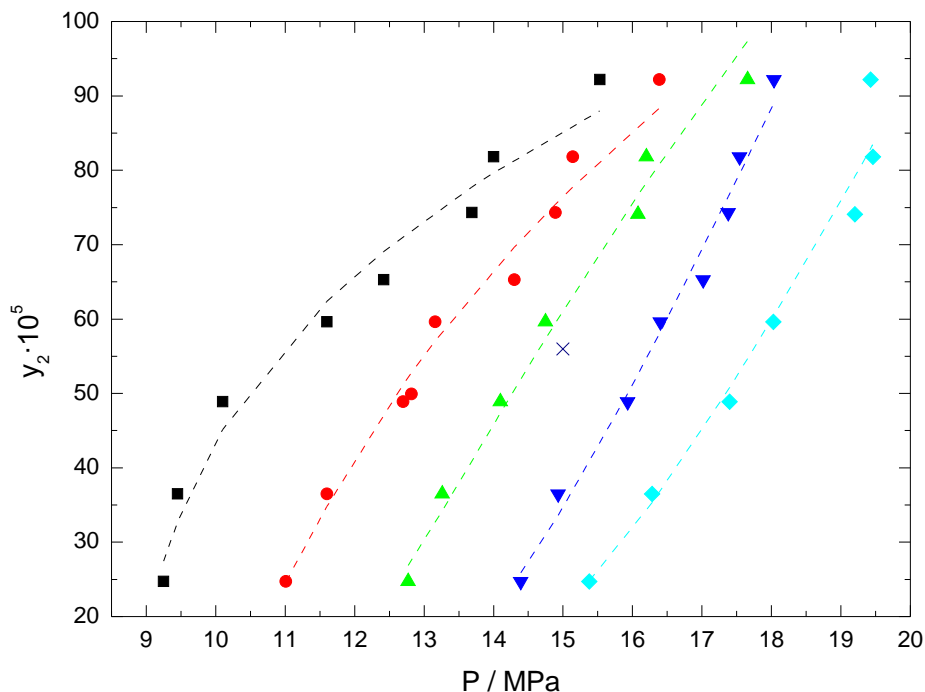
**Tabla 4.1.** Solubilidad de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  en  $\text{CO}_2$  supercrítico en fracción molar ( $y_2$ ) o porcentaje en masa (%) en función de  $P$  y  $T$ .<sup>a</sup>

$P/\text{MPa}$	$y_2 \times 10^4$ $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$	% $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$	$\rho \text{CO}_2^{33}, (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
313,2 K			
9,2	2,47	0,3227	540,7
9,4	3,65	0,4751	574,1
10,1	4,89	0,6366	637,2
11,6	5,96	0,7738	706,3
12,4	6,53	0,8479	729,4
13,7	7,43	0,9633	757,4
14,0	8,18	1,0603	763,3
15,5	9,22	1,1924	788,5
323,2 K			
11,0	2,47	0,3227	502,6

<sup>a</sup>Desviaciones estándar:  $-u(T)/\text{K}=0,5$ ,  $-u(P)/\text{MPa}=0,1$ ,  $-u(y_2 \text{ o } \%)=0,1\%$

$P/\text{MPa}$	$y_2 \times 10^4$ Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod)	% Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod)	$\rho \text{CO}_2^{33}$ , (kg·m <sup>-3</sup> )
11,6	3,65	0,4751	556,8
12,7	4,89	0,6366	623,3
12,8	4,99	0,6497	628,7
13,2	5,96	0,7738	642,7
14,3	6,53	0,8479	681,1
14,9	7,43	0,9633	697,3
15,1	8,18	1,0603	703,1
16,4	9,22	1,1924	729,9
333,2 K			
12,8	2,5	0,3227	490,9
13,3	3,6	0,4751	521,4
14,1	4,9	0,6366	566,2
14,7	6,0	0,7738	594,8
16,1	7,4	0,9613	639,9
16,3	8,2	1,0603	643,3
17,7	9,22	1,1924	680,2
343,2 K			
14,4	2,47	0,3227	477,2
14,9	3,65	0,4751	503,1
15,9	4,89	0,6366	541,5
16,4	5,96	0,7738	562,5
17,0	6,53	0,8479	583,4
17,4	7,43	0,9633	564,6
17,5	8,18	1,0603	599,3
353,2 K			
15,4	2,47	0,3227	443,0
16,3	3,65	0,4751	479,1
17,4	4,89	0,6366	519,7
18,0	5,96	0,7738	539,8
19,2	7,43	0,9613	573,6
19,5	8,18	1,0603	580,2
19,4	9,22	1,1924	579,5

En la figura 4.3 se muestran gráficamente los datos recogidos en la tabla 4.1. Se ha representado la fracción molar de Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) para las mezclas Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) + CO<sub>2</sub> frente a la presión a las temperaturas estudiadas, además de las líneas de tendencia que siguen cada una de las isoterms en trazo discontinuo.



**Figura 4.3.** Solubilidad (en fracción molar) frente a la presión para el sistema  $Ru(tmhd)_2(cod) + CO_2$  a  $313,2\text{ K}$  (■),  $323,2\text{ K}$  (●),  $333,2\text{ K}$  (▲),  $343,2\text{ K}$  (▼) y  $353,2\text{ K}$  (◆). Se presentan además los valores bibliográficos disponibles a  $333,2\text{ K}$  (×) en el intervalo de fracciones molares y presiones estudiado.<sup>14</sup> Las líneas de tendencia para cada isoterma se han indicado con trazo discontinuo.

Para las cinco isotermas que se muestran se observa que a temperatura constante la solubilidad aumenta con la presión. La capacidad de solvatación de un fluido supercrítico depende de su densidad. A temperatura constante la densidad del fluido supercrítico es proporcional a su presión. Un aumento isoterma de la presión provoca un aumento de la densidad del fluido y, por tanto, un incremento de la solubilidad del sólido.

En el intervalo de presiones estudiado, a presión constante, la solubilidad disminuye al aumentar la temperatura. El aumento de temperatura a presión constante provoca dos efectos contrapuestos en la solubilidad de los sólidos. Por un lado disminuye la densidad del  $CO_2$  supercrítico y con ella la solubilidad; por otro lado aumenta la presión de vapor del sólido y consecuentemente la solubilidad. En el intervalo de presiones estudiado predomina el primer efecto mientras que a presiones más elevadas puede dominar el segundo efecto. Debido a ello es posible observar para muchos sistemas como curvas  $y_2$  frente a  $P$  similares a la que se muestra en la figura 4.3 se entrecruzan, tal y como se anticipa en nuestro caso para las isotermas de  $343,2$  y  $353,2\text{ K}$ .

Aschenbrenner *et al.*<sup>14</sup>, han medido la solubilidad de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  en  $\text{CO}_2$  a 333 K a presiones de 10,0, 12,0 y 15,0 MPa, dando valores de solubilidad de  $1 \times 10^{-5}$ ,  $7 \times 10^{-5}$  y  $56 \times 10^{-5}$ , respectivamente. En la figura 4.3 se ha representado solamente uno de estos puntos, ya que se encuentra en el intervalo de temperatura y presión estudiado y sigue la tendencia observada para la isoterma de 333,2 K. Los otros dos puntos se encuentran por debajo del intervalo de concentraciones estudiado y no se han representado.

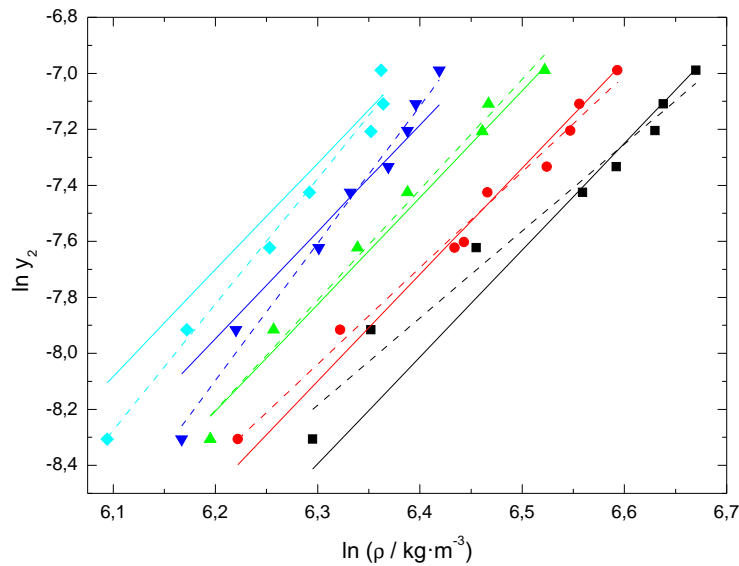
En la figura 4.4 se han representado los valores de solubilidad (expresados en fracción molar) para el sistema  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod}) + \text{scCO}_2$  en función de la densidad del  $\text{CO}_2$  puro para las cinco temperaturas estudiadas, junto con las correlaciones obtenidas utilizando el modelo de Chrastil, tanto de forma simultánea con todos los datos obtenidos como para cada temperatura de forma independiente. En la tabla 4.2 se recogen los resultados obtenidos para las correlaciones de la solubilidad con el modelo de Chrastil utilizando el ajuste simultáneo de los datos obtenidos (ecuación 4.6) y el ajuste para cada temperatura de forma independiente (ecuación 4.7). Se utilizó un ajuste por mínimos cuadrados para obtener los parámetros que minimizaban la desviación estándar relativa (DSR) entre los datos experimentales y los calculados. La desviación estándar relativa se define como:

$$\text{DSR } \% = 100 \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N \frac{(y_{cal} - y_{exp})^2}{y_{exp}^2} \right)^{1/2} \quad (4.14)$$

donde  $N$  es el número de datos experimentales,  $y_{cal}$  es la solubilidad calculada con el modelo e  $y_{exp}$  es la solubilidad experimental.

La desviación estándar relativa para la correlación simultánea de la solubilidad de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  en  $\text{CO}_2$  supercrítico para las distintas temperaturas estudiadas utilizando la ecuación 4.6 del modelo de Chrastil varía entre 2,0 % a 323,2 K y 4,6 % a 353,2 K. Las mayores desviaciones se encuentran para aquellos valores obtenidos a la mayor y a la menor temperatura estudiada (373,2 y 313,2 K, respectivamente), tal y como se aprecia en la figura 4.4. Por el contrario, se obtienen menores desviaciones cuando cada isoterma se ajusta de forma independiente al modelo de Chrastil (ecuación 4.7). Para el intervalo de temperaturas y presiones considerado, el ajuste de los datos experimentales al modelo de Chrastil es satisfactorio.

Adicionalmente, los datos obtenidos para el sistema  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod}) + \text{CO}_2$  a todas las temperaturas estudiadas se han correlacionado simultáneamente utilizando la ecuación 4.13 para el modelo de Méndez-Santiago y Teja. En la figura 4.5 se muestra el ajuste de los valores de  $T \ln(y_2 P) - CT$  frente a la densidad del  $\text{CO}_2$  (en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) para todas las temperaturas estudiadas. Tal y como predice el modelo, los valores experimentales de solubilidad para este sistema se ordenan a lo largo de una línea recta. Para valores de densidad y solubilidad bajos encontramos mayores discrepancias con



**Figura 4.4.** Solubilidad-en-fracción-molar- $(y_2)$ -de-Ru(tmhd) $_2$ (cod)-en- $CO_2$  supercrítico-en-función-de-la-densidad-del- $CO_2$  puro-a-las-temperaturas-de-313,2-K-(■),-323,2-K-(●),-333,2-K-(▲),-343,3-K-(▼)-y-353,3-K-(◆).-Las-líneas-continuas-representan-el-ajuste-simultáneo-al-modelo-de-Chrastil-según-la-ecuación-4.6-mientras-que-las-discontinuas-representan-el-ajuste-independiente-de-la-temperatura-según-la-ecuación-4.7.-

el modelo y los datos se desvían ligeramente de la línea recta, tal y como encontramos en otros sistemas análogos.<sup>34</sup>,

**Tabla 4.2.** Correlación-de-la-solubilidad-en-fracción-molar-de-Ru(tmhd) $_2$ (cod)-en- $CO_2$  supercrítico-utilizando-los-modelos-de-Chrastil-y-de-Méndez-Santiago-y-Teja. Para-ambos-modelos-de-Chrastil-se-ha-utilizado-la- $\rho$  en- $kg \cdot m^{-3}$ .-Para-el-modelo-de-Méndez-Santiago-y-Teja-la-P-está-expresada-en-MPa-y-la- $\rho$  en- $mol \cdot cm^{-3}$ .-

Modelos	Parámetros	$T/K$	DSR %
Chrastil (ecuación 4.6)	$a_0=-22,951$	313,2	4,1
	$a_1=3,8130 K$	323,2	2,0
	$a_2=-2962,2$	333,2	2,3
		343,2	3,9
		353,2	4,6

Modelos	Parámetros	T /K	DSR %
Chrastil (ecuación 4.7)	a'=-27,742	313,2	2,5
	b'=3,1045		
	a'=-29,729	323,2	1,2
	b'=324427		
	a'=-322624	333,2	2,0
	b'=3,9389		
	a'=-38,474	343,2	1,6
	b'=4,9000		
Méndez-Santiago y Teja (ecuación 4.13)	a'=-35,713	353,2	1,9
	b'=4,4980		
	A=-6071,4 K	313,2	6,0
	B=114290 cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·K	323,2	2,2
	C=8,7354	333,2	3,9
		343,2	5,6
		353,2	7,7

#### 4.4. Solubilidad de Ru(acac)<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub> supercrítico

La solubilidad de Ru(acac)<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub> supercrítico ha sido medida entre 313,2 y 353,2 K y presiones hasta 20,0 MPa. En la tabla 4.3 se recogen los datos de solubilidad obtenidos para el sistema Ru(acac)<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> a las temperaturas estudiadas. Se han representado los valores de solubilidad en fracción molar del compuesto ( $y_2$ ) y porcentaje en masa del compuesto respecto al CO<sub>2</sub>, así como la presión y la densidad del CO<sub>2</sub> en esas condiciones.

**Tabla 4.3.** Solubilidad de acetilacetato de rutenio(III), Ru(acac)<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub> supercrítico en fracción molar ( $y_2$ ) o porcentaje en masa (%) en función de  $P$  y  $T$ .<sup>a</sup>

$P$ /MPa	$y_2 \times 10^5$ Ru(acac) <sub>3</sub>	% Ru(acac) <sub>3</sub>	$\rho$ CO <sub>2</sub> <sup>33</sup> (kg·m <sup>-3</sup> )
313,2 K			
8,9	1,91	0,0173	458,0
9,2	3,51	0,0318	532,0
9,3	5,06	0,0458	550,5

<sup>a</sup>Desviaciones estándar:  $-u(T)/K=0,5$ ,  $-u(P)/MPa=0,1$ ,  $-u(y_2 \text{ o } \%)=0,1\%$

$P/\text{MPa}$	$y_2 \times 10^5$ $\text{Ru}(\text{acac})_3$	% $\text{Ru}(\text{acac})_3$	$\rho \text{CO}_2^{33}, (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
9,4	5,46	0,0494	566,3
9,9	7,49	0,0678	620,7
10,5	9,03	0,0817	660,1
10,4	9,17	0,0829	654,7
11,2	11,13	0,1006	691,4
11,7	12,06	0,1090	708,7
11,9	12,70	0,1150	714,8
12,1	13,05	0,1180	720,6
323,2 K			
10,4	1,91	0,0173	433,3
10,9	3,51	0,0318	492,0
11,2	5,06	0,0458	522,5
11,3	5,46	0,0494	531,7
11,7	7,49	0,0678	564,3
12,3	9,03	0,0817	602,4
12,3	9,17	0,0829	602,4
13,2	11,13	0,1006	644,2
14,1	12,06	0,1090	675,2
14,3	12,7 0	0,1150	681,1
14,6	13,05	0,1180	689,5
333,2 K			
11,9	1,91	0,0173	426,7
12,3	3,51	0,0318	457,0
13,0	5,46	0,0494	505,3
13,1	6,12	0,0553	511,7
13,4	7,49	0,0678	529,6
14,0	9,2	0,0829	561,4
15,0	11,13	0,1006	604,1
15,5	12,06	0,1090	621,7
15,9	12,70	0,1150	634,5
16,1	13,05	0,1180	640,5
343,2 K			
13,4	1,91	0,0173	424,1
14,0	3,51	0,0318	456,6
14,6	5,06	0,0458	487,0
15,4	5,46	0,0494	523,5
15,1	6,51	0,0589	510,4
16,0	7,49	0,0678	547,7
16,5	9,17	0,0829	566,1

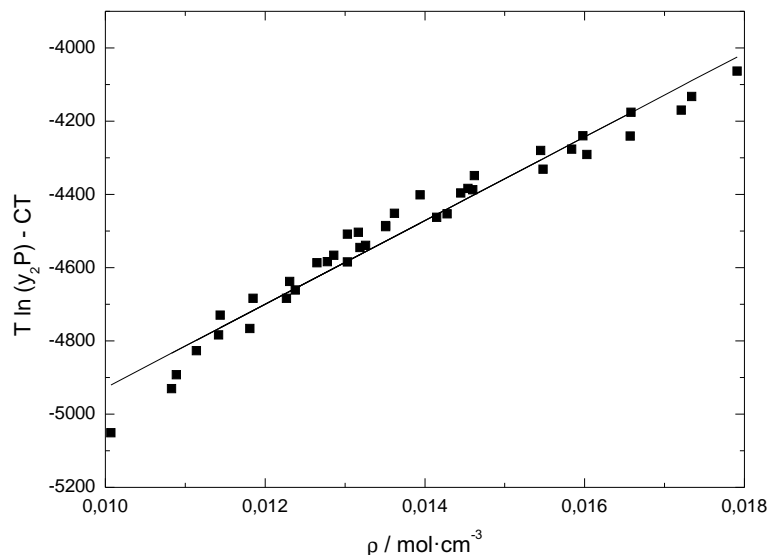
$P/\text{MPa}$	$y_2 \times 10^5$ Ru(acac) <sub>3</sub>	% Ru(acac) <sub>3</sub>	$\rho \text{CO}_2^{33}, (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
17,6	11,13	0,1006	601,0
17,9	12,06	0,1090	609,5
18,0	12,70	0,1150	612,2
353,2 K			
14,5	1,91	0,0173	405,5
15,3	3,51	0,0318	439,9
15,9	4,86	0,0439	464,5
16,1	5,46	0,0494	472,4
16,4	6,51	0,0589	483,9
17,1	7,49	0,0817	509,4
17,9	9,17	0,0829	535,9
18,5	11,13	0,1006	554,1
19,0	12,06	0,1090	568,2
19,3	12,70	0,1150	576,3

En la figura 4.6 se presentan gráficamente los datos recogidos en esta tabla. Se ha representado la fracción molar de Ru(acac)<sub>3</sub> en las mezclas CO<sub>2</sub> + Ru(acac)<sub>3</sub> frente a la presión a las temperaturas estudiadas, así como las líneas de tendencia (en trazo discontinuo) que siguen cada una de las isoterms.

Para este compuesto, a una temperatura dada, la solubilidad aumenta con la presión debido al aumento de la densidad del CO<sub>2</sub> supercrítico.

En el sistema Ru(acac)<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> no se observa ninguna región de entrecruzamiento de las isoterms para el intervalo de presiones estudiado. Sin embargo, se puede apreciar un ligero cambio en la tendencia de la curva para las isoterms de 323 y 333 K, de convexa a cóncava. Se podría esperar una zona de entrecruzamiento de las isoterms a presiones mayores y composiciones más altas.

Los datos experimentales de solubilidad para el sistema Ru(acac)<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> que encontramos en la bibliografía difieren de los obtenidos en este trabajo. En concreto a 313,2 K y 15,0 MPa la solubilidad presentada por Yoda *et al.* es de  $5,9 \times 10^{-5}$  mientras que el valor de la solubilidad para Caputo *et al.* es de  $2,4 \times 10^{-5}$ . Estos valores son mucho menores que los que hemos obtenido nosotros en este trabajo, tal y como puede apreciarse en la figura 4.6. Las diferencias que encontramos pueden deberse a la cinética lenta de solubilización de este compuesto. Yoda *et al.* fijan el tiempo de equilibrado de su sistema dinámico en una hora, tiempo que, según nuestra experiencia, se hace escaso a la hora de alcanzar el equilibrio de disolución. Por otro lado, Caputo *et al.* determinan la solubilidad de Ru(acac)<sub>3</sub> a partir de la cantidad de precursor sin disolver

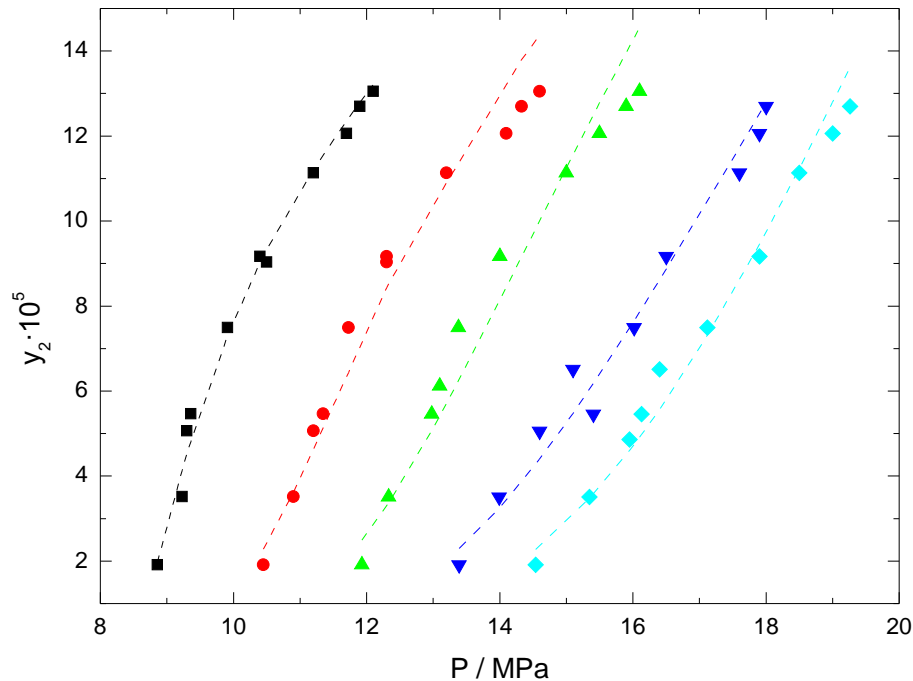


**Figura 4.5.** Solubilidad en fracción molar de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})-(y_2)$  en  $\text{CO}_2$  supercrítico en función de la densidad del  $\text{CO}_2$  puro. Se representa la correlación de la solubilidad utilizando el modelo de Mendez-Santiago y Teja.

en un reactor de 100 mL lleno de  $\text{CO}_2$  a una presión y temperatura dada tras un periodo de agitación de 24 horas, procedimiento que lleva asociado un gran error.

En la figura 4.7 se han representado los valores de solubilidad (expresados en fracción molar) para el sistema  $\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{CO}_2$  supercrítico en función de la densidad del  $\text{CO}_2$  puro para las cinco temperaturas estudiadas, junto con las correlaciones obtenidas utilizando el modelo de Chrastil.

En la tabla 4.4 se recogen los parámetros de ajuste correspondientes a las ecuaciones 4.6 y 4.7 del modelo de Chrastil para los datos de solubilidad obtenidos para el sistema  $\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{CO}_2$ , así como las desviaciones estándar relativas calculadas. Para este sistema, las correlaciones para cada modelo se llevaron a cabo sin tener en cuenta el valor de la fracción molar más baja ( $1,91 \times 10^{-5}$ ). Sin este dato, los resultados para la correlación simultánea de los datos utilizando el modelo de Chrastil (ecuación 4.6) son del orden de los obtenidos para el sistema  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod}) + \text{CO}_2$ . Sin embargo, se obtienen desviaciones mayores cuando se ajustan de forma independiente las isothermas utilizando la ecuación 4.7. Aún así, las desviaciones son bastante bajas lo que significa que el modelo de Chrastil es adecuado para describir la solubilidad de este compuesto en  $\text{CO}_2$  supercrítico.



**Figura 4.6.** Solubilidad (en fracción molar) frente a la presión para el sistema  $\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{CO}_2$  a 313,2 K (■), 323,2 K (●), 333,2 K (▲), 343,2 K (▼) y 353,2 K (◆). Las líneas de tendencias se han indicado con trazo discontinuo.

**Tabla 4.4.** Correlación de la solubilidad en fracción molar de  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  en  $\text{CO}_2$  supercrítico utilizando los modelos de Chrastil y de Méndez-Santiago y Teja. Para ambos modelos de Chrastil se ha utilizado la  $\rho$  en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Para el modelo de Méndez-Santiago y Teja la  $P$  está expresada en MPa y la  $\rho$  en  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Modelos	Parámetros	$T/\text{K}$	DSR %
Chrastil (ecuación 4.6)	$a = -28,404$	313,2	2,6
	$b = 3,9809 \text{ K}$	323,2	2,5
	$c = -2095,5$	333,2	4,0
		343,2	3,5
		353,2	2,7
Chrastil (ecuación 4.7)	$a' = -34,422$	313	2,5
	$b' = 3,8725$		
	$a' = -32,884$	323,2	2,2
	$b' = 3,6713$		
	$a' = -33,249$	333,2	2,2

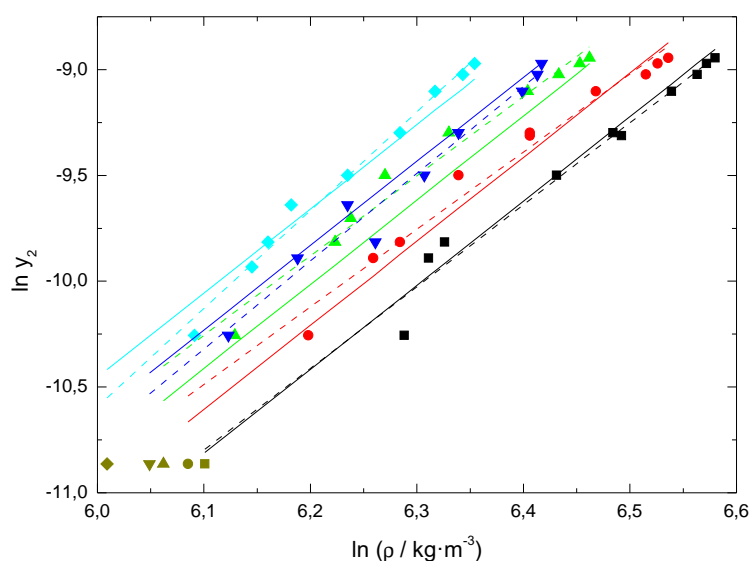
Modelos	Parámetros	$T/K$	DSR %
	$b'=3,7693$		
	$a'=-35,580$	343,2	2,6
	$b'=4,1411$		
	$a'=-38,492$	353,2	1,6
	$b'=4,6495$		
Méndez-Santiago y Teja (ecuación 4.13)	$A=-5490,8 K$	313,2	4,6
	$B=119810 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K$	323,2	3,1
	$C=4,9902$	333,2	5,1
		343,2	4,1
		353,2	6,1

Los datos obtenidos para el sistema  $Ru(acac)_3 + CO_2$  para todas las temperaturas estudiadas se han correlacionados simultáneamente utilizando el modelo de Méndez-Santiago y Teja. En la figura 4.8 se ha representado el ajuste de los valores de  $T \ln(y_2 P) - CT$  frente a la densidad del  $CO_2$ . Los valores experimentales de solubilidad para este sistema se ordenan bastante bien a lo largo de una línea recta, aunque las desviaciones para fracciones molares bajas son mayores que las observadas para el sistema  $Ru(tmhd)_2(cod) + CO_2$ , por lo que estos datos (señalados en verde en la figura 4.8) no se tuvieron en cuenta a la hora de realizar el ajuste.

## 4.5. Solubilidad de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ en $CO_2$ supercrítico

Como se ha mencionado en la introducción de este capítulo, los compuestos metálicos de naturaleza inorgánica tales como cloruros o nitratos hidratados apenas son solubles en  $scCO_2$ . Sin embargo, estos precursores son más baratos y menos tóxicos que sus contrapartidas organometálicas, y por tanto es muy interesante conseguir llevar a cabo la síntesis de materiales compuestos mediante deposición con fluidos supercríticos haciendo uso de ellos.

Para el caso del Ru el precursor inorgánico más utilizado en la bibliografía es el cloruro de rutenio (III) hidratado,  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ . Trabajos previos con este tipo de compuestos inorgánicos con fluidos supercríticos emplean un cosolvente que ayuda a disolver el precursor en el fluido supercrítico y favorece la descomposición del precursor a alta temperatura para producir las nanoestructuras correspondientes. Generalmente, este cosolvente suele ser un alcohol de bajo peso molecular, como metanol o etanol. Por tanto, será necesario estudiar el comportamiento del sistema  $RuCl_3 \cdot xH_2O / \text{cosolvente} / CO_2$ ,



**Figura 4.7.** Solubilidad-en-fracción-molar-de- $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ( $y_2$ )-en- $\text{CO}_2$  supercrítico-en-función-de-la-densidad-del- $\text{CO}_2$  puro-a-las-temperaturas-de-313,2-K-(■),-323,2-K-(●),-333,2-K-(▲),-343,2-K-(▼)-y-353,2-K-(◆).-Las-líneas-continuas-representan-el-ajuste-simultáneo-al-modelo-de-Chrastil-según-la-ecuación-4.6-mientras-que-las-discontinuas-representan-el-ajuste-independiente-al-modelo-de-Chrastil-según-la-ecuación-4.7.-Los-datos-para-la-fracción-molar-de- $1,91 \times 10^{-5}$  (en-color-verde)-no-se-han-tenido-en-cuenta-a-la-hora-de-realizar-los-ajustes-correspondientes.-

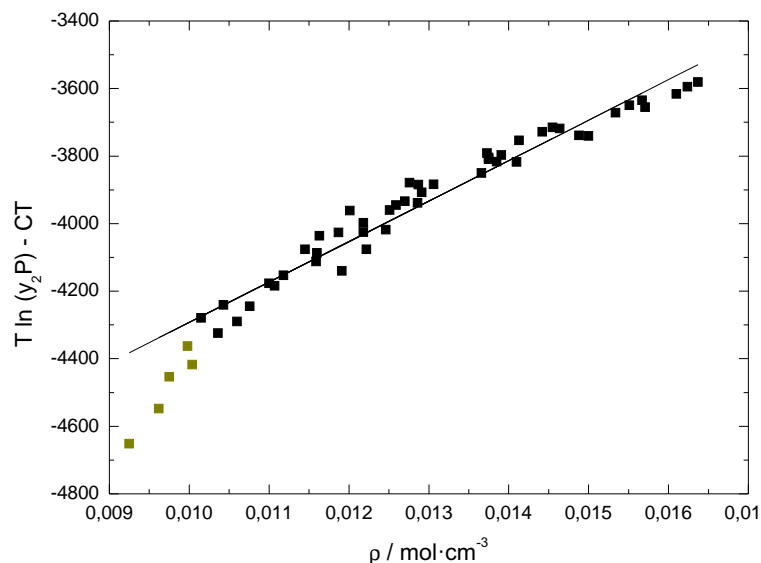
su estabilidad con el tiempo y la temperatura, así como la temperatura de descomposición del mismo en este medio.

El estudio de la solubilidad del sistema  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /cosolvente/ $\text{CO}_2$  y su estabilidad térmica se ha llevado a cabo haciendo uso de la celda de observación de alta presión y volumen variable mediante el método sintético, descrito anteriormente (Sección 3.1). Se empleó  $\text{CO}_2$  de pureza 99,98 % proporcionado por Air Liquide,  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  de pureza 99,98 % proporcionado por Sigma-Aldrich y etanol absoluto al 99,5 % de Panreac.

Este cloruro de rutenio hidratado, generalmente con 3 moléculas de agua, es muy soluble en agua y en una amplia gama de disolvente orgánicos polares, como acetona o etanol. El compuesto comercial es un material heterogéneo, mezcla de diversos estados de oxidación (más cerca de Ru(IV) que de Ru(III)) y de complejos mono y poliméricos, oxocloro e hidroclore derivados.<sup>35</sup>

Se han estudiado concentraciones de etanol en  $\text{CO}_2$  entre el 5 y el 20 % en mol, fracciones molares de rutenio en etanol entre  $1 \times 10^{-4}$  y  $5 \times 10^{-5}$  y temperaturas entre 308,2 y 373,2 K.

El procedimiento de medida de la solubilidad y la estabilidad térmica de este sistema

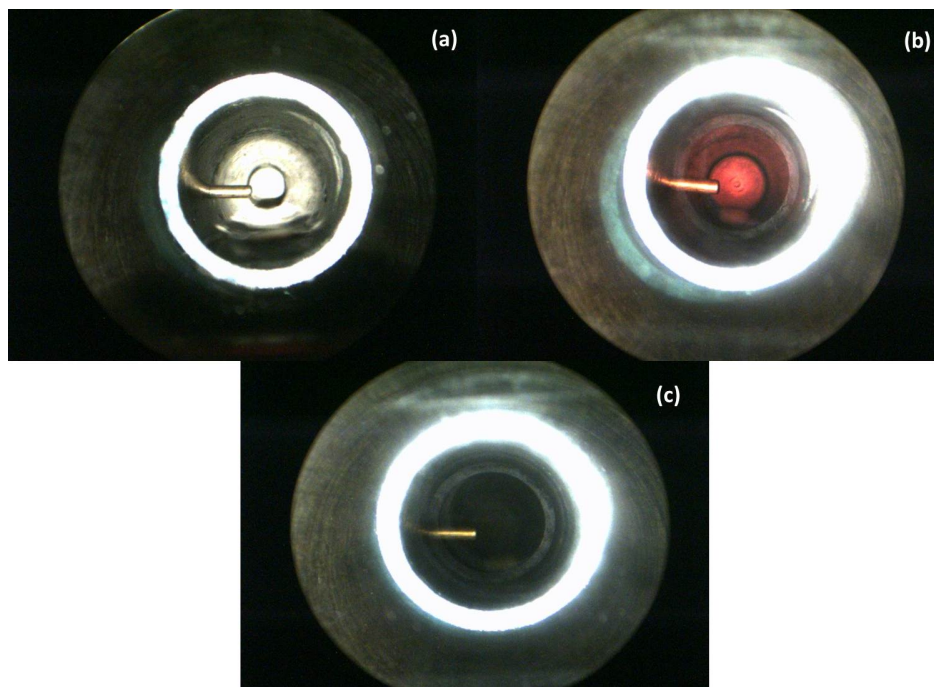


**Figura 4.8.** Solubilidad en fracción molar de  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ( $y_2$ ) en  $\text{CO}_2$  supercrítico en función de la densidad del  $\text{CO}_2$  puro. Se representa la correlación de la solubilidad utilizando el modelo de Mendez-Santiago y Teja. Los puntos señalados en color verde no se han tenido en cuenta a la hora de llevar a cabo el ajuste. –

para todas las concentraciones de etanol y de rutenio estudiadas fue el que se describe a continuación. Una vez la celda está montada, se introduce mediante una jeringa una disolución de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en etanol de concentración conocida. La cantidad de disolución introducida en la celda se determina por diferencia de pesada. Seguidamente se introduce  $\text{CO}_2$  en la celda a través de una celda auxiliar por caída de presión. La cantidad de  $\text{CO}_2$  introducido en la celda se determina igualmente por diferencia de pesada, a partir de la cual se puede calcular la fracción molar de Ru y la concentración de etanol en  $\text{CO}_2$ . El siguiente paso es termostatar la celda a la temperatura deseada y aumentar la presión del sistema hasta que se forme una sola fase. Existe evidencia de que este tipo de sistemas pueden descomponerse en  $sc\text{CO}_2$  a temperaturas menores que los análogos organometálicos. Para eliminar la posibilidad de que el compuesto se descomponga, el estudio de la solubilidad se comenzó a 308,2 K.

En la figura 4.9 se presentan algunas imágenes correspondientes al interior de la celda de observación durante uno de los experimentos llevados a cabo para determinar la solubilidad de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CO}_2$  modificado con etanol. En concreto se trata del experimento llevado a cabo para una fracción molar de Ru de  $4,8 \times 10^{-5}$  y un contenido de etanol del 10 % en mol. La selección de las imágenes representa el proceso de llenado de la celda de observación con la disolución de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en etanol (figura 4.9.a), la formación de una sola fase de color rojizo al añadir  $\text{CO}_2$  a 308,2 K y 8,5 MPa (figura

4.9.b) y finalmente la descomposición del precursor a 353,2 K y 20,0 MPa, tornándose completamente oscuro el interior de la celda (figura 4.9.c).



**Figura 4.9.** Imágenes del interior de la celda de observación para el sistema  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /Etanol/ $\text{CO}_2$  para una fracción molar de Ru de  $4,8 \times 10^{-5}$  y un contenido de etanol del 10 % en mol a diferentes condiciones de temperatura y presión: -308,2 K y 0,1 MPa (a), -308,2 K y 8,6 MPa (b) y 353,2 K y 20,0 MPa (c).-

Resultados análogos se obtuvieron para esta misma fracción molar y diferentes concentraciones de etanol, obteniéndose diferentes temperaturas de descomposición, como se detalla más adelante.

Cabe destacar que para la fracción molar de Ru mayor,  $10 \times 10^{-5}$ , aunque se sigue detectando un *cloud point*, la solubilidad no es completa. Es que por ello que en los experimentos de síntesis de materiales utilizando  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor que veremos en el siguiente capítulo se utilizaron concentraciones menores que ésta. Sin embargo, para la concentración menor,  $5 \times 10^{-5}$ , la solubilidad es completa tanto al 5 como al 10 % pero no al 20 % en mol de EtOH en  $\text{CO}_2$ , lo que parece indicar que una mayor cantidad de etanol no favorece una mayor disolución del precursor.

Para cada fracción molar de Ru y concentración de etanol, a cada temperatura estudiada se determinó el comportamiento del sistema al llevar a cabo una despresurización isoterma. Para cada temperatura estudiada se observa que al disminuir la presión de forma isoterma atravesamos la línea de equilibrio líquido-vapor correspondiente al sistema  $\text{CO}_2$ /Etanol/ $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , apareciendo una burbuja o una gota (*bubble* o *dew point*, respectivamente) dependiendo de en qué zona del diagrama de fases nos encontremos

a concentraciones de etanol mayores o menores que las del punto crítico del sistema a esta temperatura. Estos valores son muy similares a los reportados previamente en la bibliografía para el sistema binario CO<sub>2</sub> + etanol.<sup>36, 37</sup> La presencia de la sal inorgánica parece que no interfiere de forma significativa en los valores de presión a los que aparece la transición líquido-vapor para el sistema ternario. Resultados similares se han obtenido para otros precursores en el sistema CO<sub>2</sub> + etanol.<sup>24</sup>

Otro punto importante del estudio consistió en comprobar la estabilidad térmica del precursor inorgánico disuelto en scCO<sub>2</sub> modificado con etanol. El sistema se dejó un tiempo prudencial (en torno a una hora) a cada temperatura estudiada para comprobar que el precursor no se descomponía en ese tiempo. Cuando el precursor descompone se observa rápidamente que el interior de la celda se va oscureciendo lentamente hasta que se completa la descomposición del mismo, como se puede observar en la figura 4.9.c. De hecho al abrir la celda al finalizar el experimento se encuentra que se ha depositado un sólido negruzco en la superficie del pistón y otras zonas de la celda, señal inequívoca que el precursor se ha descompuesto.

La temperaturas de descomposición observadas para el sistema RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O/Etanol/CO<sub>2</sub> para las diversas fracciones molares de Ru y concentraciones de etanol se recogen en la tabla 4.5. Las incertidumbres asociadas a las medidas de las temperaturas de descomposición han sido estimadas en ±5 K.

**Tabla 4.5.** Temperaturas de descomposición para el sistema RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O/Etanol/CO<sub>2</sub> para diferentes fracciones molares de Ru y varias concentraciones de etanol.

%EtOH	$y_{Ru} \times 10^5$	$T_{descomp.}$
5	4,9	333
10	4,8	353
	10	333
20	4,8	383
	10	353

Como se puede observar en la tabla, para una fracción molar de Ru dada, al aumentar la concentración de etanol aumenta la temperatura de descomposición, por lo que en este sentido el cosolvente está jugando un papel estabilizante. De igual modo, para una concentración fija de etanol al aumentar la fracción molar de Ru la temperatura de descomposición disminuye, de modo que mayores cantidades de Ru en el sistema son menos estables.

Las disoluciones de RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O en etanol preparadas para la realización de estos experimentos se conservaron hasta pasado un tiempo para observar visualmente si había algún cambio en el aspecto de la disolución en ausencia de CO<sub>2</sub>. Las disoluciones de RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O en etanol son de color marrón rojizo oscuro una vez preparadas, pero se van clareando a partir de unas 24 horas. Este cambio de color puede ser debido a

la coordinación de moléculas de EtOH en la estructura o a la reducción parcial del Ru. Este hecho podría explicar el aumento de la temperatura de descomposición de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CO}_2$  al aumentar la cantidad de etanol presente en el sistema. Se requerirían estudios adicionales de los productos de descomposición, así como de los productos precipitados para establecer de manera inequívoca el papel del etanol en el proceso de descomposición.

A la vista de los resultados obtenidos la etapa de disolución de este precursor y consiguiente impregnación sobre el soporte se llevó a cabo a 308,2 K y 8,5 MPa.

## 4.6. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la solubilidad de dos compuestos organometálicos de Ru,  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  y  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ , en  $\text{CO}_2$  supercrítico a temperaturas entre 313,2 y 353,2 K y presiones hasta 20,0 MPa y los datos obtenidos se han ajustado satisfactoriamente a dos modelos semi-empíricos como son el de Chrastil y el de Méndez-Santiago y Teja.

A la vista de los datos de solubilidad obtenidos para ambos sistemas, podemos afirmar que el compuesto  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  es, al menos, un orden de magnitud más soluble que el compuesto  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ . Debido a su solubilidad y a la cinética de disolución que hemos observado para  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ , se seleccionó como precursor de Ru en los experimentos de síntesis de materiales compuesto Ru/Soporte que se llevaron a cabo a continuación.

Por otro lado, el estudio del comportamiento del sistema  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}/\text{CO}_2$  he permitido establecer las condiciones óptimas para utilizar este compuesto en la síntesis de materiales compuestos Ru/Soporte sin que se produzca la descomposición del mismo. Sería interesante analizar los productos de descomposición del mismo observados a temperaturas a partir de 333 K.

En ambos casos la información obtenida ha servido para fijar la concentración, temperatura y presión de la etapa de impregnación en los experimentos que se llevaron a cabo con los distintos soportes porosos.



# Bibliografía

- [1] P. Anastas and N. Eghbali. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, 39:301–312, 2010.
- [2] R.A. Bourne and M. Poliakoff. Green chemistry: what is the way forward? *Mendeleev Communications*, 21:235–238, 2011.
- [3] E.J. Beckman. Supercritical and near-critical CO<sub>2</sub> in green chemistry synthesis and processing. *Journal of Supercritical Fluids*, 28:121–191, 2004.
- [4] E. Ramsey, Q.B. Sun, Z.Q. Zhang, C.M. Zhang, and W. Gou. Mini-Review: Green sustainable processes using supercritical fluid carbon dioxide. *Journal of Environmental Sciences*, 21:720–726, 2009.
- [5] X. Han and M. Poliakoff. Continuous reactions in supercritical carbon dioxide: problems, solutions and possible ways forward. *Chemical Society Reviews*, 41:1428–1436, 2012.
- [6] M. Skerget, Z. Knez, and M.J. Knez-Hrncic. Solubility of solids in sub- and supercritical fluids: a review. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56:694–719, 2011.
- [7] J.J. Watkins and T.J. McCarthy. Polymer/Metal Nanocomposite Synthesis in Supercritical CO<sub>2</sub>. *Chemistry of Materials*, 7:1991–1994, 1995.
- [8] A. O’Neil and J.J. Watkins. Green chemistry in the microelectronics industry. *Green chemistry*, 6:363–368, 2004.
- [9] A. O’Neil and J.J. Watkins. Fabrication of Device Nanostructures Using Supercritical Fluids. *Materials Research Bulletin*, 30:967–975, 2005.
- [10] W.T. Teoh, R. Mammucari, and N.R. Foster. Solubility of organometallic complexes in supercritical carbon dioxide: A review. *Journal of Organometallic Chemistry*, 724:102–116, 2013.
- [11] N.G. Smart, T. Carleson, T. Kast, A.A. Clifford, M.D. Burford, and C.M. Wai. Solubility of chelating agents and metal-containing compounds in supercritical carbon dioxide. *Talanta*, 44:137–150, 1997.

- [12] J.A. Darr and M. Poliakoff. New directions in inorganic and metal-organic coordination chemistry in supercritical fluids. *Chemical Reviews*, 99:495–541, 1999.
- [13] C. Erkey. Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *Journal of Supercritical Fluids*, 17:259–287, 2000.
- [14] O. Aschenbrenner, S. Kemper, N. Dahmen, K. Schaber, and E. Dinjus. Solubility of  $\beta$ -diketonates, cyclopentadienyls, and cyclooctadiene complexes with various metals in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 41:179–186, 2007.
- [15] U. Kreher, S. Schebesta, and D. Walther. Übergangsmetal-Organoverbindungen in superkritischem Kohlendioxid: Löslichkeiten, Reaktionen, Katalysen. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 624:602–612, 1998.
- [16] S. Yoda, Y. Mizuno, T. Furuya, Y. Takebayashi, K. Otake, T. Tsuji, and T. Hiaki. Solubility measurements of noble metal acetylacetonates in supercritical carbon dioxide by high performance liquid chromatography (HPLC). *Journal of Supercritical Fluids*, 44:139–147, 2008.
- [17] G. Caputo, I. De Marco, and E. Reverchon. Silica aerogel-metal composites produced by supercritical adsorption. *Journal of Supercritical Fluids*, 54:243–249, 2010.
- [18] Z.Y. Sun, Z.M. Liu, B.X. Han, Y. Wang, J.M. Du, Z. Xie, and G.J. Han. Fabrication of Ruthenium-Carbon Nanotube Nanocomposite in Supercritical Water. *Advanced Materials*, 17(7):928–932, 2005.
- [19] D. Sanli, S.E. Bozbag, and C. Erkey. Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO<sub>2</sub>: Part II. chemical transformations. *Journal of Material Science*, 47:3469–3492, 2012.
- [20] Z. Sun, X. Zhang, B. Han, Y. Wu, G. An, Z. Liu, S. Miao, and Z. Miao. Coating carbon nanotubes with metal oxides in a supercritical carbon dioxide-ethanol solution. *Carbon*, 45:2589–2596, 2007.
- [21] Z.Y. Sun, Z.M. Liu, B.X. Han, S. Miao, Z.J. Miao, and G.M. An. Decoration carbon nanotubes with Pd and Ru nanocrystals via an inorganic reaction route in supercritical carbon dioxide-methanol solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304:323–328, 2006.
- [22] Z.Y. Sun, Z.M. Liu, B.X. Han, Y.Q. Liu, and J.M. Du. Synthesis of Noble Metal/Carbon Nanotube Composites in Supercritical Methanol. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(3):691–697, 2006.

- [23] H. Liu, T. Jiang, B.X. Han, S. Liang, W. Wang, T. Wu, and G.Y. Yang. Highly selective benzene hydrogenation to cyclohexene over supported Ru catalyst without additives. *Green Chemistry*, 13:1106–1109, 2011.
- [24] J. Ming, C. Wu, H. Cheng, Y. Yu, and F. Zhao. Reaction of hydrous inorganic salts in CO<sub>2</sub> expanded ethanol: Fabrication of nanostructures materiales via supercritical technology. *Journal of Supercritical Fluids*, 57:137–142, 2011.
- [25] Y. Zhang, H. Jiang, Y. Wang, and M. Zhang. Synthesis of Highly Dispersed Ruthenium Nanoparticles Supported on Activated Carbon via Supercritical Fluid Deposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53:6380–6387, 2014.
- [26] P. Ding-Yu and D.B. Robinson. A new two-constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals*, 15:59–64, 1976.
- [27] W. Cross, A. Akgerman, and C. Erkey. Determination of metal-chelate complex solubilities in supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35:1765–1770, 1996.
- [28] J. Chrastil. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases. *Journal of Physical Chemistry*, 86:3016–3021, 1982.
- [29] J. Méndez-Santiago and A.S. Teja. The solubility of solids in supercritical fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 158:501–510, 1999.
- [30] R.F. Fedors. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polymer Engineering & Science*, 14:147–154, 1974.
- [31] J.M.H. Levelt Sengers. Solubility near the solvent’s critical point. *Journal of Supercritical Fluids*, 4:215–222, 1991.
- [32] A.H. Harvey. Supercritical solubility of solids from near-critical dilute-mixture theory. *Journal of Physical Chemistry*, 94:8403–8406, 1990.
- [33] National Institute for Standard and Technology. *Chemistry Webbook*. <http://webbook.nist.gov/>.
- [34] M.J. Tenorio, A. Cabañas, C. Pando, and J.A.R. Renuncio. Solubility of Pd(hfac)<sub>2</sub> and Ni(hfac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in supercritical carbon dioxide pure and modified with ethanol. *Journal of Supercritical Fluids*, 70:106–111, 2012.
- [35] E.A. Seddon and K.R. Seddon. *The Chemistry of Ruthenium. Topics in Inorganic and General Chemistry. Monograph 19*. Elsevier, 1984.

- [36] K. Suzuki, H. Sue, M. I, R.L. Smith, H. Inomata, K. Arai, and S. Saito. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems at high pressures: carbon dioxide-methanol, carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-1-propanol, methane-ethanol, methane-1-propanol, ethane-ethanol, and ethane-1-propanol systems. *Journal of Chemical Engineering Data*, 35:63–66, 1990.
- [37] J.S. Lim, Y.Y. Lee, and H.S.J. Chun. Phase equilibria for carbon dioxide-ethanol-water system at elevated pressures. *Journal of Supercritical Fluids*, 7:219–230, 1994.

## Capítulo 5

# SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS Ru/SOPORTE EN CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

### 5.1. Introducción

Entre los objetivos de este trabajo se encuentra la fabricación de materiales compuestos Ru/Soporte utilizando la técnica de deposición con fluidos supercríticos (SCFD) y el empleo de los mismos como catalizadores heterogéneos. Las ventajas de utilizar un fluido supercrítico como es el CO<sub>2</sub> como medio de reacción en la síntesis de materiales compuestos metal/soporte han sido discutidas con anterioridad. En este capítulo se detalla la síntesis y caracterización de materiales compuestos Ru/Soporte utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico mediante diversas metodologías. El empleo de estos materiales como catalizadores heterogéneos en reacciones de hidrogenación de moléculas sencillas como el benceno o el limoneno se mostrará en el Capítulo 9.

En la bibliografía encontramos una gran variedad de soportes sobre los cuales se han depositado nanopartículas de rutenio para la fabricación de este tipo de catalizadores: alúmina amorfa, sílice, titania o carbón activo,<sup>1</sup> aerogeles de carbono,<sup>2</sup> materiales de sílice mesoporosa tipo MCM-41, SBA-15 o HMS,<sup>3-5</sup> zeolitas KL e Y,<sup>6, 7</sup> MOFs porosos,<sup>8</sup> materiales poliméricos,<sup>9</sup> nanotubos de carbono,<sup>10, 11</sup> ZnO,<sup>12</sup> ZrO<sub>2</sub>,<sup>6</sup> bentonita<sup>13</sup>, o montmorillonita.<sup>14</sup>

La actividad y selectividad del catalizador dependen de la concentración del metal, el tamaño de las partículas y su distribución,<sup>15</sup> así como su naturaleza química y la geometría del soporte y las interacciones metal-soporte.<sup>16</sup> En términos generales una mejor dispersión del metal aumenta la actividad del catalizador. Utilizando métodos convencionales es difícil controlar la distribución del metal en el soporte, el tamaño de las nanopartículas, la distribución de tamaño de las mismas, la carga del metal o la

orientación de los nanocristales. Diversos autores han llevado a cabo revisiones bibliográficas sobre las diversas rutas preparativas de nanopartículas metálicas soportadas y otras nanoestructuras utilizando fluidos supercríticos.<sup>17-21</sup> Como se ha ilustrado en el Capítulo 3 destacan las siguientes: impregnación en  $scCO_2$  y posterior reducción a alta temperatura y baja presión en atmósfera controlada, descomposición térmica en  $scCO_2$  y descomposición reactiva (en presencia de  $H_2$  o alcoholes) en  $scCO_2$ .

Existe un elevado número de publicaciones sobre deposición de nanopartículas de rutenio sobre diferentes soportes utilizando fluidos supercríticos. Se han depositado nanopartículas de rutenio en nanotubos de carbono por reducción con  $H_2$  de acetilacetato de rutenio (II),  $[Ru(acac)_2]$  en  $CO_2$  puro a 523 K,<sup>22</sup> y a partir de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  en disoluciones de  $scCO_2$ -metanol a 473 K.<sup>23</sup> También se han inmovilizado nanopartículas de rutenio sobre MOFs a partir de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  en disoluciones de  $scCO_2$ -metanol a 473 K.<sup>12</sup> Este mismo precursor se ha utilizado para depositar nanopartículas de Ru sobre nanotubos de carbono en metanol supercrítico a 573 K<sup>24</sup> y en agua supercrítica a 673-724 K,<sup>25</sup> y para producir materiales compuestos Ru/grafeno en agua supercrítica a 673 K.<sup>26</sup> De forma similar Yen *et al.* han usado una vía sintética híbrida en la que impregnaron soportes de  $SiO_2$  - SBA-15 con una disolución de  $Ru(acac)_2$  en THF, seguido de secado a vacío y posterior reducción con  $H_2$  en  $scCO_2$  a 473 K.<sup>4</sup> En todos estos ejemplos, la reducción del precursor metálico se llevó a cabo en condiciones supercríticas.

Otros autores, sin embargo, han usado  $CO_2$  supercrítico como disolvente para impregnar el precursor metálico sobre el soporte. El precursor es descompuesto tras la despresurización del sistema por tratamiento térmico en atmósfera reductora. En este sentido, los precursores acetilacetato de rutenio (III),  $[Ru(acac)_3]$  y bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)(1,5-ciclooctadieno) rutenio (II),  $[Ru(tmhd)_2(cod)]$  disueltos en  $scCO_2$  fueron impregnados en aerogeles de carbón a 353 K y reducidos en  $N_2$  a baja presión.<sup>27</sup> También se ha estudiado la termodinámica y la cinética de adsorción de  $Ru(tmhd)_2(cod)$  sobre aerogeles de carbón.<sup>28</sup> Usando la misma metodología se han impregnado películas de polidimetilsiloxano (PDMS) a 313 K con el mismo precursor y posterior descomposición en atmósfera de  $N_2$ .<sup>29</sup> De la misma manera se han sintetizado materiales compuestos Ru/aerogeles de sílice utilizando  $Ru(acac)_3$ .<sup>30</sup> Este precursor se ha empleado también para depositar Ru en el interior de sílice nanoporosa FSM-16.<sup>31</sup> El soporte fue impregnado con una disolución de este precursor en  $scCO_2$  a 423 K utilizando acetona como cosolvente, seguido de reducción térmica a baja presión en atmósfera de  $H_2/N_2$ . Este mismo precursor se ha utilizado para depositar nanopartículas de Ru en el interior de nanotubos de carbono.<sup>22</sup> Los precursores  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  y  $Ru(acac)_3$  fueron utilizados en combinación con etanol para impregnar carbón activo a 313 K y 10,0 MPa. El material impregnado fue reducido en  $H_2/N_2$  a 623 K a baja presión.<sup>2, 32</sup> De forma similar se han impregnado nanotubos de carbono con  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  a 413 K y 8,0 MPa en una disolución de  $scCO_2$ -etanol y posterior reducción en  $H_2$  a 673 K a baja presión.<sup>11</sup>

La deposición de rutenio sobre diferentes soportes planos y porosos usando  $\text{scCO}_2$  también tiene mucho interés por sus numerosas aplicaciones en microelectrónica y electroquímica.<sup>27, 33-35</sup> Se han depositado satisfactoriamente láminas finas de rutenio sobre obleas de silicio por reducción con  $\text{H}_2$  de bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)(1,5-ciclooctadieno) rutenio(II),  $[\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})]$ , en  $\text{scCO}_2$ .<sup>34, 36,</sup>

En este capítulo se presenta la síntesis de materiales compuestos Ru/Soporte en  $\text{CO}_2$  supercrítico mediante diferentes metodologías empleado como precursores metálicos de rutenio un compuesto organometálico como  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  y una sal inorgánica como  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y diversos soportes de naturaleza inorgánica como una sílice mesoporosa tipo SBA-15, un xerogel de carbón mesoporoso y láminas de óxido de grafeno reducido (descritos en el Capítulo 3). La elección de estos precursores de Ru viene motivada por los datos de solubilidad y otras evidencias experimentales que se han determinado en el capítulo anterior. Adicionalmente se ha estudiado el equilibrio de adsorción del compuesto  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  sobre soportes de  $\text{SiO}_2$  – SBA-15 y xerogeles de carbón. Este trabajo pretende comparar las distintas metodologías propuestas en la técnica SCFD con el objetivo de obtener nanopartículas de Ru dispersas de manera homogénea sobre la superficie de soportes porosos.

## 5.2. Adsorción de $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ sobre soportes porosos

En el caso de la deposición de nanopartículas metálicas sobre soportes, el conocimiento de la isoterma de adsorción del sistema complejo metálico-soporte en presencia del fluido supercrítico es un parámetro importante para controlar la carga metálica en el soporte y es uno de los pasos importantes en todo proceso de deposición en fluidos supercríticos.<sup>18, 37</sup> La termodinámica del proceso de adsorción puede ser descrita por una isoterma de adsorción que relaciona la concentración del complejo metálico en la fase fluida y la concentración del complejo metálico en el sustrato cuando se ha alcanzado el equilibrio. La cantidad de complejo metálico que puede introducirse en el soporte para una concentración dada varía con el tiempo y es máxima cuando se ha alcanzado el equilibrio durante el proceso de adsorción. La isoterma de adsorción también es una medida de la afinidad relativa del complejo metálico con el fluido supercrítico y con el soporte. Los cambios en las interacciones del complejo metálico y el soporte a diferentes temperaturas y presiones pueden ser cuantificados mediante esta isoterma de adsorción. Entender la termodinámica del sistema complejo metálico-soporte en un medio supercrítico es crucial para el desarrollo de tecnologías de deposición mediante fluidos supercríticos y para el diseño de procesos a mayor escala.

Para sustratos con elevadas superficies internas como carbones, nanotubos, MOFs o aerogeles, los complejos metálicos disueltos en  $\text{CO}_2$  supercrítico tienden a adsorberse en

el interior de los poros, generalmente recubriendo la superficie en forma de monocapas, por lo que sus isothermas de adsorción pueden representarse como isothermas de Langmuir para el caso de precursores que tienen una solubilidad moderada en  $CO_2$ .<sup>18, 28, 38-40</sup> En el caso de precursores metálicos que tienen baja solubilidad en  $CO_2$ , solamente se observa la primera parte de la curva y las isothermas de adsorción son lineales.<sup>18, 30,</sup>

La isoterma de Langmuir es uno de los modelos más simples y más utilizados para describir tanto la adsorción física como la adsorción química. Este modelo empírico supone la adsorción en monocapas (con un espesor de una molécula) en un número finito de sitios activos, sin interacción lateral o impedimento estérico y transmigración. Esta isoterma es un modelo de dos parámetros que puede escribirse como:

$$q = \frac{K_1 Q_0 C}{1 + K_1 C} \quad (5.1)$$

donde  $q$  es la cantidad adsorbida (en mol de compuesto/kg de soporte),  $K_1$  es la constante de adsorción de Langmuir (en  $m^3$  de  $CO_2$ /mol de compuesto),  $Q_0$  es la capacidad de adsorción y que corresponde con el máximo número de sitios disponible para la adsorción en el soporte (en mol de compuesto/kg de sustrato), y  $C$  es la concentración de adsorbato en la fase fluida (en mol de compuesto/ $m^3$  de  $CO_2$ ). El producto  $K_1 Q_0$  representa la afinidad relativa del compuesto organometálico hacia la superficie del sustrato.

En ocasiones es muy útil añadir un grado de libertad al modelo a través de un término lineal adicional. Este término es muy recomendable para adsorbentes en los que la superficie no es heterogénea, como los carbones:

$$q = \frac{K_1 Q_0 C}{1 + K_1 C} + kC \quad (5.2)$$

donde el término  $kC$  tiene en cuenta la heterogeneidad de la superficie del sustrato.

Desde el punto de vista cinético, la adsorción ocurre a través de una serie de etapas complejas donde hay que considerar la transferencia de masa, la superficie de las partículas, la difusión en el interior de los poros, la adsorción en el interior de las partículas y la adsorción en la superficie externa del sustrato. Es necesario conocer y modelar este proceso para intentar controlar el tamaño y la distribución de las partículas metálicas depositadas con  $scCO_2$  en el soporte.<sup>28,</sup>

En la bibliografía no encontramos demasiados trabajos centrados en el estudio de las isothermas de adsorción de los diversos precursores metálicos empleados en procesos de deposición de nanoestructuras sobre soportes utilizando fluidos supercríticos. Solamente el profesor Can Erkey de la Universidad de Koc en Estambul (Turquía) ha estudiado de forma sistemática el proceso de adsorción de diversos compuestos organometálicos

que utiliza para llevar a cabo deposiciones en fluidos supercríticos sobre aerogeles de carbón<sup>27, 28, 38, 39</sup>, y otros aerogeles orgánicos<sup>40</sup>, utilizando un método estático. En este tipo de metodología para determinar el equilibrio de adsorción se ponen en contacto ciertas cantidades de precursor y de sustrato en una fase supercrítica durante un tiempo determinado para el cual se supone que se ha alcanzado el equilibrio en el sistema. La carga de compuesto adsorbido en el sustrato se mide gravimétricamente por pesada del soporte tras la despresurización del sistema. En otros casos se puede determinar la concentración de precursor en la fase fluida mediante métodos espectroscópicos.

En nuestro grupo de investigación hemos estudiado con anterioridad la dependencia con la temperatura y la presión del proceso de adsorción para el sistema hexafluoroacetilacetato de Pd(II),  $[\text{Pd}(\text{hfac})_2]$  en  $\text{scCO}_2$  sobre  $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ .<sup>41</sup> A temperatura constante la adsorción de este compuesto disminuye al aumentar la presión al hacerse el  $\text{CO}_2$  mejor disolvente. A presión constante, por la misma razón, la adsorción sobre el soporte aumenta al aumentar la temperatura. A densidad constante, sin embargo, se observa que para este sistema la adsorción disminuye al aumentar la temperatura, lo que es compatible con un proceso de adsorción exotérmico.

Erkey y colaboradores han estudiado el proceso de adsorción de precursores organometálicos de rutenio sobre aerogeles de carbón.<sup>27, 28, 30</sup> Los precursores empleados han sido  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  y  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ . También han estudiado el equilibrio termodinámico y la cinética en procesos de impregnación del precursor metálico sobre aerogeles de carbón para la preparación de materiales compuestos Ru/aerogel de carbón. Los datos experimentales fueron obtenidos mediante un método estático a 353 K y 27,6 MPa. Las isotermas de adsorción reflejan una adsorción rápida, es decir, una gran afinidad del precursor organometálico por el soporte, hasta alcanzar la adsorción máxima, ajustándose este comportamiento a un modelo de Langmuir.

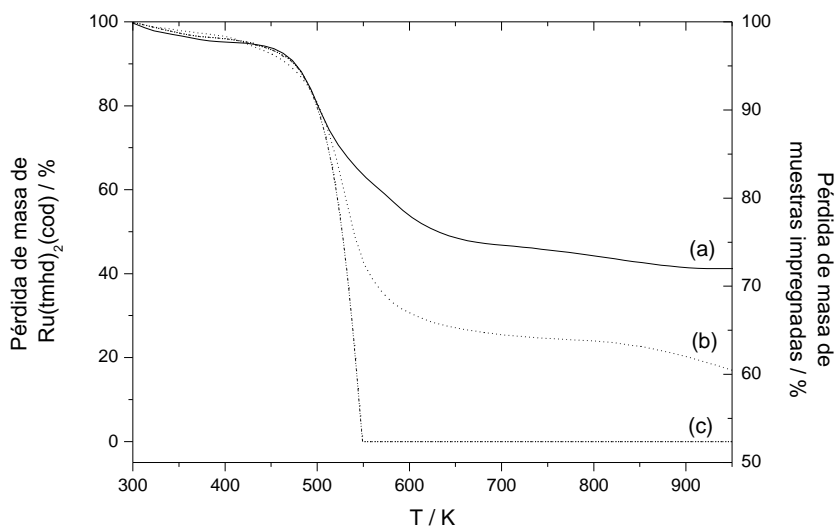
Como paso previo a la realización de experimentos de deposición de nanopartículas de Ru sobre soportes de  $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$  y xerogeles de carbón se ha estudiado el equilibrio de adsorción del compuesto  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  sobre ambos tipos de soporte.

### 5.2.1. Experimentos de adsorción

Los experimentos de adsorción de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  sobre soportes de  $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$  y xerogeles de carbón se llevaron a cabo utilizando un reactor de alta presión de 30 mL construido a partir de un tubo de acero inoxidable 316 de diámetro 3/4" provisto de una válvula de seguridad y un transductor de presión, termostaticado con una cinta calefactora de teflón (Omegalux SRT051-040) conectada a un controlador PID (Microomega, model CN77322) y un termopar tipo J adherido sobre la pared del reactor. Para la realización de estos experimentos se introdujeron en el reactor cantidades de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  entre 6 y 20 mg y cantidades de soporte de 30 mg, junto con un pequeño imán teflonado. Tanto en los experimentos de adsorción como en los de síntesis

de nanopartículas de Ru se utilizó  $Ru(tmhd)_2(cod)$  de pureza 99 % (Stem Chemicals) y  $CO_2$  de 99,98 % de pureza (Air Liquide). Este montaje se situó sobre una placa magnetoagitadora. Los experimentos de adsorción se realizaron a 353,2 K y 13,5 MPa con agitación durante 24 horas. Estas condiciones de relativamente alta temperatura y baja presión se escogieron para favorecer la adsorción sobre el soporte.<sup>41</sup> Trabajos previos sobre la cinética del proceso de adsorción sobre soportes de carbón indican que este tiempo es suficiente para que se alcance el equilibrio de adsorción.

La cantidad de compuesto  $Ru(tmhd)_2(cod)$  adsorbido en los diferentes soportes estudiados se determinó por análisis termogravimétrico (ATG) en corriente de  $N_2$  considerando la completa reducción del compuesto, empleando una rampa de calentamiento de 10 K/min hasta los 973,2 K y un flujo de gas de 100 mL/min. Por otro lado, la concentración de  $Ru(tmhd)_2(cod)$  en  $scCO_2$  se calculó a partir de las cantidades iniciales de compuesto y de  $CO_2$  introducidas en el reactor, y restando la cantidad adsorbida en el soporte, determinada de forma experimental. La solubilidad de  $Ru(tmhd)_2(cod)$  en  $scCO_2$  en estas condiciones ha sido estudiada en el capítulo anterior. Para estos experimentos, las concentraciones iniciales de  $Ru(tmhd)_2(cod)$  en  $scCO_2$  empleadas se encuentran por debajo de su límite de solubilidad.



**Figura 5.1.** Análisis termogravimétrico de una sílice mesoporosa y un xerogel de carbón impregnados a 353,2 K y 13,5 MPa (a y b, respectivamente) y del precursor  $Ru(tmhd)_2(cod)$  libre (c).—

La figura 5.1 muestra el análisis termogravimétrico en corriente de  $N_2$  del precursor  $Ru(tmhd)_2(cod)$  junto a dos muestras de sílice SBA-15 y xerogel de carbón mesoporoso impregnadas a 353,2 K y 13,5 MPa en condiciones de saturación del precursor en  $CO_2$  ( $\approx 0,81 \text{ mol/m}^3$ ).

Al estudiar el comportamiento del precursor libre observamos que la pérdida de masa es total a partir de los 548,2 K, lo que indicaría que el compuesto ha sublimando

completamente y no se ha descompuesto, ya que si este fuera el caso esperaríamos una pérdida de masa debida a los ligandos de un 83 % y un residuo correspondiente al porcentaje de Ru del 17 %. Este hecho ya había sido observado por Zhang *et al.* con anterioridad.<sup>27</sup> A pesar de ello, las muestras impregnadas con el precursor presentan un comportamiento distinto.

La gráfica correspondiente a la muestra de sílice impregnada (figura 5.1.a) presenta dos saltos: un primer salto que aparece a una temperatura próxima a la que sublima el precursor (aproximadamente a 523,2 K), seguido de un segundo salto que puede interpretarse como la descomposición del mismo y la pérdida de ligandos (a partir de 548,2 K). La sublimación parcial del precursor adsorbido en este proceso resultaría en una pérdida neta de metal incorporado en el soporte.

Por otro lado, en la determinación de la pérdida de masa para el compuesto adsorbido sobre el xerogel de carbón (figura 5.1.b) se ha utilizado el intervalo de temperaturas de 350 a 750 K y no se ha tenido en cuenta la pequeña caída adicional presente a partir de 800 K y que suponemos debida al propio soporte. Además, se observa que estas pérdidas de masa no presentan ningún salto adicional que pudiéramos asociar a la sublimación del precursor, es decir, todo el precursor adsorbido en el soporte de carbón es convertido en Ru metálico en el momento de la reducción. Este hecho está en buen acuerdo con lo publicado en la bibliografía sobre el comportamiento de este precursor adsorbido en soportes similares de carbón.<sup>27</sup> Podemos concluir, por tanto, que existe un fuerte interacción entre este precursor y el soporte de xerogel de carbón.

A pesar de que en el caso del soporte de sílice hay una pequeña parte del precursor que sublima, para estimar la cantidad de precursor impregnado en ambos casos se ha considerado como si la pérdida de masa total entre 350 y 750 K se debiera solamente a la pérdida de ligandos. Esto conlleva una ligera sobreestimación de la cantidad de precursor adsorbido sobre el soporte de sílice.

### 5.2.2. Isotermas de adsorción de $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ en $\text{SiO}_2$ - SBA-15 y Xerogeles de carbón

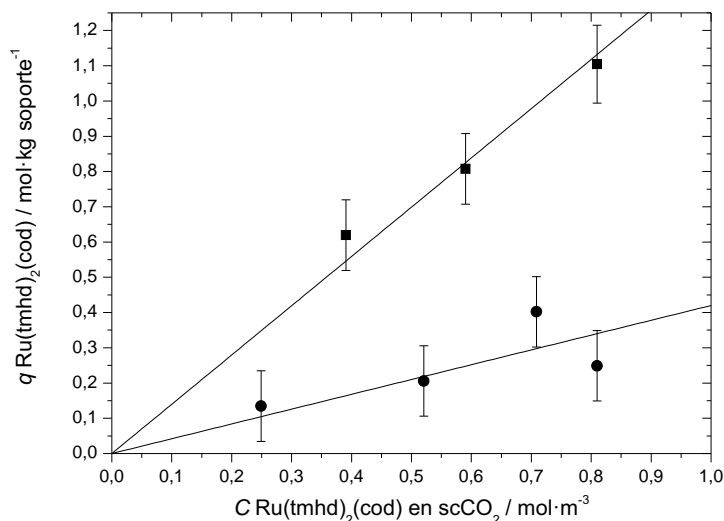
En la figura 5.2 se ha representado la cantidad de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  adsorbida sobre los diferentes soportes estudiados, o carga  $q$ , en mol de precursor/kg de soporte frente a la concentración de compuesto en la fase fluida medida a 353,2 K y 13,5 MPa. En esta gráfica se observa como la cantidad de compuesto adsorbido aumenta con la concentración en la disolución, hasta un valor de 0,81 mol/m<sup>3</sup>, que es la máxima cantidad de compuesto que es soluble en scCO<sub>2</sub> en estas condiciones. Debido a la relativamente baja solubilidad de este compuesto en scCO<sub>2</sub> en estas condiciones, las curvas de adsorción muestran una tendencia lineal con la concentración de acuerdo con

$$q = k'C \quad (5.3)$$

donde  $C$  es la concentración del compuesto en  $CO_2$  (en  $mol/m^3$ ) y  $k$  es la coeficiente de partición del compuesto entre el soporte y la fase fluida.

Las desviaciones en la determinación basadas en la reproducibilidad de la medida son grandes debido a las pendientes elevadas y, por tanto, a los altos valores de  $k$ . A pesar de ello, las diferencias encontradas entra ambos sustratos son considerables.

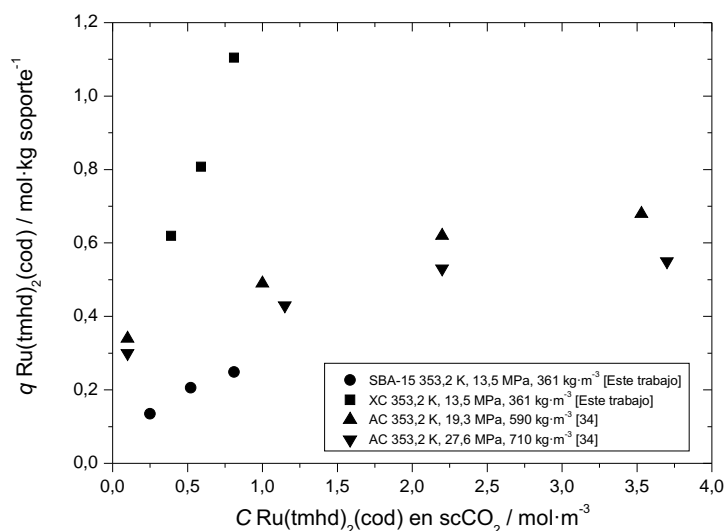
En la gráfica se han representado, además, los ajustes al modelo lineal para cada uno de los soportes estudiados. Se observa el distinto comportamiento de los dos soportes, siendo la isoterma de adsorción sobre el soporte de carbón la que presenta mayor pendiente frente a la correspondiente a la sílice mesoporosa. La diferente adsorción del compuesto  $Ru(tmhd)_2(cod)$  refleja su naturaleza hidrofóbica, ya que se adsorbe en mayor cantidad en un soporte hidrofóbico como es el xerogel de carbón frente a un soporte hidrofílico como es la sílice mesoporosa.



**Figura 5.2.** Isoterma de adsorción de  $Ru(tmhd)_2(cod)$  sobre sílice mesoporosa tipo SBA-15 (●) y xerogel de carbón (■) a 353,2 K y 13,5 MPa. El error estimado en las medidas basado en las reproducibilidades es 0,1.-

Como se ha comentado al comienzo de este apartado, en la bibliografía encontramos pocos estudios sobre el equilibrio de adsorción de compuestos organometálicos sobre soportes de sílice, mientras que sobre diferentes tipos de carbones hay alguno más. Para el caso concreto del compuesto estudiado disponemos de algunos trabajos con los que comparar nuestros datos experimentales, aunque en diferentes tipos de aerogeles de carbón. En la figura 5.3 se han representados gráficamente los valores de adsorción de  $Ru(tmhd)_2(cod)$  a 353,2 K y 13,5 MPa sobre  $SiO_2$  - SBA-15 y xerogeles de carbón (XC) obtenidos en este trabajo junto con los valores de adsorción de este mismo compuesto

a 353,2 K y 19,3 y 27,6 MPa obtenidos por Zhang *et al.*<sup>28</sup>, sobre aerogeles de carbón (AC). Los aerogeles de carbón utilizados por estos autores presentan superficies BET comparables a las del xerogel de carbón utilizado en este trabajo (alrededor de 630  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y tamaños de poro entre 21 y 22 nm, algo superior al tamaño de poro del xerogel, cuyo tamaño de poro está entre 14 y 22 nm (dependiendo de si se considera el valor obtenido para las ramas de desorción y adsorción, respectivamente).



**Figura 5.3.** Isotermas de adsorción de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  sobre diferentes soportes para varias condiciones de presión y temperatura. Los datos representados han sido tomados de este trabajo y de Zhang *et al.*<sup>28</sup>

Si nos fijamos en los soportes de carbón se observa que para la misma temperatura de 353,2 K a medida que aumenta la presión, aumentando por tanto la densidad del  $\text{CO}_2$ , la adsorción es menor, incluso para concentraciones muy elevadas de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$ . En nuestro caso hemos trabajado con concentraciones mucho menores de las que usan estos autores dado que en estas condiciones experimentales el compuesto alcanza el máximo de solubilidad para una concentración de 0,81  $\text{mol}/\text{m}^3$ , encontrándonos en la rama de subida de la isoterma de Langmuir, sin llegar a la saturación. Los datos de la bibliografía a presiones más altas sí se ajustan perfectamente a este tipo de isoterma. A menor presión se observa que para una misma concentración del precursor en  $\text{CO}_2$  la adsorción sobre el soporte de xerogel de carbón es mucho mayor.

Por el contrario, para el soporte de  $\text{SiO}_2$  – SBA-15 la adsorción es mucho menor en comparación con los otros soportes de carbón, como cabría esperar de un soporte hidrofílico como es la sílice mesoporosa.

Zhang *et al.* han ajustado sus datos experimentales de la curva de adsorción de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  sobre aerogeles de carbón a 353,2 K y 27,6 MPa al modelo de Langmuir, obteniendo un valor del producto  $K_1 Q_0$  de 1,5  $\text{m}^3$  de  $\text{CO}_2/\text{kg}$  de soporte.<sup>28</sup> En

nuestro caso, considerando la tendencia lineal de nuestros datos experimentales, tal y como se ha comentado anteriormente, la constante de adsorción  $k'$  de la ecuación 5.3 en el caso del xerogel de carbón toma un valor de  $1,4 \text{ m}^3$  de  $CO_2$ /kg de soporte. Ambas magnitudes  $K_1 Q_0$  y  $k'$  representan la afinidad del compuesto por la superficie del sustrato. En este caso, tanto nuestro soporte de carbón como el que ha usado Erkey presentan afinidades similares.

### 5.3. Síntesis de nanopartículas de Ru sobre $SiO_2$ - SBA-15

La deposición de nanopartículas de Ru sobre soportes mesoporosos de sílice tipo SBA-15 se llevó a cabo utilizando tres metodologías diferentes: a) **impregnación** y posterior descomposición del precursor en *forming gas* a alta temperatura y presión atmosférica, b) **deposición reactiva** utilizando  $H_2$  como agente reductor y c) **deposición reactiva** utilizando etanol como agente reductor. Los experimentos se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL descrito anteriormente (Sección 3.2).

En la tabla 5.1 se recogen los datos más relevantes de las muestras obtenidas a partir de las metodologías descritas anteriormente y que se detallan a continuación. Se incluyen las condiciones de presión y temperatura y tiempo para las etapas de impregnación y reducción, así como la relación molar inicial entre el Ru y el soporte y el agente reductor empleado en cada experimento.

**Tabla 5.1.** Experimentos de deposición de nanopartículas de Ru sobre soportes de  $SiO_2$  SBA-15 empleando  $scCO_2$ . –

Muestra	Metodología	Precursor	Ru:SiO <sub>2</sub>	Impregnación			Reducción		Reductor	Carga máxima Ru (% en mol)
				T / K	P / MPa	t / h	T / K	t / h		
Ru-1	Impregnación $CO_2$	Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod)	0,049	353,2	13,5	24	673,2	5	$H_2/N_2$	4,7
Ru-2			0,045	353,2	19,3	24	623,2	5		4,3
Ru-3	Deposición reactiva $H_2/CO_2$	Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod)	0,050	353,2	13,5	2	473,2	2	$H_2$	4,8
Ru-4	Deposición reactiva EtOH/ $CO_2$	$RuCl_3 \cdot xH_2O$	0,021	308,2	8,5	2	423,3	2	EtOH 10 %	2,0
Ru-5			0,036	308,2	8,5	2	473,2	2		3,5
Ru-6			0,180	308,2	8,5	2	423,2	2		15,2

En la tabla 5.2 se recogen las propiedades texturales de los materiales Ru/ $SiO_2$  – SBA-15 obtenidos por deposición con  $scCO_2$  mediante las metodologías que se describen a continuación. En todos los casos se utilizaron soportes de  $SiO_2$  – SBA-15 de superficies internas comprendidas entre los 560 y los 580  $m^2/g$  y diámetros de poro entre los 6,7 y 7,0 nm.

**Tabla 5.2.** Propiedades texturales de los materiales Ru/SiO<sub>2</sub> – SBA-15 obtenidos por deposición con scCO<sub>2</sub> mediante diversas metodologías.

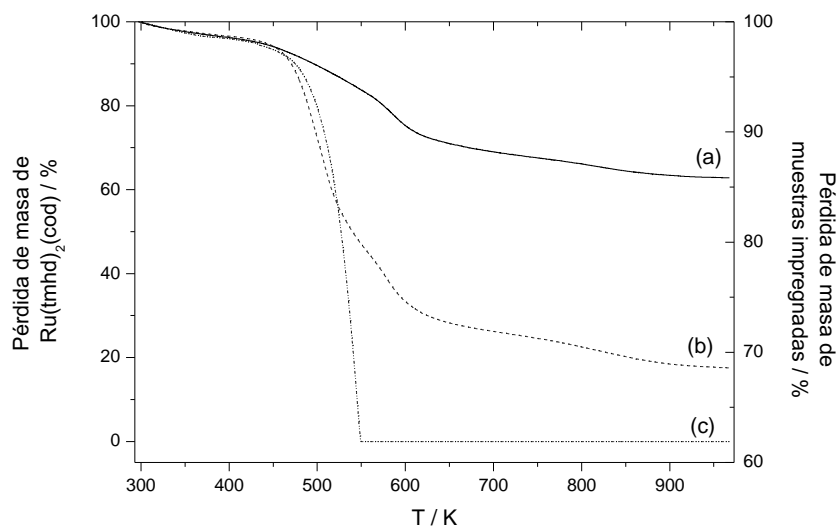
Muestra	Metodología	Precursor	Ru:SiO <sub>2</sub>	% Ru mol (EDX)	Soporte SiO <sub>2</sub>			Ru/SiO <sub>2</sub>		
					$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño poro (nm)	$V_{poro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño poro (nm)	$V_{poro}$ (cm <sup>3</sup> /g)
Ru-1	Impregnación 353,2 K y 13,5 MPa	Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod)	1:19	3,1	571	6,8	0,80	571	6,6	0,78
Ru-2	Impregnación 353,2 K y 19,3 MPa	Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod)	1:19	0,9	571	6,8	0,80	544	6,4	0,73
Ru-3	Deposición reactiva con H <sub>2</sub> 423,2 K	Ru(tmhd) <sub>2</sub> (cod)	1:20	6,0	581	6,7	0,81	438	6,5	0,66
Ru-4	Deposición reactiva con EtOH 423,2 K	RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	1:48	0,8	571	6,8	0,80	447	6,1	0,47
Ru-5	Deposición reactiva con EtOH 473,2 K	RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	1:28	3,2	571	6,8	0,80	470	6,2	0,67
Ru-6	Deposición reactiva con EtOH 423,2 K	RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	1:6	7,4	564	7,0	0,78	435	6,4	0,69

### 5.3.1. Deposición de Ru en SiO<sub>2</sub> – SBA-15 por impregnación

Los experimentos de deposición de Ru por impregnación de Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) sobre sílice mesoporosa tipo SBA-15 se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL a 353,2 K y entre 13,5 y 19,3 MPa durante un periodo de 24 horas, empleando 150 mg de soporte SBA-15 y unos 70 mg de Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) (muestras Ru-1 y Ru-2 de la tabla 5.1). La solubilidad del precursor en estas condiciones ha sido estudiada en el capítulo anterior. Con las cantidades de precursor y de CO<sub>2</sub> utilizadas la solubilidad es completa. Una vez transcurrido este tiempo se procedió a la despresurización del sistema a través de la válvula de venteo en aproximadamente 1 hora. Al abrir el reactor se obtuvo un material de color amarillo oscuro tirando a ocre, muestra inequívoca de que se ha producido la adsorción del compuesto organometálico sobre el soporte de sílice.

Analizando las pérdidas de masa por ATG de cada muestra, tal y como se ha descrito en el estudio de adsorción del apartado anterior, es posible determinar la cantidad de precursor impregnada. En la figura 5.4 se representa la pérdida de masa en % frente a la temperatura para las muestras impregnadas a 353,2 K y a 13,5 y 19,3 MPa. Junto a ellas se ha representado el análisis termogravimétrico del precursor por separado.

Las pérdidas de masa observadas para las muestras de SiO<sub>2</sub> – SBA-15 impregnadas con Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) a 353,2 K y a 13,5 y 19,3 MPa son del 30 y el 13 %, respectivamente. Estas pérdidas de masa corresponden con una incorporación de 3,9 y 1,5 % en mol de Ru. Estos valores son inferiores a los valores máximos estimados a partir de las cargas iniciales de precursor y soporte que se presentan en la tabla 5.1, por lo que no todo el precursor se ha adsorbido en el soporte. Como hemos observado anteriormente, las gráficas de las muestras impregnadas presentan dos saltos, uno de ellos correspondiente a la sublimación del precursor y el otro que podemos asignar a la descomposición del mismo. Estos valores de incorporación de Ru obtenidos por ATG serían los máximos



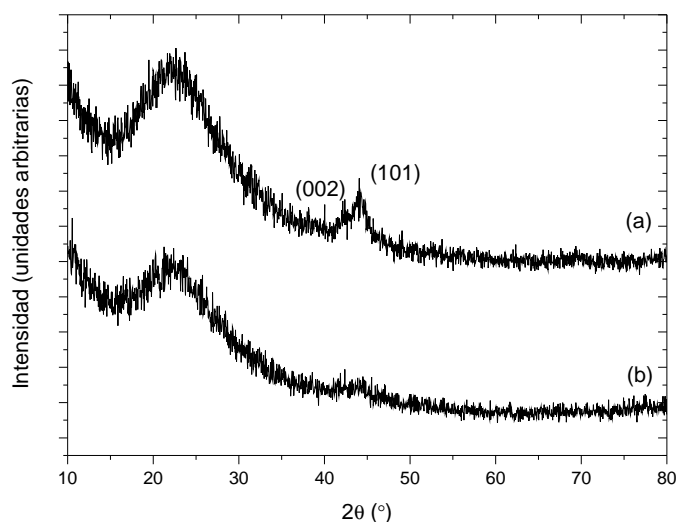
**Figura 5.4.** Análisis termogravimétrico de los soportes de  $SiO_2$  SBA-15 impregnados a 353,2 K y 19,3 MPa (a) y 353,2 K y 13,5 MPa (b) y del precursor  $Ru(tmhd)_2(cod)$  (c).—

esperables para estas muestras, pero la sublimación parcial del precursor es responsable de una pérdida neta de metal incorporado en el soporte, como veremos al comparar los valores de las incorporaciones de Ru en las muestras y los análisis por EDX que se determinaron por microscopia.

Se observa además, que para la temperatura seleccionada, la cantidad adsorbida decrece al aumentar la presión, y con ella la densidad del fluido supercrítico. Este hecho está de acuerdo con trabajos previos.<sup>41</sup> Al aumentar la presión la solubilidad del precursor en la fase fluida y la concentración de  $CO_2$  aumentan, y como consecuencia, el coeficiente de reparto del precursor cambia, disminuyendo su adsorción sobre el soporte.

Tras la impregnación, las muestras fueron reducidas en un horno tubular con corriente de *forming gas*, una mezcla de  $N_2$  e  $H_2$  (con un contenido del 5% de  $H_2$ ), a 673,2 K durante 5 horas. Al finalizar la reducción las muestras son de color gris oscuro, indicativo de la presencia de partículas metálicas en el interior del soporte. Para confirmar este hecho se llevaron a cabo análisis por difracción de Rayos X (XRD) de estas muestras, tal y como se recoge en la figura 5.5.

El análisis por difracción de Rayos X (XRD) de estas muestras revela la presencia de una reflexión muy ancha e intensa en torno a  $2\theta$  de  $22^\circ$  que corresponde a la estructura amorfa del soporte de  $SiO_2$ , y unos picos menores a  $42,1^\circ$  y  $44,0^\circ$  que podemos asignar a las reflexiones (002) y (101) del Ru metálico de simetría hexagonal (PDF 060663). Estos picos son bastante anchos lo que sugiere que las partículas de Ru son muy pequeñas. En el caso de la muestra impregnada a mayor presión (figura 5.5b) la intensidad de los picos es mucho menor debido a la menor cantidad de precursor impregnado en el



**Figura 5.5.** Difractogramas de las muestras obtenidas por impregnación de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  sobre  $\text{SiO}_2$  SBA-15 a 353,2 K y 13,5 MPa (a) y 353,2 K y 19,3 MPa (b). Sobre la gráfica se indican los planos cristalográficos correspondiente a Ru metálico hexagonal (PDF-060663).-

soporte, lo que da lugar a menor cantidad de Ru tras el proceso de reducción.

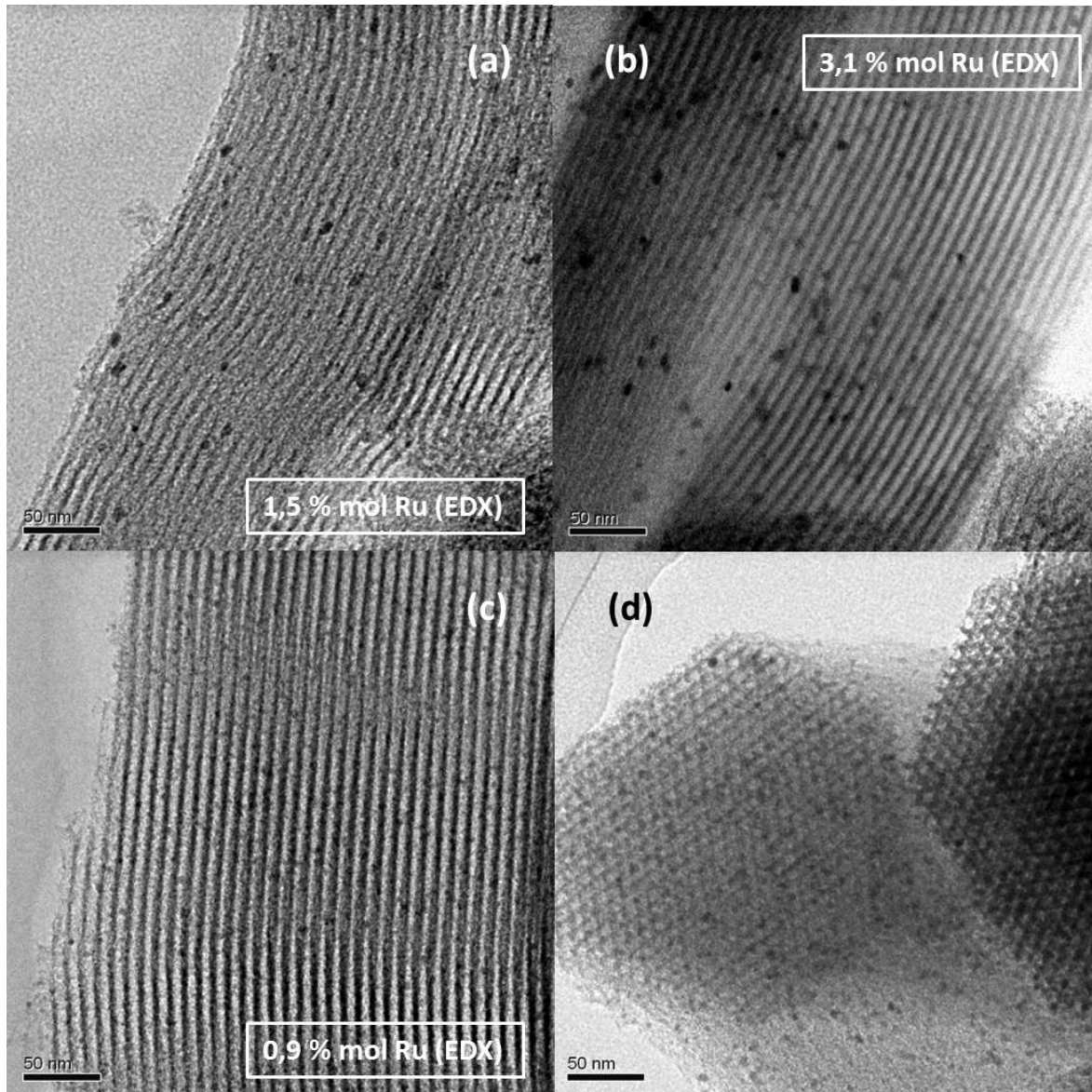
Para estimar el tamaño de los cristales presentes en nuestras muestras a partir de los difractogramas obtenidos se hizo uso de la ecuación de Scherrer (ecuación 5.4). Esta ecuación relaciona el tamaño de los cristales con la anchura de los picos del patrón de difracción de la muestra. La ecuación de Scherrer viene dada por:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.4)$$

donde  $\tau$  es el tamaño medio de los dominios cristalinos ordenados,  $K$  es un factor de forma, con un valor próximo a la unidad (en nuestro caso utilizamos un valor de 0,9),  $\lambda$  es la longitud de onda de los Rayos X empleados en el análisis (generalmente se utiliza la longitud de onda correspondiente a la radiación  $K_\alpha$  del Cu cuyo valor es 1,5406 Å),  $\beta$  es la anchura a mitad de altura de la reflexión, en radianes, y  $\theta$  es el ángulo de Bragg al que aparece esta reflexión. La ecuación de Scherrer solamente se aplicó al pico más intenso de los difractogramas, en este caso el correspondiente a la reflexión (101). Por la proximidad con el pico del plano (002) se llevó a cabo una deconvolución de estos dos picos a dos lorentzianas, utilizándose los datos correspondientes al pico (101) posteriormente en la ecuación de Scherrer.

A partir del difractograma obtenido para estas muestras y aplicando la ecuación de Scherrer se calculó un tamaño de partícula promedio de 4,1 nm. Este tamaño calculado para las nanopartículas de Ru está bastante de acuerdo con el tamaño observado a

partir de las imágenes de microscopía electrónica, como veremos a continuación.



**Figura 5.6.** Imágenes-TEM-de-las-muestras-obtenidas-por-impregnación-de- $Ru(tmhd)_2(cod)$ -sobre- $SiO_2$  SBA-15-a-353,2-K-y-13,5-MPa-(a-y-b)-y-353,2-K-y-19,3-MPa-(c-y-d).-

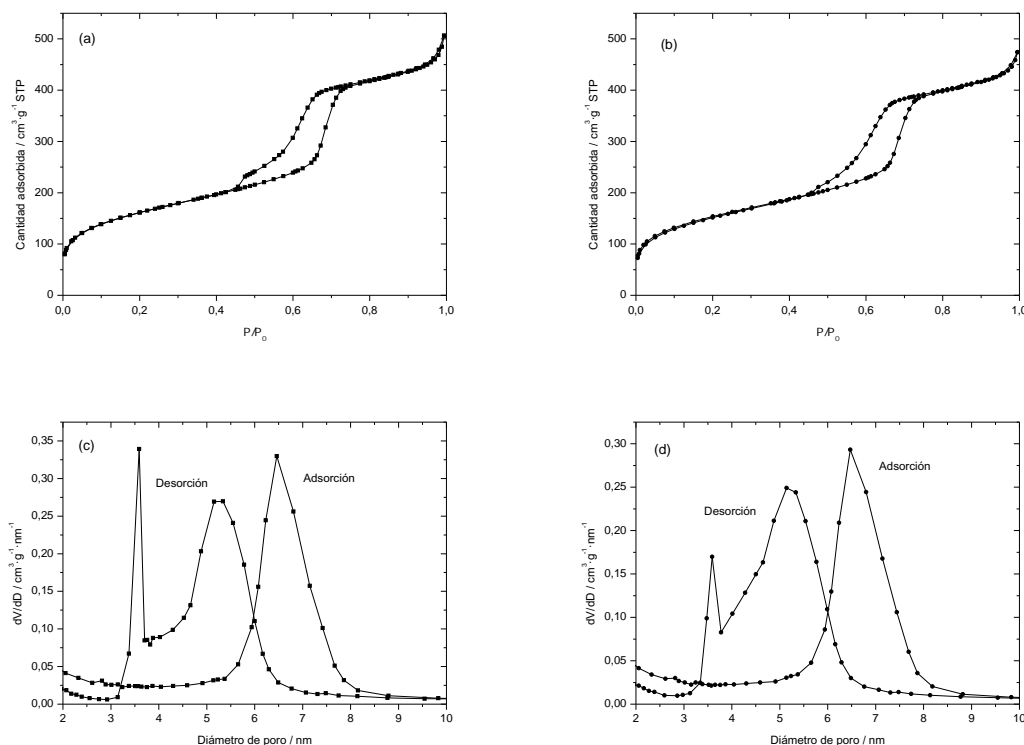
En la figura 5.6 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las muestras impregnadas a 353,2 K y 13,5 y a 19,3 MPa. Las imágenes muestran los canales mesoporosos ordenados de la estructura de la sílice tipo SBA-15 y pequeñas partículas con un contraste más oscuro que podemos atribuir al Ru metálico. Estas partículas son muy pequeñas, más o menos esféricas aunque algunas son ligeramente alargadas y muy bien distribuidas en el interior del soporte. El diámetro

que puede alcanzar una partícula en el momento de crecer está limitado por el tamaño del canal en el que se encuentra (en este caso los canales de los soportes utilizados tienen diámetros entre 6,7 y 7 nm). Las imágenes muestran claramente que el tamaño de las nanopartículas de Ru es mayor cuando la impregnación se lleva a cabo a más baja presión, siendo la mayoría de las nanopartículas de un tamaño inferior al del diámetro del canal en el que han crecido, unos 5 nm, valor muy similar al que se obtiene a partir de la ecuación de Scherrer. En las imágenes de esta muestra se observan además partículas algo más pequeñas (por debajo de los 3 nm) y algunas de tamaño mayor (de unos 10 nm). Para la muestra preparada por impregnación a 19,3 MPa las nanopartículas son todavía más pequeñas que el tamaño del poro del soporte, siendo su tamaño promedio unos 3 nm.

En las imágenes de TEM se indica, además, el contenido de Ru obtenido por análisis por dispersión de energía de Rayos X (EDX), que varía entre el 1,0 y el 3,1 % en mol de Ru para las muestras preparadas a 19,3 y 13,5 MPa, respectivamente. Aunque el análisis por EDX representa el contenido local de Ru en las muestras, el valor reportado puede considerarse como representativo de la muestra al haberse obtenido como promedio de varios análisis de diversas zonas de la muestra. La cantidad final de Ru depositado en el interior del soporte de sílice SBA-15 es menor de la esperada (entre un 4,3 y un 4,7 % en mol de Ru como carga máxima de metal para las cantidades de precursor y soporte empleados en estos experimentos). Al establecerse el equilibrio de adsorción hay una parte del precursor que queda en la fase fluida, de manera que las pérdidas de masa observadas por ATG son siempre menores que las máximas esperadas. Por otro lado, durante el proceso de reducción en este caso concreto se observa la sublimación parcial del precursor que lleva a la pérdida de un porcentaje de la cantidad adsorbida. En este sentido podría ser interesante probar otras metodologías de reducción a alta presión que evitaran la sublimación parcial del precursor adsorbido.

Finalmente, las propiedades texturales de las muestras obtenidas por impregnación de Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) sobre soportes de SiO<sub>2</sub> – SBA-15 presentadas hasta ahora fueron determinadas por adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. En la figura 5.7 se han representado las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las dos muestras obtenidas por impregnación a 353,2 K y 13,5 y 19,3 MPa, así como la distribución de tamaño de poro para ambas. Las isothermas son de tipo IV(a) con ciclo de histéresis tipo H5, característico de ciertas estructuras porosas conteniendo mesoporos, tanto abiertos como parcialmente bloqueados.<sup>?</sup>

Como puede apreciarse, las dos isothermas presentan un aspecto muy similar en su rama de adsorción al soporte de SiO<sub>2</sub> sin impregnar (ver figura 3.13 en el Capítulo 3). La rama de desorción muestra un comportamiento diferente debido al estrechamiento de los canales del soporte por la presencia de nanopartículas de Ru en su interior, lo que en la bibliografía se describe como «cuellos de botella».<sup>43</sup> Este hecho se puede observar también en las distribuciones de tamaño de poro de ambas muestras, apareciendo un



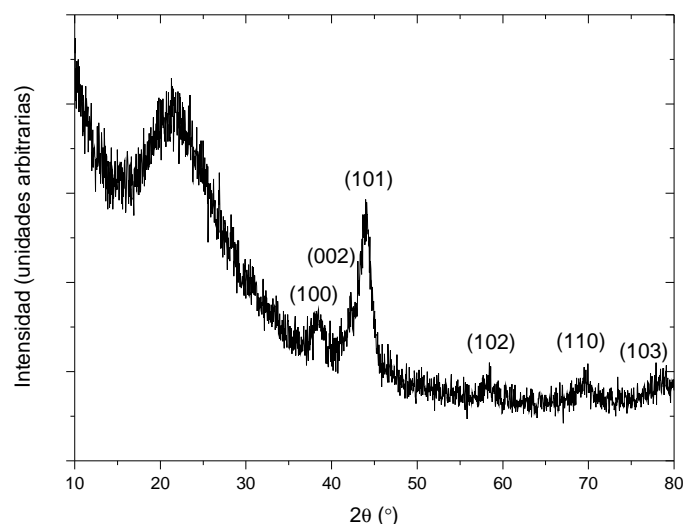
**Figura 5.7.** Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K y distribución de tamaño de poro de la muestra obtenida por impregnación a 13,5 MPa (a y c) y de la muestra obtenida por impregnación a 19,3 MPa (b y d) –

pico adicional en la rama de desorción a 3,6 nm. Este pico es independiente del diámetro del «cuello de botella» y sólo depende del gas adsorbido, siendo este valor característico del  $N_2$ . El estrechamiento parece más importante en la muestra depositada a menor presión que es la que tiene un contenido de Ru mayor. Tal y como se recoge en la tabla 5.1, para ambas muestras (muestras Ru-1 y Ru-2) la superficie BET se mantiene prácticamente constante respecto al soporte vacío debido a la pequeña cantidad de Ru depositado y al pequeño tamaño de las nanopartículas presentes en la muestra.

### 5.3.2. Deposición reactiva de Ru sobre $SiO_2$ – SBA-15 con $H_2$ como agente reductor

Los experimentos de deposición reactiva de Ru utilizando  $H_2$  como agente reductor se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL. La disolución del precursor se llevó a cabo a 353,2 K y 13,5 MPa durante 2 horas y, tras la adición al reactor de 2,0 MPa de  $H_2$  a través de una celda auxiliar de acero inoxidable

de 30 mL (lo que supone la adición de 0,030 moles de  $H_2$ , un exceso de 100 veces sobre la cantidad estequiométrica necesaria para reducir todo el precursor), se subió la temperatura a 423,2 K para iniciar la reducción. Una vez concluido el experimento se despresurizó el sistema a través de la válvula de venteo en aproximadamente 1 hora. Se utilizaron 150 mg de soporte SBA-15 y unos 70 mg de precursor  $Ru(tmhd)_2(cod)$  (muestra Ru-3 de la tabla 5.1)

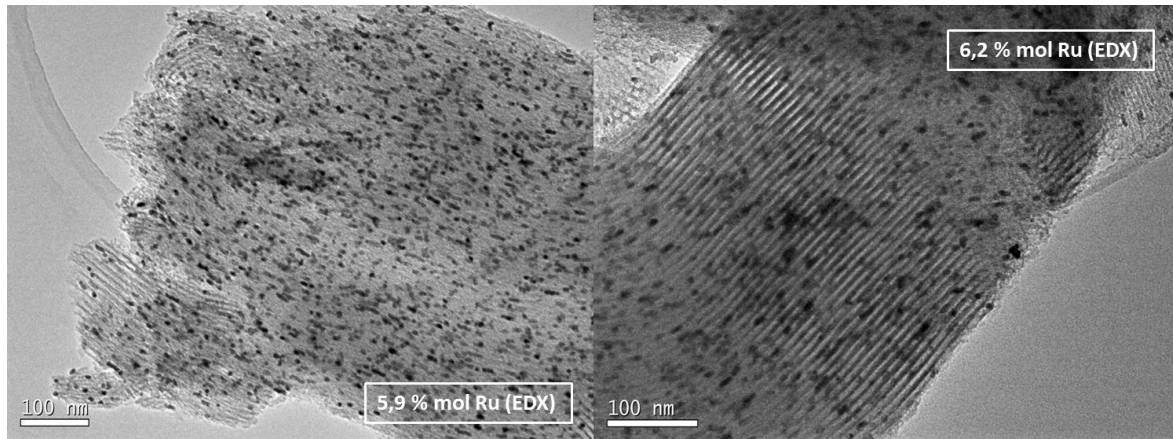


**Figura 5.8.** Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva sobre  $SiO_2$  SBA-15 empleando  $H_2$  como agente reductor. Sobre la gráfica se señalan los planos cristalográficos correspondientes al Ru metálico de simetría hexagonal según PDF-060663.

El análisis por difracción de Rayos X de la muestra se muestra en la figura 5.8. Se observa en el difractograma el pico ancho correspondiente a la sílice amorfa en torno a  $20^\circ$  y las fuertes reflexiones correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110) y (103) del Ru metálico de simetría hexagonal (PDF 060663) que aparecen en ángulos de  $38,4$ ,  $42,1$ ,  $44,0$ ,  $58,3$ ,  $69,4$ ,  $78,4$  y  $84,7^\circ$ , respectivamente. La intensidad de los picos es mayor que en las muestras obtenidas por impregnación y los picos son más estrechos lo que sugiere la existencia de partículas más grandes y con mayor cristalinidad. A partir de la ecuación de Scherrer aplicada a la reflexión (101) se obtiene un valor promedio de las nanopartículas de  $5,5$  nm.

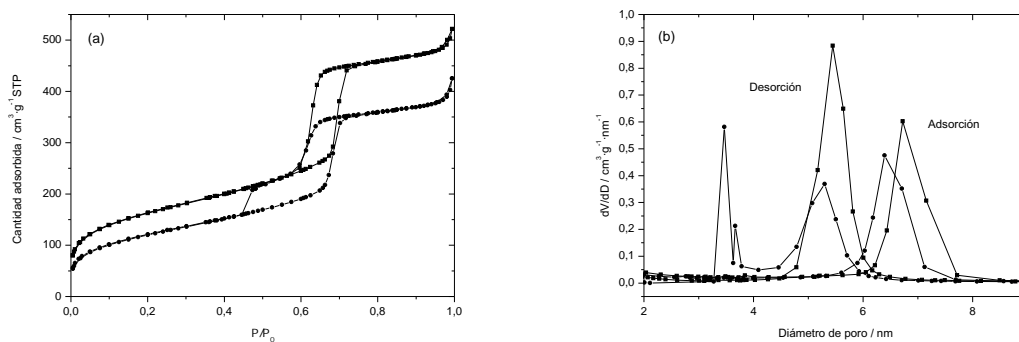
En la figura 5.9 se presentan imágenes TEM para esta muestra. El contenido de Ru obtenido por EDX se encuentra entre  $5,9$  y  $6,2\%$  en mol de Ru. Si comparamos estas imágenes con las obtenidas por impregnación en las mismas condiciones en las que se ha llevado a cabo la hidrogenación,  $353,2$  K y  $13,5$  MPa (figura 5.6.a-b) se aprecia un contenido mucho mayor de Ru. En este caso, considerando las cantidades de  $Ru(tmhd)_2(cod)$  y de soporte utilizadas en el experimento, la descomposición del precursor y la incorporación de metal en el soporte es completa. Las partículas presentes

en la muestra son ligeramente alargadas de diámetro entre 6-7 nm limitado por el soporte y longitudes que oscila entre los 10 y los 20 nm, algunas incluso llegando a los 30 nm.



**Figura 5.9.** Imágenes-TEM-de-la-muestra-obtenida-por-deposición-reactiva-sobre-SiO<sub>2</sub> SBA-15-utilizando-H<sub>2</sub> como-agente-reductor.-

En la figura 5.10 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de la muestra obtenida por deposición reactiva empleando H<sub>2</sub> como agente reductor y la del soporte de sílice mesoporosa vacío, además de la distribución de tamaño de poro para ambas muestras. En este caso, a diferencia de las muestras obtenidas por impregnación, la superficie BET de esta muestra (muestra Ru-3 en la tabla 5.1) es significativamente menor que la del soporte vacío, además de la disminución del volumen de poro, principalmente por el mayor contenido de Ru presente en la muestra.



**Figura 5.10.** Isotherma-de-adsorción-desorción-de-N<sub>2</sub> a-77-K-(a)-y-distribución-de-tamaño-de-poro-(b)-del-soporte-de-sílice-mesoporosa-tipo-SBA-15-(■) y-de-la-muestra-obtenida-por-deposición-reactiva-sobre-SiO<sub>2</sub> SBA-15-con-H<sub>2</sub> como-agente-reductor-(●)-

Como en las muestras anteriores la distribución de tamaños de poro en desorción

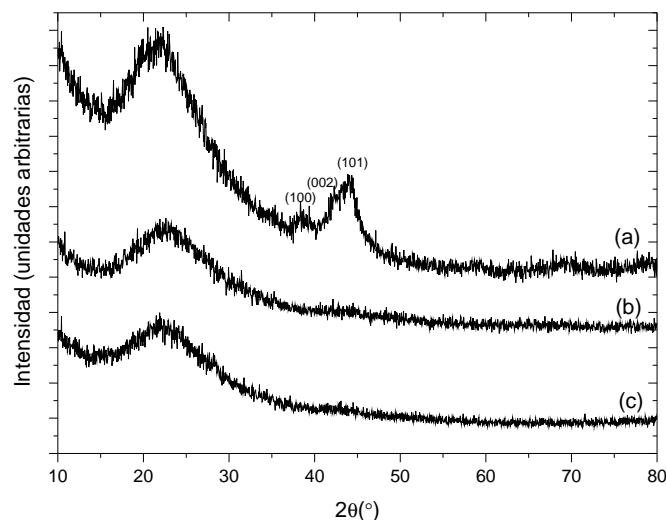
muestra un artefacto a 3,6 nm asociado a la aparición de cuellos de botella en la estructura. Respecto a la distribución de tamaños de poro en adsorción se obtiene un tamaño de poro ligeramente inferior.

### 5.3.3. Deposición reactiva de Ru sobre SiO<sub>2</sub> – SBA-15 con etanol como agente reductor

Los experimentos de deposición reactiva de nanopartículas de Ru empleando etanol como agente reductor se llevaron a cabo utilizando Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) y RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O como precursores. Para ello se introdujeron 150 mg de soporte SBA-15 y entre 10 y 20 mg de RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O o 70 mg de Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod), y una pequeña cantidad de etanol (aproximadamente el 10 % en mol en CO<sub>2</sub>) en el reactor agitado de alta presión de 100 mL. En los experimentos que emplearon Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) como precursor el reactor se termostató a 353,2 K y se añadió CO<sub>2</sub> usando las bombas de pistón de alta presión, termostató a esa misma temperatura, hasta una presión final de 13,5 MPa. En los experimentos que emplearon RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O como precursor las condiciones de operación fueron de 308,2 K y 8,5 MPa (muestras Ru-4, Ru-5 y Ru-6 de la tabla 5.1) En este caso se trabajó a temperaturas considerablemente más bajas para evitar la descomposición prematura del precursor. Tal y como se ha discutido en el capítulo anterior, la solubilidad de este compuesto en estas condiciones experimentales es completa, pero el precursor empieza a descomponer a partir de 333,2 K. Estas condiciones iniciales se mantuvieron durante 2 horas para favorecer la disolución del precursor en la mezcla supercrítica y su impregnación en el soporte. En ambos casos la reducción dio comienzo en cuanto se calentó la mezcla de reacción hasta 423,2-473,2 K durante un periodo entre 2 y 4 horas en las cuales se produjo la descomposición del precursor. Durante estos experimentos la presión se mantuvo por debajo de los 30,0 MPa (que es el límite de trabajo del reactor) abriendo ligeramente la llave de salida a partir de los 373,2 K.

Los experimentos llevados a cabo utilizando Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) mostraron una descomposición incompleta del precursor incluso a 473,2 K, lo que es consistente con el ligero cambio de color observado en el soporte de color de blanco a gris muy claro. Por el contrario, se depositó Ru de forma satisfactoria en el soporte utilizando RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O como precursor a temperaturas entre 423,2 y 473,2 K en la mezcla supercrítica, dando lugar a un material de color gris muy oscuro.

En la figura 5.11 se presentan los difractogramas de Rayos X de ángulos altos de las distintas muestras obtenidas siguiendo este procedimiento empleando distintas temperaturas de reducción y concentraciones de RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. Se han probado temperaturas de reducción de 423,2 y 473,2 K y concentraciones bajas de precursor (en relación molar Ru:Si de 1:28 y 1:48) y altas (en relación molar 1:6). Como se puede observar en los difractogramas de la figura 5.11 la muestra obtenida a 423,2 K empleando una alta concentración de precursor (figura 5.11.a) muestra la presencia de bandas anchas

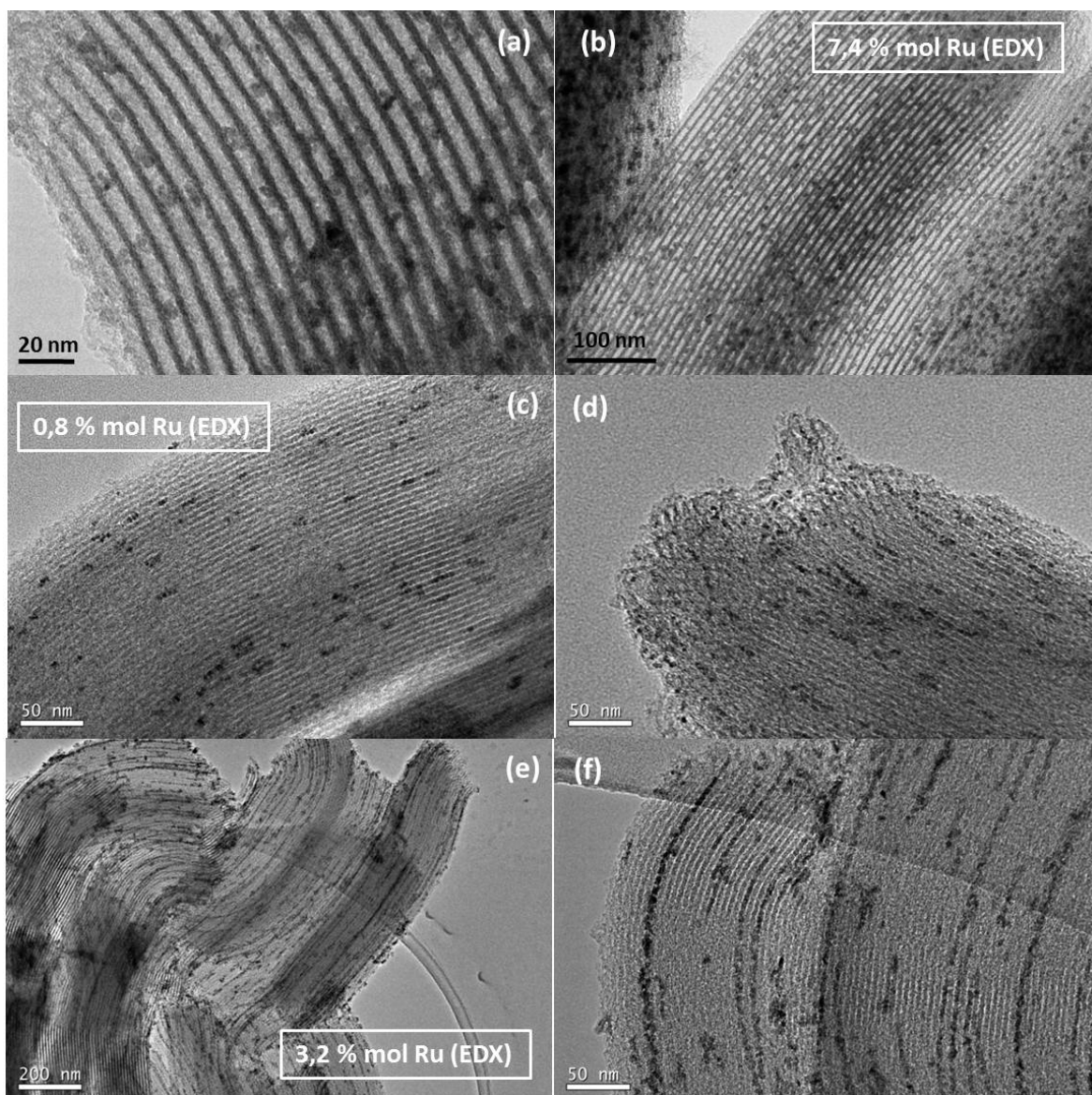


**Figura 5.11.** Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre  $SiO_2$  SBA-15 con etanol como agente reductor utilizando  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como precursor en  $scCO_2$  a diferentes temperaturas de descomposición y/o concentraciones de precursor: -423,2 K y alta concentración de precursor (muestra Ru-6) (a), -423,2 K y baja concentración (muestra Ru-4) (b) y -473,2 K y baja concentración de precursor (muestra Ru-5) (c).-

a valores de 38,4, 42,1 y 44,0° correspondientes a reflexiones de Ru metálico (PDF 06-0663).

La estimación del tamaño de las partículas aplicando la ecuación de Scherrer a la reflexión más intensa de la figura 5.11.a proporciona un valor promedio de las partículas cristalinas de 4,9 nm. Por el contrario, las muestras obtenidas con concentraciones más bajas de precursor para las dos temperaturas de reducción (figura 5.11.b y c) no muestran claramente la presencia de Ru en el difractograma, debido a la baja concentración del metal en la muestra y al pequeño tamaño de las nanopartículas presentes.

La figura 5.12 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las muestras obtenidas por deposición reactiva empleando etanol como agente reductor utilizando  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como precursor a 423,2 y 473,2 K. La cantidad de Ru determinada por EDX en las diferentes muestras varía en función de la concentración y de la temperatura de descomposición. La cantidad de Ru depositado a 423,2 K aumenta al aumentar la concentración de precursor, obteniéndose valores por EDX de 0,8 y 7,4% en mol de Ru para las muestras obtenidas con baja (figuras 5.12.c y d) y alta concentración de precursor (figuras 5.12.a y b), respectivamente. Estos valores son más bajos de los esperados teniendo en cuenta las cantidades de  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  y de  $SiO_2$ -SBA-15 introducidas en el reactor, que corresponderían a cargas máximas de 2,0 y 10,0% en mol de Ru para estas dos muestras, respectivamente. Los valores tan bajos obtenidos



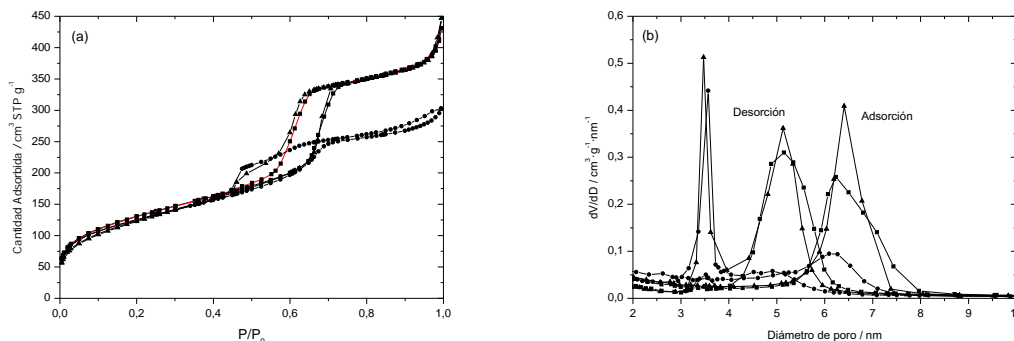
**Figura 5.12.** Imágenes-TEM-de-las-muestras-obtenidas-por-deposición-reactiva-sobre-SiO<sub>2</sub> SBA-15-empleando-etanol-como-agente-reductor-y-utilizando-RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O-como-precursor-en-scCO<sub>2</sub> a-diferentes-temperaturas-y/o-concentraciones-de-precursor:-423,2-K-y-alta-concentración-de-precursor-(muestra-Ru-6)-(a-y-b),-423,2-K-y-baja-concentración-(muestra-Ru-4)-(c-y-d)-y-473,2-K-y-baja-concentración-de-precursor-(muestra-Ru-5)-(e-y-f).-

cuando se lleva a cabo la reducción a 423,2 K indican que la descomposición del precursor ha sido incompleta. Por el contrario, para la muestra descompuesta a 473,2 K incluso para una baja concentración de precursor se obtiene un valor de 3,2% en mol de Ru por EDX, siendo muy similar al valor esperado (3,4% en mol), por lo que un aumento de la temperatura de descomposición favorece la incorporación de rutenio en el

soporte. Además, en todas las muestras observamos la presencia de Cl en el análisis por EDX, señal inequívoca de la presencia de precursor sin reaccionar o simplemente restos de la reducción que no han sido capaces de salir del interior del material compuesto.

En todos los casos se observan nanopartículas de Ru cuyo crecimiento se ha visto limitado por el tamaño del poro del soporte. A 423,2 K y alta concentración de precursor (figuras 5.12.a y b), las nanopartículas presentes en la muestra tienen un tamaño que oscila entre los 2 y los 6 nm, valor que está en bastante acuerdo con el estimado con la ecuación de Scherrer, y su distribución en el soporte es muy homogénea. A la misma temperatura y menor concentración de precursor (figuras 5.12.c y d), las partículas están peor distribuidas en el soporte y parecen algo alargadas, formando estructuras más largas de 10-20 nm. En el caso de la muestra obtenida a 473,2 K y baja concentración de precursor (figuras 5.12.e y f) muchas de las partículas presentes se han aglomerado en el interior de los canales formando largos nanohilos de longitudes comprendidas entre los 200 y los 800 nm.

Como se puede observar en las imágenes de transmisión de la figura 5.12 las muestras obtenidas a 423,2 K y diferentes concentraciones de precursor presentan nanopartículas homogéneamente distribuidas en el soporte. En la muestra descompuesta a 473,2 K (figura 5.12.e y f) las partículas se han aglomerado formando largos nanohilos, por lo que el material obtenido es menos homogéneo.



**Figura 5.13.** Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre  $SiO_2$  SBA-15 con etanol como agente reductor y utilizando  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como precursor en  $scCO_2$  a diferentes temperaturas y/o concentraciones de precursor: 423,2 K y alta concentración de precursor (muestra Ru-6) ( $\blacktriangle$ ), 423,2 K y baja concentración (muestra Ru-4) ( $\bullet$ ) y 473,2 K y baja concentración de precursor (muestra Ru-6) ( $\blacksquare$ ).

En la figura 5.13 se recogen las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para las muestras obtenidas por deposición reactiva utilizando etanol como agente reductor con diferentes temperaturas de descomposición y varias concentraciones de precursor en etanol, así como las distribuciones de tamaño de poro para todas ellas. Si nos fijamos

en la tabla 5.2, para la muestra Ru-6 obtenida por reducción a 423,2 K y utilizando una alta concentración de precursor en etanol observamos que la superficie *BET* disminuye hasta los 435 m<sup>2</sup>/g y el tamaño de poro cae de los 7,0 a los 6,4 nm. Para las muestras Ru-4 y Ru-5 la disminución de la superficie *BET* es del mismo orden, al igual que ocurre con el tamaño de poro.

La disminución del tamaño de poro de todas las muestras obtenidas empleando esta metodología es bastante acusada y mucho mayor que la observada para otras muestras presentadas con anterioridad y en algunos casos con una carga de Ru similar, por lo que este hecho podemos relacionarlo con la presencia de impurezas, precursor sin reaccionar o subproductos de la reducción que han quedado adsorbidos en la superficie del soporte y que taponan de alguna manera los poros del mismo. Esto estaría de acuerdo con la presencia de Cl que hemos detectado por EDX y que se ha comentado anteriormente y sugiere la necesidad de incorporar una etapa de lavado o de extracción a esta metodología.

En este apartado se ha demostrado la posibilidad de emplear un precursor inorgánico como RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O en la síntesis de materiales compuestos Ru/SBA-15 y cómo la morfología de las nanoestructuras puede ser controlada con la concentración del precursor y la temperatura de descomposición del mismo.

## 5.4. Síntesis de nanopartículas de Ru sobre xerogeles de carbón

De forma similar a la síntesis de nanopartículas de Ru sobre soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de Ru sobre soportes de xerogel mesoporoso de carbón mediante tres metodologías: a) **impregnación** del precursor y posterior descomposición del mismo en corriente de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a alta temperatura y presión atmosférica, b) **descomposición reactiva** utilizando H<sub>2</sub> como agente reductor y c) **descomposición reactiva** utilizando etanol como agente reductor. Los experimentos se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL descrito anteriormente (ver Sección 3.2) en modo estático.

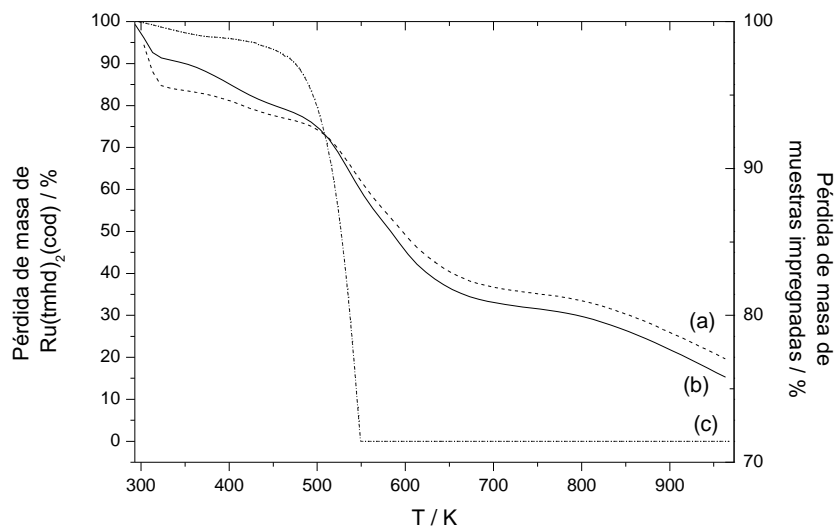
De forma resumida se recogen en la tabla 5.3 las condiciones empleadas para llevar a cabo los experimentos de este apartado. Se incluyen las condiciones de presión y temperatura y tiempo de las etapas de impregnación y reducción, así como las relaciones molares de Ru con respecto al soporte y los agentes reductores empleados en cada experimento.

**Tabla 5.3.** Resumen de los experimentos de deposición de nanopartículas de Ru sobre xerogeles de carbón empleando  $scCO_2$ 

Muestra	Metodología	Precursor	Ru:C	Impregnación			Reducción		Reductor	Carga máxima Ru (% en mol)
				T / K	P / MPa	t / h	T / K	t / h		
Ru-7	Impregnación $CO_2$	$Ru(tmhd)_2(cod)$	0,020	353,2	13,5	24	673,2	5	$H_2/N_2$	1,9
Ru-8			0,020	353,2	19,3	24	623,2	5		1,9
Ru-9	Deposición reactiva $H_2/CO_2$	$Ru(tmhd)_2(cod)$	0,021	353,2	13,5	2	473,2	2	$H_2$	2,0
Ru-10	Deposición reactiva $EtOH/CO_2$	$RuCl_3 \cdot xH_2O$	0,021	308,2	8,5	2	423,3	2	EtOH 10%	1,0

### 5.4.1. Deposición de Ru en xerogeles de carbón por impregnación

Los experimentos de impregnación del precursor  $Ru(tmhd)_2(cod)$  sobre xerogeles mesoporosos de carbón se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión a 353,2 K y entre 13,5 y 19,3 MPa durante un periodo de 24 horas, empleando cantidades de xerogel de carbón de entre 60 y 150 mg y cantidades de  $Ru(tmhd)_2(cod)$  de entre 30 y 70 mg. Estos experimentos se realizaron con cargas máximas de Ru menores que los experimentos sobre soportes de  $SiO_2 - SBA-15$ , al estar la adsorción sobre estos soportes de carbón favorecida. Como se ha discutido en el capítulo anterior la solubilidad del precursor en estas condiciones de presión y temperatura es completa.

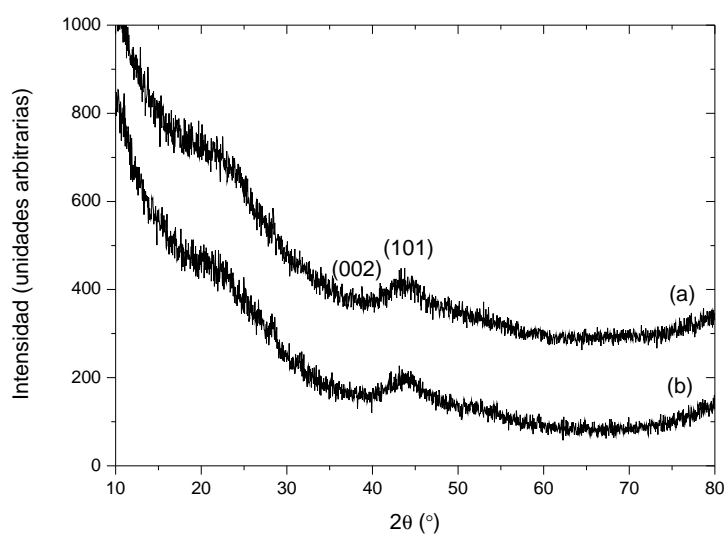
**Figura 5.14.** Análisis termogravimétrico de los xerogeles de carbón mesoporosos impregnados a 353,2 K y 19,3 MPa (a) y 353,2 K y 13,5 MPa (b) y del precursor  $Ru(tmhd)_2(cod)$  (c).-

La cantidad de precursor impregnada en el soporte se determinó por análisis termogravimétrico en corriente de  $N_2$  con una rampa de calentamiento de 10 K/min hasta una temperatura de 973,2 K y un flujo de gas de 100 mL/min, tal y como se recoge

en la figura 5.14. Las pérdidas de masa obtenidas para las muestras impregnadas a 353,2 K y 13,5 y 19,3 MPa son del 15 y el 13 %, respectivamente. Estas pérdidas de masa corresponden con incorporaciones de 0,49 y 0,42 % en mol de Ru en las muestras, respectivamente. Dado lo similar de las pérdidas obtenidas, esto parece indicar que la adsorción de este precursor sobre este soporte es menos dependiente de las condiciones de impregnación empleadas para estas bajas concentraciones que en el caso del soporte de SiO<sub>2</sub> – SBA-15 visto en el apartado anterior.

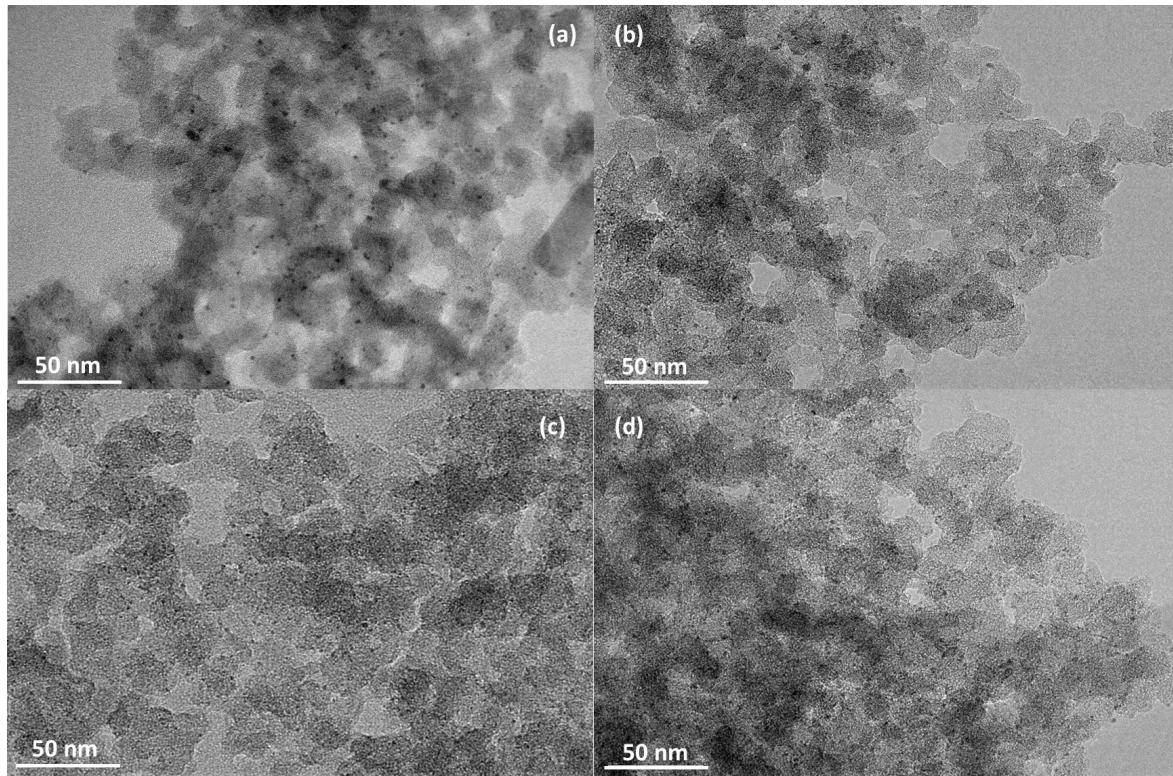
Se observa que estas pérdidas de masa no presentan ningún salto adicional que podamos asignar a la sublimación parcial del precursor, por lo que todo el precursor adsorbido en el soporte de carbón es convertido a la forma metálica en el momento de la reducción. Tal y como se puede corroborar en la bibliografía para soportes similares, existe una fuerte interacción entre este precursor y los soportes de xerogel de carbón.

Las muestras impregnadas a 353,2 K y entre 13,5 y 19,3 MPa fueron reducidas en un horno tubular en corriente de *forming gas* a 673,2 K durante 5 horas. Las muestras reducidas se caracterizaron por difracción de Rayos X, tal y como se muestra en la figura 5.15.



**Figura 5.15.** Difractogramas de las muestras obtenidas por impregnación de Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) sobre xerogeles de carbón a 353,2 K y 13,5 MPa (a) y 19,3 MPa (b). Sobre la gráfica se señalan los planos cristalográficos identificados y pertenecientes a Ru metálico de simetría hexagonal (PDF 06-0663). –

En los difractogramas puede apreciarse una reflexión muy ancha e intensa en torno a  $2\theta$  de 20° correspondiente a la estructura amorfa del soporte de carbón. Además para ambas muestras observamos los picos correspondientes a las reflexiones (002) y (101) a 42 y 44° del Ru metálico de simetría hexagonal (PDF 060663). Las reflexiones son muy anchas en ambos casos lo que sugiere la presencia de partículas de Ru muy pequeñas.



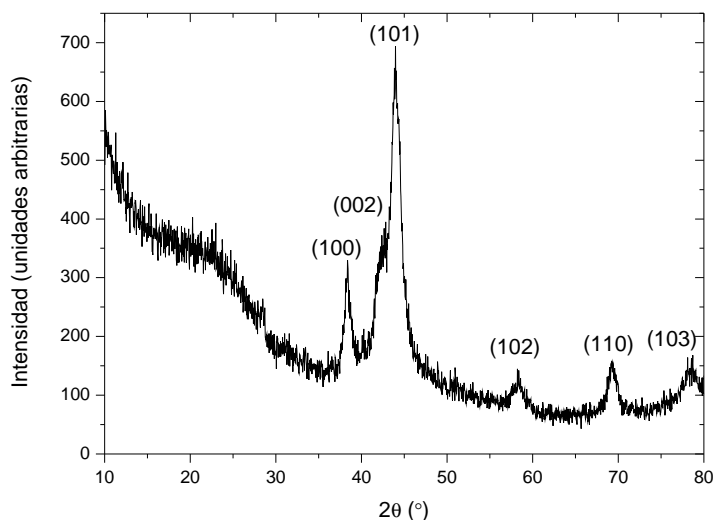
**Figura 5.16.** Imágenes de TEM de las muestras obtenidas por impregnación de  $Ru(tmhd)_2(cod)$  sobre xerogeles de carbón a 353,2 K y 13,5 MPa (a-y-b) y 353,2 K y 19,3 MPa (c-y-d).-

En la figura 5.16 se presentan imágenes de microscopía electrónica de transmisión para las muestras impregnadas a 353,2 K y 13,5 y 19,3 MPa. Las imágenes muestran pequeñas nanopartículas de Ru de un tamaño próximo a 2 nm en el interior del xerogel de carbón, si bien se aprecia la presencia de alguna de tamaño superior. Como hemos comentado anteriormente, el hecho de haber impregnado cantidades similares de precursor sobre el soporte hace indicar que el aspecto final de las muestras es muy similar. En este tipo de materiales compuestos Ru/xerogel de carbón la determinación del contenido de Ru presente en las muestras mediante EDX conlleva mucho error debido al bajo número atómico del C, así como a la resina orgánica de la rejilla sobre la que se dispersa la muestra para su observación en el microscopio electrónico de transmisión. De forma aproximada podemos determinar el contenido de Ru haciendo uso de las pérdidas de masa observadas por ATG para las diferentes condiciones de impregnación empleadas (si no hay sublimación del precursor una vez se ha incorporado al soporte).

### 5.4.2. Deposición reactiva sobre xerogeles de carbón con H<sub>2</sub> como agente reductor

Los experimentos de deposición reactiva utilizando H<sub>2</sub> como agente reductor se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión a 353,2 K y 13,5 MPa. Una vez termostatzado el reactor a esta temperatura se añadieron 2,0 MPa de H<sub>2</sub> a través de una celda auxiliar de acero inoxidable y se completó el llenado del reactor hasta una presión final de 13,5 MPa. La cantidad de H<sub>2</sub> empleada en estos experimentos fue de 0,030 moles, un exceso de 100 veces con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para reducir todo el precursor utilizado. Estas condiciones se mantuvieron durante 2 horas para la etapa de disolución del precursor, tras la cual se aumentó la temperatura a 523,2 K durante 2 horas para llevar a cabo la etapa de reducción del precursor. Una vez concluido el experimento se despresurizó el sistema a través de la válvula de venteo en aproximadamente 1 hora.

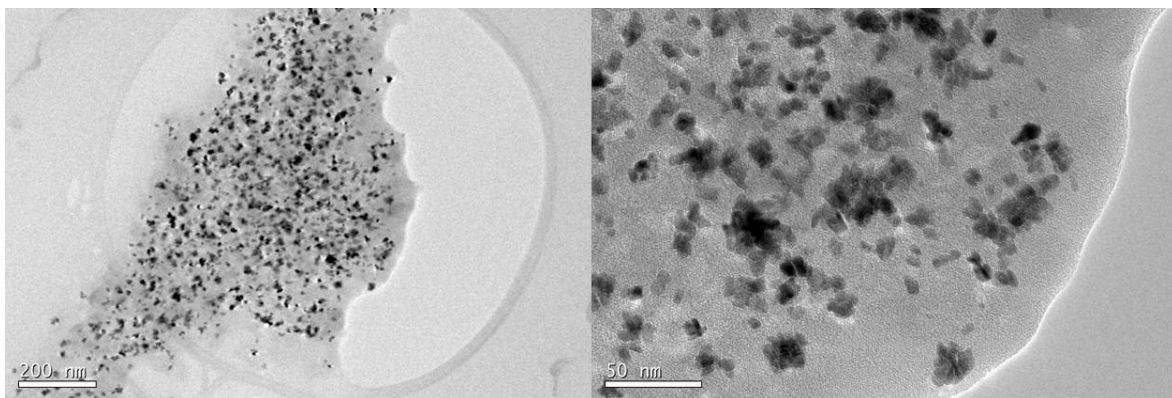
El análisis por difracción de Rayos X se muestra en la figura 5.17. Se puede apreciar la banda ancha correspondiente al carbón amorfo aproximadamente a 20° y los picos intensos correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110) y (103) del Ru metálico de simetría hexagonal (PDF 060663). La intensidad de los picos es mayor que para las muestras obtenidas por impregnación, siendo además más estrechos, lo que sugiere la presencia de partículas más grandes y de mayor cristalinidad. El tamaño de las partículas presentes en esta muestra estimado haciendo uso de la ecuación de Scherrer fue de 6,1 nm.



**Figura 5.17.** Difractograma correspondiente a la muestra obtenida por deposición reactiva sobre xerogeles de carbón utilizando H<sub>2</sub> como agente reductor. Se ha señalado sobre la gráfica los planos cristalográficos pertenecientes a Ru metálico de simetría hexagonal (PDF 060663).-

En la figura 5.18 se muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión para la muestra obtenida por deposición reactiva utilizando  $H_2$  como agente reductor. El material observado presenta una gran cantidad de nanopartículas de Ru en el interior del soporte de carbón. Como en la deposición reactiva con  $H_2$  sobre soportes de  $SiO_2 - SBA-15$ , parece que todo el precursor inicial se ha descompuesto y la incorporación del metal es completa. Se observan partículas de Ru de tamaño medio (alrededor de unos 6-7 nm) que se han aglomerado en pequeños *clusters* de mayor tamaño. El tamaño de las partículas observadas está en buen acuerdo con el tamaño estimado mediante la ecuación de Scherrer.

La determinación de la cantidad de Ru presente en la muestra no pudo llevarse a cabo por EDX debido a los errores asociados a la medida sobre este tipo de soportes carbonosos. Por tanto, consideraremos que se ha incorporado todo el precursor empleado en los experimentos, por lo que la cantidad de Ru en la muestra corresponde con la carga máxima, un 2% en mol.



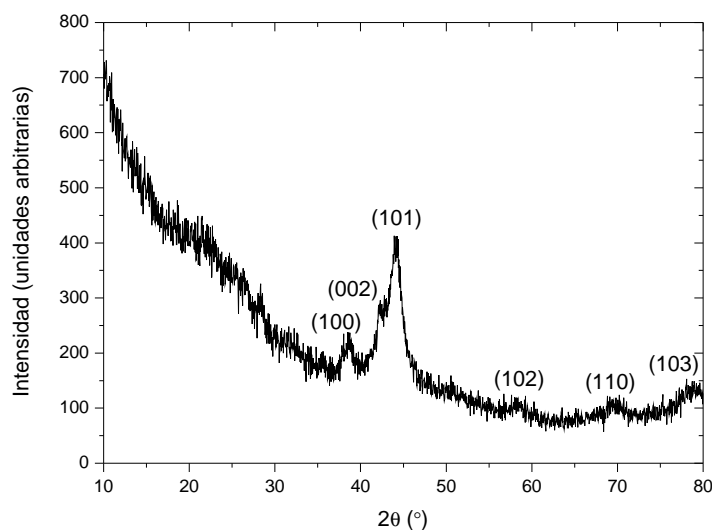
**Figura 5.18.** Imágenes de TEM de la muestra obtenida mediante deposición reactiva sobre xerogeles de carbón empleando  $H_2$  como agente reductor a 353,2 K y 13,5 MPa y reducción a 423,2 K.

### 5.4.3. Deposición reactiva sobre xerogeles de carbón con etanol como agente reductor

Los experimentos de síntesis de nanopartículas de Ru sobre xerogeles de carbón mediante deposición reactiva con etanol como agente reductor y  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como precursor se han llevado a cabo en el reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL a 308,2 K y 8,5 MPa en una primera etapa de disolución durante 2 horas y subiendo la temperatura hasta 423,2 K en la etapa de reducción otras 2 horas. La elección de estas condiciones se ha discutido en el apartado anterior para el caso de la deposición reactiva con etanol sobre soportes de  $SiO_2 - SBA-15$ . En el reactor se introdujeron 50 mg de carbón mesoporoso y 25 mg del precursor  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  disuelto

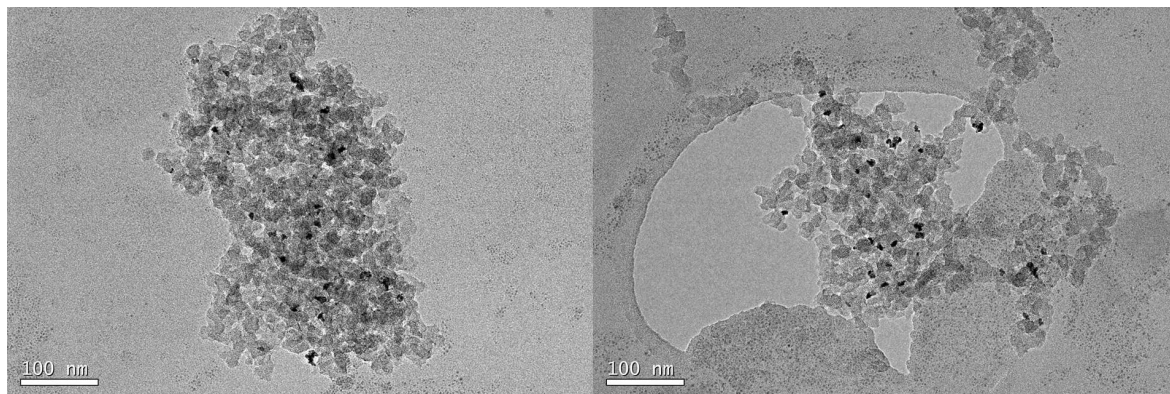
en suficiente etanol como para tener una concentración del 10 % en  $\text{CO}_2$  en el momento del experimento. Durante la realización de estos experimentos la presión del sistema se mantuvo por debajo de los 30,0 MPa abriendo ligeramente la válvula de salida a partir de los 373,2 K. Cuando se hubo terminado el experimento el sistema se despresurizó a través de la válvula de venteo en aproximadamente 1 hora.

La muestra obtenida se caracterizó por difracción de Rayos X, tal y como se presenta en la figura 5.19. Se observan las reflexiones de los planos (100), (002), (101), (102), (110) y (103) a valores de  $2\theta$  a 38,4, 42,1, 44,0, 58,3, 69,4, 78,4 y 84,7° correspondientes al Ru metálico de simetría hexagonal (PDF 060663), si bien de menor intensidad que en el caso anterior. Haciendo uso de la ecuación de Scherrer se estima un tamaño de partícula de 5,4 nm.



**Figura 5.19.** Difractograma correspondiente a la muestra obtenida por deposición reactiva sobre xerogeles de carbón con etanol como agente reductor y utilizando  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor. Se han señalados los planos cristalográficos pertenecientes a la estructura de Ru metálico de simetría hexagonal (PDF-060663).—

En la figura 5.20 se muestran imágenes de TEM de la muestra obtenida por deposición reactiva con etanol como agente reductor y  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor. En las imágenes se observa como el material obtenido no es tan homogéneo como los anteriores, apareciendo muchas zonas vacías de nanopartículas. El tamaño observado para estas nanopartículas es de unos 5 nm (lo que está en buen acuerdo con la estimación según la ecuación de Scherrer), aunque en ocasiones se aprecian aglomeraciones de partículas en el interior del soporte de carbón. También se observan multitud de pequeñas partículas de contraste más claro alrededor del soporte de carbón y que fueron identificadas mediante análisis por EDX como restos sin descomponer del precursor. Este hecho parece indicar que a 423,2 K como en el caso del soporte de sílice mesoporosa la descomposición del precursor todavía no es completa y es necesario introducir una



**Figura 5.20.** Imágenes-TEM-de-la-muestra-obtenida-por-deposición-reactiva-utilizando-etanol-como-agente-reductor-y- $RuCl_3 \cdot xH_2O$ -como-precursor.-

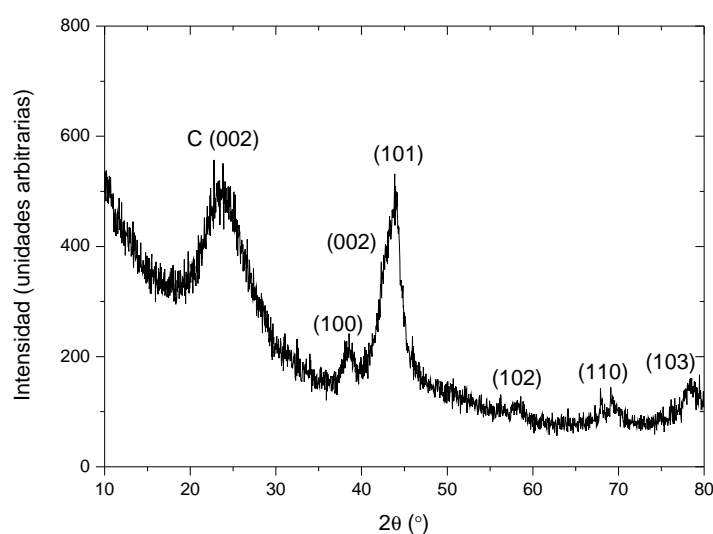
etapa de lavado o extracción cuando se utilice esta metodología.

De la misma forma que sobre soportes de sílice SBA-15, se ha demostrado la posibilidad de emplear un precursor inorgánico como  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  para fabricar materiales compuestos Ru/xerogel de carbón mediante deposición con fluidos supercríticos. En este caso, se requieren más experimentos para estudiar la influencia de la concentración del precursor y la temperatura de reducción, así como la efectividad de la etapa de extracción o limpieza para conseguir eliminar por completo los restos de precursor sin descomponer.

## 5.5. Síntesis de nanopartículas de Ru sobre láminas de óxido de grafeno reducido

El último de los soportes empleados en la síntesis de materiales compuestos de Ru fueron las láminas de óxido de grafeno reducido (rGO), cuyas características se han comentado anteriormente. Los experimentos de síntesis de nanopartículas de Ru sobre láminas de grafeno se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión y alta temperatura a 353,2 K y 13,5 MPa. Una vez termostatzado el reactor a esta temperatura se añadió el  $H_2$  a través de una celda auxiliar de acero inoxidable y se completó el llenado del reactor hasta una presión final de 13,5 MPa. La cantidad de  $H_2$  empleada en estos experimentos fue de 0,030 moles, un exceso de 100 veces con respecto a la cantidad estequiométricamente necesaria para reducir todo el precursor utilizado. Estas condiciones se mantuvieron durante 2 horas para la etapa de disolución del precursor, tras la cual se aumentó la temperatura a 523,2 K durante 2 horas para llevar a cabo la etapa de reducción del precursor. Una vez concluido el experimento se despresurizó el sistema a través de la válvula de venteo en aproximadamente 1 hora. El grafeno comercial se empleó sin tratamiento previo.

La muestra Ru-11 fue caracterizada por difracción de Rayos X, tal y como se muestra en la figura 5.21. En el difractograma se observa un pico correspondiente a la reflexión gráfica (002) del grafeno, aproximadamente a  $25^\circ$ , mientras que la otra reflexión esperada a  $43^\circ$  se encuentra solapada por un par de picos del Ru metálico. Se observan, además, el conjunto de reflexiones correspondientes al Ru metálico de simetría hexagonal, formado por los planos (100), (002), (101), (102), (110) y (103) que aparecen a valores de  $2\theta$  a  $38,4$ ,  $42,1$ ,  $44,0$ ,  $58,3$ ,  $69,4$ ,  $78,4$  y  $84,7^\circ$  (según PDF 060663). A partir del pico más intenso del difractograma y utilizando la ecuación de Scherrer se determinó el valor promedio de los cristales presentes en la muestra, resultando ser de  $6,1$  nm.

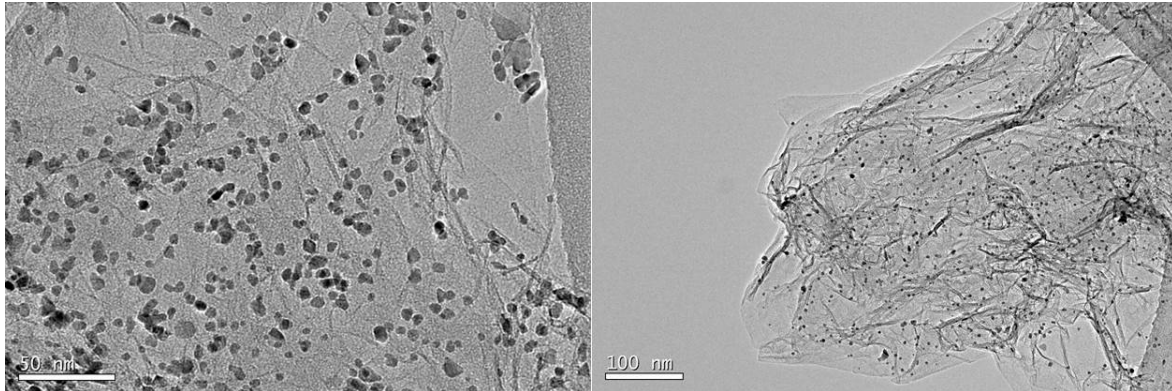


**Figura 5.21.** Difractograma de la muestra de obtenida por deposición reactiva sobre láminas de óxido de grafeno con  $H_2$  como agente reductor. Se ha señalado sobre la gráfica los planos cristalográficos pertenecientes a Ru metálico de simetría hexagonal (PDF-060663).-

En la figura 5.22 se presentan imágenes de microscopia electrónica de transmisión para esta muestra. Se observa un material muy homogéneo, con una buena dispersión de partículas sobre las láminas de grafeno. El material presenta unas nanopartículas de aproximadamente  $5$  nm, con una distribución muy estrecha de tamaños.

No hay en la bibliografía muchos trabajos en los que se hayan depositado nanopartículas de Ru sobre láminas de grafeno utilizando fluidos supercrítico. Zhao *et al.*<sup>26</sup>, han depositado nanopartículas de Ru utilizando  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como precursor y empleando agua supercrítica como medio de reacción a  $673,2$  K y  $23,5$  MPa, actuando tanto como reductor del precursor como del propio soporte. Las partículas depositadas tienen tamaños alrededor de los  $3$  nm y distribuciones estrechas de tamaño.

En comparación con este trabajo, los materiales Ru/rGO obtenidos mediante deposición reactiva con  $H_2$  como agente reductor que se presentan aquí poseen unas



**Figura 5.22.** Imágenes-TEM-de-la-muestra-obtenida-por-deposición-reactiva-sobre-láminas-de-óxido-de-grafeno-reducido-con- $H_2$  como-agente-reductor.-

características similares aunque las partículas obtenidas son ligeramente más grandes. Sin embargo, la metodología elegida en este trabajo emplea condiciones más suaves que las del trabajo de Zhao *et al.*

Es interesante señalar que estos autores hayan empleado  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como precursor. Como hemos visto a lo largo de este capítulo, la utilización de este precursor en la fabricación de materiales compuestos Ru/Soporte conduce a resultados muy satisfactorios. Sería muy interesante probar este precursor para depositar nanopartículas de Ru sobre estos soportes de grafeno en  $CO_2$  supercrítico.

## 5.6. Conclusiones

Se han depositado satisfactoriamente nanopartículas de rutenio en el interior de soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, xerogeles de carbón mesoporoso y láminas de óxido de grafeno reducido utilizando  $Ru(tmhd)_2(cod)$  y  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como precursores mediante deposición con  $CO_2$  supercrítico. Se han utilizado tres rutas sintéticas diferentes: impregnación en  $scCO_2$  y posterior reducción a alta temperatura en atmósfera de *forming gas* a baja presión, deposición reactiva empleando  $H_2$  como agente reductor en  $scCO_2$  y deposición reactiva empleando etanol como agente reductor en  $scCO_2$ . En todos los casos las nanopartículas de Ru se han depositado en el interior del soporte.

Cuando se ha empleado  $scCO_2$  solamente como medio de impregnación, la carga de Ru está controlada por el equilibrio de adsorción del precursor en el soporte, tal y como se ha visto para los sistemas  $Ru(tmhd)_2(cod) + SiO_2 - SBA-15$  y  $Ru(tmhd)_2(cod) +$  xerogel de carbón a 353,2 K y 13,5 MPa, cuyas curvas de adsorción han sido estudiadas. Se han obtenido materiales con contenidos de Ru entre 0,9 y 1,5% en mol sobre soportes de  $SiO_2 - SBA-15$  a 353,2 K y 19,3 y 13,5 MPa, respectivamente. Las partículas depositadas en ambas condiciones fueron muy pequeñas (con un tamaño promedio

entre 3 y 5 nm) y homogéneamente distribuidas a lo largo del soporte mesoporoso. Debido al pequeño tamaño de las partículas apenas se redujo el área BET del material obtenido. En el caso de los soportes de xerogel de carbón mesoporoso las nanopartículas de Ru depositadas sobre la superficie del soporte son incluso menores (2 nm) y la distribución de las mismas es igualmente homogénea.

Materiales similares se obtuvieron cuando se llevaron a cabo los experimentos mediante deposición reactiva con  $H_2$  como agente reductor a 473,2 K sobre soportes de  $SiO_2$  – SBA-15. En este caso, sin embargo, la carga de Ru en el material obtenido fue mucho mayor (hasta un 6 % en mol) para la misma carga inicial de precursor y condiciones similares de operación, dado que la incorporación del precursor en el soporte mediante esta metodología es completa, siendo las partículas depositadas para este caso algo mayores y ligeramente alargadas. De forma análoga, la deposición reactiva con  $H_2$  como agente reductor sobre soportes de xerogel de carbón produjo materiales con mayor carga. Las nanopartículas de Ru depositadas por esta metodología son generalmente mayores que las obtenidas por impregnación. Sobre  $SiO_2$  – SBA-15 las partículas depositadas son ligeramente elongadas, de 6-7 nm de anchura (el tamaño del poro) y hasta 10 o 20 nm de longitud. En los xerogeles de carbón los tamaños son similares pero las nanopartículas se agregan formando *clusters*. Por último, las nanopartículas depositadas sobre láminas de óxido de grafeno reducido empleando esta metodología son algo más pequeñas (unos 5 nm) y se distribuyen homogéneamente por la superficie del grafeno.

Por otro lado, se obtuvieron materiales compuestos Ru/ $SiO_2$  – SBA-15 mediante deposición reactiva con etanol utilizando  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como precursor en condiciones suaves de reducción (423,2 y 473,2 K). Este resultado es muy prometedor debido a que los cloruros metálicos son precursores baratos, menos tóxicos y más fáciles de manejar que sus análogos organometálicos. En este tipo de metodología el etanol actúa como cosolvente permitiendo la disolución de  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  en  $scCO_2$  y, al mismo tiempo, ejerce de agente reductor en el momento en que se aumenta la temperatura. Aunque la descomposición del precursor solamente es completa a partir de 473,2 K, se obtuvieron cargas de rutenio sobre SBA-15 entre 0,8 y 7,4 % en mol variando la concentración del precursor y la temperatura de reducción. Mientras que a temperaturas de 423,2 K las nanopartículas obtenidas son de pequeño tamaño (5 nm) y se distribuyen homogéneamente por el soporte, a 473,2 K y bajas concentraciones de precursor las partículas aparecen conectadas en el interior de los mesoporos formando nanohilos. Sobre xerogeles de carbón se comprueba que la descomposición es incompleta a 423,2 K.

Estos materiales compuestos Ru/Soporte preparados utilizando la técnica de deposición mediante fluidos supercríticos empleando diversas metodologías fueron probados como catalizadores heterogéneos en reacciones sencillas de hidrogenación selectiva de benceno o limoneno, tal y como veremos en el Capítulo 9.



# Bibliografía

- [1] P. Gallezot. Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis Today*, 121:76–91, 2007.
- [2] Yimin Zhang, Haoxi Jiang, Yanhui Wang, Guiming Li, and Minhua Zhang. The action mechanism of ethanol in preparation of supported nano-sized Ru catalyst via supercritical fluid deposition. *Catalysis Communications*, 56:86–91, 2014.
- [3] C.H. Yen, H.W. Lin, and Chung-Sung Tan. Hydrogenation of bisphenol A – using a mesoporous silica based nano ruthenium catalyst Ru/MCM-41 and water as solvent. *Catalysis Today*, 174:121–126, 2011.
- [4] C.H. Yen, H.W. Lin, The Duy Phan, and Chung-Sung Tan. Chemical Fluid Deposition of Monometallic and Bimetallic Nanoparticles on Ordered Mesoporous Silica as Hydrogenation Catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11:2465–2469, 2011.
- [5] A.I. Carrillo, L.C. Shmidt, M.L. Marin, and J.C. Scaiano. Mild synthesis of mesoporous silica supported ruthenium nanoparticles as heterogeneous catalysts in oxidative Wittig coupling reactions. *Catalysis Science & Technology*, 4:435–440, 2014.
- [6] J. Alvarez-Rodriguez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, E. Gallegos-Suarez, and A. Arcoya. Influence of the nature of support on Ru-supported catalysts for selective hydrogenation of citral. *Chemical Engineering Journal*, 204:169–178, 2012.
- [7] Dinesh Kumar Mishra, Aasif Asharaf Dabbawala, and Jin-Soo Hwang. Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 376:63–70, 2013.
- [8] T. Wu, P. Zhang, J. Ma, H. Fan, W. Wang, T. Jiang, and Buxing Han. Catalytic activity of immobilized Ru nanoparticles in a porous metal-organic framework using supercritical fluid. *Chinese Journal of Catalysis*, 34:167–175, 2013.

- [9] M. Hronec, Z. Cveňgrová, M. Králik, G. Palma, and B. Corain. Hydrogenation of benzene to cyclohexene over polymer-supported ruthenium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 105:25–30, 1996.
- [10] T.W. Chamberlain, J.H. Earley, D.P. Anderson, A.N. Khlobystov, and R.A. Bourne. Catalytic nanoreactors in continuous flow: hydrogenation inside single-walled carbon nanotubes using supercritical CO<sub>2</sub>. *Chemical Communications*, 50:5200–5202, 2014.
- [11] S.K. Xu, P. Zhang, H.B. Li, H.J. Wei, L.M. Li, B.J. Li, and W. Xiangyu. Ru nanoparticles confined in carbon nanotubes: supercritical CO<sub>2</sub> assisted preparation and improved catalytic performances in hydrogenation of D-glucose. *RSC Advances*, 4:7079–7083, 2014.
- [12] H. Liu, T. Jiang, B.X. Han, S. Liang, W. Wang, T. Wu, and G.Y. Yang. Highly selective benzene hydrogenation to cyclohexene over supported Ru catalyst without additives. *Green Chemistry*, 13:1106–1109, 2011.
- [13] Weitao Wang, Huizhen Liu, Tianbin Wu, Peng Zhang, Guodong Ding, Shuguang Liang, Tao Jiang, and Buxing Han. Ru catalyst on bentonite for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 355:174–179, 2012.
- [14] S. D Miao, Z. Liu, Buxing Han, J. Huang, Z.Y. Sun, J.L. Zhang, and T. Jiang. Ru Nanoparticles Immobilized on Montmorillonite by Ionic Liquids: A Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for the Hydrogenation of Benzene. *Angewandte Chemie International Edition*, 45:166–269, 2006.
- [15] M. Boudart. Catalysis by Supported Metals. *Advances in Catalysis*, 20:153–166, 1969.
- [16] M.A. Vannice. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals. *Journal of Catalysis*, 37:449–461, 1975.
- [17] Y. Zhang and C. Erkey. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review. *Journal of Supercritical Fluids*, 38:252–267, 2006.
- [18] C. Erkey. Preparation of metallic supported nanoparticles and films using supercritical fluid deposition. *Journal of Supercritical Fluids*, 47:517–522, 2009.
- [19] D. Sanli, S.E. Bozbag, and C. Erkey. Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO<sub>2</sub>: Part I. physical transformations. *Journal of Material Science*, 47:2995–3025, 2012.

- [20] D. Sanli, S.E. Bozbag, and C. Erkey. Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO<sub>2</sub>: Part II. chemical transformations. *Journal of Material Science*, 47:3469–3492, 2012.
- [21] S.E. Bozbag and C. Erkey. Supercritical deposition: Current status and perspectives for the preparation of supported metal nanostructures. *Journal of Supercritical Fluids*, 96:298–312, 2015.
- [22] X-R. Ye, Y. Lin, C.M. Wang, M.H. Engelhard, Y. Wang, and C.M. Wai. Supercritical fluid synthesis and characterization of catalytic metal nanoparticles on carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 14:908–913, 2004.
- [23] Z.Y. Sun, Z.M. Liu, B.X. Han, S. Miao, Z.J. Miao, and G.M. An. Decoration carbon nanotubes with Pd and Ru nanocrystals via an inorganic reaction route in supercritical carbon dioxide-methanol solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304:323–328, 2006.
- [24] Z.Y. Sun, Z.M. Liu, B.X. Han, Y.Q. Liu, and J.M. Du. Synthesis of Noble Metal/Carbon Nanotube Composites in Supercritical Methanol. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(3):691–697, 2006.
- [25] Z.Y. Sun, Z.M. Liu, B.X. Han, Y. Wang, J.M. Du, Z. Xie, and G.J. Han. Fabrication of Ruthenium-Carbon Nanotube Nanocomposite in Supercritical Water. *Advanced Materials*, 17(7):928–932, 2005.
- [26] J. Zhao, W.B. Hu, H.Q. L, M. Ji, C.Z. Zhao, Z.B. Wang, and H.Q. Hu. One-step green synthesis of a ruthenium/graphene composite as a highly efficient catalyst. *RSC Advances*, 5:7679–7686, 2015.
- [27] Y. Zhang, D. Kang, M. Aindow, and C. Erkey. Preparation and Characterization of Ruthenium/Carbon Aerogel Nanocomposites via a Supercritical Fluid Route. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(7):2617–2624, 2005.
- [28] Y. Zhang, B. Cangul, Y. Garrabos, and C. Erkey. Thermodynamics and kinetics of adsorption of bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)(1,5-cyclooctadiene)ruthenium(II) on carbon aerogel from supercritical CO<sub>2</sub> solution. *Journal of Supercritical Fluids*, 44:71–77, 2008.
- [29] Minlgan Ge, Fuchen Ding, and C. Erkey. Impregnation of Ru(cod)(tmhd)<sub>2</sub> into PDMS Films in Supercritical Carbon Dioxide. *Advanced Materials Research*, 418-420:2260–2264, 2012.
- [30] G. Caputo, I. De Marco, and E. Reverchon. Silica aerogel-metal composites produced by supercritical adsorption. *Journal of Supercritical Fluids*, 54:243–249, 2010.

- [31] H. Wakayama and Y. Fukushima. Preparation of Nanoparticles in Nanoporous Silica, FSM-16. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42(2):134–138, 2009.
- [32] Y. Zhang, H. Jiang, Y. Wang, and M. Zhang. Synthesis of Highly Dispersed Ruthenium Nanoparticles Supported on Activated Carbon via Supercritical Fluid Deposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53:6380–6387, 2014.
- [33] E. Kondoh. Deposition of Ru Thin Films from Supercritical Carbon Dioxide Fluids. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(7B):5799–5802, 2005.
- [34] A. O’Neil and J.J. Watkins. Reactive Deposition of Conformal Ruthenium Films from Supercritical Carbon Dioxide. *Chemistry of Materials*, 18(24):5652–5658, 2006.
- [35] Yuehe Lin, Xiaoli Cui, C.H. Yen, and C.M. Wai. PtRu/Carbon Nanotube Nanocomposite Synthesized in Supercritical Fluid: A Novel Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *Langmuir*, 21(24):11474–11479, 2005.
- [36] C.F. Karanikas and J.J. Watkins. Kinetics of the ruthenium thin film deposition from supercritical carbon dioxide by the hydrogen reduction of Ru(tmhd)<sub>2</sub>cod. *Microelectronics Engineering*, 87:566–572, 2010.
- [37] G. Tkalec, M. Pantic, Z. Novak, and Z. Knez. Supercritical impregnation of drugs and supercritical fluid deposition of metal into aerogels. *Journal of Material Science*, 50:1–12, 2015.
- [38] C.D. Saquing, Tai-Tsui Cheng, M. Aindow, and C. Erkey. Preparation of Platinum/Carbon Aerogel Nanocomposites Using a Supercritical Deposition Method. *Journal of Physical Chemistry B*, 108:7716–7722, 2004.
- [39] C.D. Saquing, D. Kang, M. Aindow, and C. Erkey. Investigation of the supercritical deposition of platinum nanoparticles into carbon aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80:11–23, 2005.
- [40] S.E. Bozbag, N.S. Yasar, L.C. Zhang, M. Aindow, and C. Erkey. Adsorption of Pt(cod)me<sub>2</sub> onto organic aerogels from supercritical solutions for the synthesis of supported platinum nanoparticles. *Journal of Supercritical Fluids*, 56:105–113, 2011.
- [41] M.J. Tenorio, C. Pando, J.A.R. Renuncio, J.G. Stevens, R.A. Bourne, Poliakoff, and A. Cabañas. Adsorption of Pd(hfac)<sub>2</sub> on mesoporous silica SBA-15 using supercritical CO<sub>2</sub> and its role in the performance of Pd–SiO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Supercritical Fluids*, 69:21–28, 2012.

- [42] M.J. Tenorio, A. Cabañas, C. Pando, and J.A.R. Renuncio. Solubility of Pd(hfac)<sub>2</sub> and Ni(hfac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in supercritical carbon dioxide pure and modified with ethanol. *Journal of Supercritical Fluids*, 70:106–111, 2012.
- [43] V. Meynen, P. Cool, and E.F. Vansant. Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 104:26–38, 2007.



## Capítulo 6

# SÍNTESIS DE LÁMINAS FINAS DE Ru SOBRE OBLEAS DE SILICIO Y SOPORTES DE COBRE UTILIZANDO CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

### 6.1. Introducción

Actualmente en la fabricación de dispositivos microelectrónicos se necesitan estructuras interconectadas de metales y óxidos metálicos para circuitos integrados más estrechos que 100 nm y con relaciones dimensionales largo/ancho elevadas.<sup>1</sup> Otros requerimientos incluyen una buena uniformidad (<2%) y buenas propiedades eléctricas. Se buscan métodos que produzcan buenas propiedades del material depositado con el mínimo daño al sustrato, en particular procesos de fabricación que utilicen bajas temperaturas de crecimiento de las películas. Además, la legislación medioambiental se está volviendo cada vez más estricta en la industria de los recubrimientos.

Se han preparado películas conformacionales de tamaños micro y nanométricos con elevadas relaciones dimensionales mediante deposición con fluidos supercríticos en scCO<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub>,<sup>1-4</sup> etanol<sup>5</sup>, o acetona<sup>6</sup>, como agentes reductores.

Para la fabricación de láminas finas mediante deposición con fluidos supercríticos existen dos tipos de configuraciones para los reactores empleados: reactores de paredes calientes y reactores de paredes frías. Los reactores de paredes calientes (como los descritos en el Capítulo 3) son esencialmente hornos isoterms que ofrecen un control de la temperatura relativamente sencillo. En los reactores de paredes frías, el sustrato es calentado directamente por inducción o por calentamiento radiativo mientras el resto del reactor permanece a mucha menor temperatura. La reacción ocurre sobre el sustrato caliente y se evita la formación de una lámina metálica sobre las paredes del reactor.<sup>7</sup>

En este tipo de reactores la formación de láminas metálicas puede llevarse a cabo en *batch* o en continuo. Inicialmente se forman nanopartículas metálicas soportadas que luego crecen para formar láminas metálicas continuas como consecuencia de la elevada concentración de precursor en el fluido supercrítico, algo que no ocurre en la deposición química en fase de vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD).

El conocimiento de la cinética y el mecanismo de crecimiento de las películas es una parte fundamental para el diseño de láminas finas con mejor conformidad y relaciones dimensionales. El grupo del profesor Watkins fue el primero en demostrar la deposición de láminas continuas con esta tecnología<sup>8</sup> y ha llevado a cabo estudios de la cinética de crecimiento de películas utilizando deposición con fluidos supercríticos.<sup>9</sup>

Entre los metales que se han depositado como láminas finas sobre diferentes tipos de soportes encontramos Pt,<sup>8, 10</sup> Cu,<sup>1, 2, 5, 11-17</sup> Ni,<sup>1, 4</sup> Au,<sup>10, 18</sup> Ag,<sup>6</sup> Pd,<sup>10, 19, 20</sup> Co,<sup>4</sup> Ru<sup>3, 21, 22</sup>, o Rh.<sup>10</sup> También se han depositado óxidos metálicos como HfO<sub>2</sub>,<sup>23</sup> CeO<sub>2</sub>,<sup>23</sup> ZrO<sub>2</sub>,<sup>23, 24</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>23</sup> Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>23</sup> Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>23</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>24</sup> MnO<sub>x</sub><sup>24</sup>, o RuO<sub>x</sub>.<sup>24</sup>

La síntesis de láminas de Ru se ha llevado a cabo utilizando diferentes compuestos organometálicos disueltos en CO<sub>2</sub> supercrítico. Kondoh ha depositado láminas finas de rutenio por reducción con H<sub>2</sub> en  $scCO_2$  sobre obleas de silicio utilizando bisciclopendanienilrutenio, [Ru(cp)<sub>2</sub>] como precursor, a 13,0 MPa y temperaturas entre 453 y 623 K.<sup>21</sup> O'Neil y Watkins han depositado láminas de rutenio de elevada pureza sobre obleas de silicio y sobre láminas de tántalo soportadas sobre obleas de silicio utilizando diferentes precursores de rutenio ([Ru(cp)<sub>2</sub>], dicarbonilciclopentadienilrutenio, [Ru(CO)<sub>2</sub>(cp)]<sub>2</sub>, dodecacarboniltrirutenio, [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)rutenio, [Ru(tmhd)<sub>3</sub>] y bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)(1,5-ciclooctadien)rutenio, [Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod)]) a temperaturas entre 448 y 573 K y presiones entre 20,0 y 25,0 MPa.<sup>22</sup> Karanikas y Watkins estudiaron la cinética de la deposición de láminas de rutenio en dióxido de carbono supercrítico utilizando Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) como precursor.<sup>3</sup>

En el capítulo anterior se ha demostrado la posibilidad de depositar nanopartículas de Ru a partir de un precursor inorgánico, RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, en vez de los habituales precursores organometálicos. En este capítulo se explora la posibilidad de depositar láminas finas de Ru sobre diversos soportes empleando RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O como precursor de Ru, haciendo uso para ello de un reactor de paredes frías. Se han probado diversas condiciones de disolución del precursor y temperaturas de descomposición del mismo con el fin de estudiar el aspecto de la lámina depositada, el espesor o la calidad de la misma.

Los experimentos que se presentan en este capítulo han sido llevados a cabo durante una estancia breve realizada en el grupo de investigación del profesor James J. Watkins en el Departamento de Ingeniería y Ciencia de Polímeros de la Universidad de Massachusetts-Amherst (USA).

## 6.2. Reactor de paredes frías

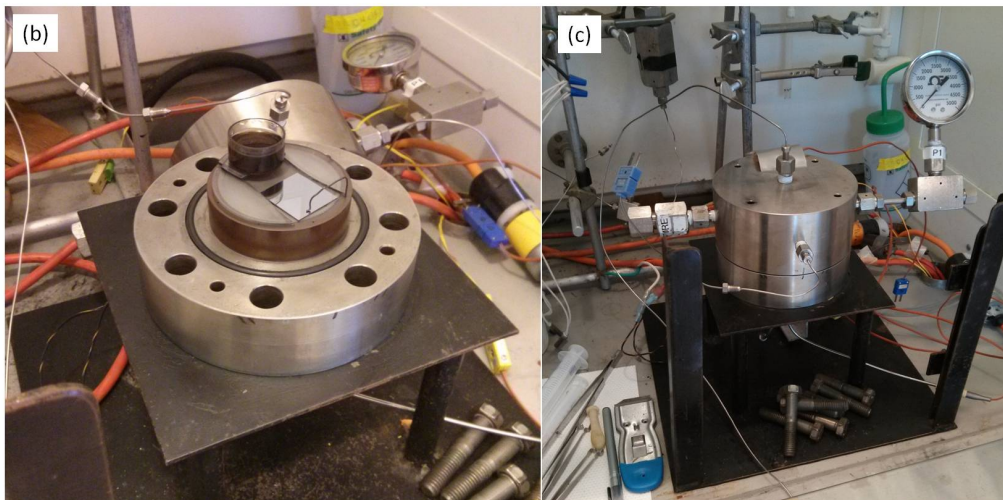
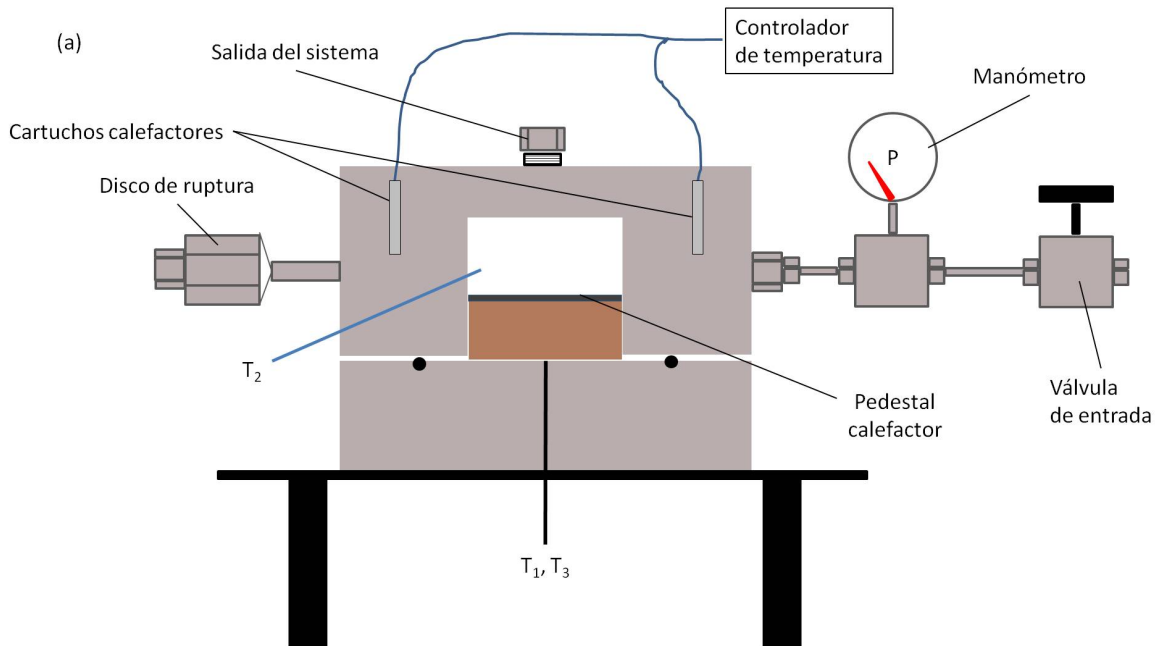
Los experimentos de deposición de láminas de Ru sobre diferentes soportes utilizando  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor se llevaron a cabo en un reactor de paredes frías de 96 mL, cuyo intervalo de trabajo permite operar hasta 573 K y 24,1 MPa. Este tipo de reactores disponen en su interior de un pedestal cuya temperatura se puede controlar de forma independiente a la del resto del reactor, de modo que la reacción es dirigida sobre esta zona concreta del mismo.

El uso de reactores de paredes frías presenta una serie de ventajas frente a los reactores convencionales en el caso de la deposición de láminas finas sobre soportes de distinta naturaleza química. Como se ha comentado anteriormente, la reacción se limita a la zona calentada, de modo que se previene la reacción en la fase fluida al estar ésta a una menor temperatura. Por otro lado, la presión final del reactor es menor porque dentro del mismo existe un gradiente de temperatura desde el pedestal (zona caliente) a las paredes del reactor (zona fría). Este gradiente de temperatura provoca también una corriente de convección en el fluido de tal modo que se favorece la disolución de los precursores metálicos aunque el sistema carezca de agitación mecánica.

### 6.2.1. Descripción del reactor

La figura 6.1.a muestra un esquema del reactor de paredes frías. El reactor consiste en dos piezas de acero inoxidable 316: la pieza inferior contiene el pedestal calefactor y descansa sobre un soporte metálico. A la parte superior del reactor van conectados el lector de presión y el disco de ruptura, además de contar con las líneas de entrada y de salida de 1/16" del sistema. Ambas piezas se cierran con la ayuda de 7 tornillos y un o-ring de Buna-N 2-236 para hacer el sellado entre ambas. La pared de la parte superior del reactor se termostatiza con la ayuda de 4 cartuchos calefactores de 3" de 170 W. El control de las temperaturas del pedestal calefactor y del interior del reactor se realiza de forma independiente gracias a dos controladores PDI modelo CN76000 (Omega Engineering Inc.). Se dispone de dos termopares en la parte superior del reactor, uno de ellos conectado a la pared del mismo ( $T_1$ ) y otro que mide en todo momento la fase fluida en el interior del reactor ( $T_2$ ). Un tercer termopar está conectado al pedestal y se encarga de controlar la temperatura del pedestal ( $T_3$ ). Todo el montaje del reactor cuenta con una pantalla protectora de policarbonato cuando éste está en funcionamiento. A la salida del sistema se encuentra situado un lecho de carbón activo para que nada salga al exterior en el momento de la despresurización del sistema y un burbujeador con aceite de silicona para controlar la velocidad de despresurización.

Las figuras 6.1.b y c muestran algunas fotografías del interior del reactor de paredes frías y del aspecto del reactor una vez cerrado. En la figura 6.2 se muestra el montaje completo del reactor de paredes frías en el interior de la campana extractora como



**Figura 6.1.** Esquema del reactor de paredes frías (a). Vistas del reactor abierto (b) y cerrado (c).

medida de seguridad adicional.

### 6.2.2. Procedimiento de operación

El soporte previamente preparado sobre el que se va a llevar a cabo la deposición de la lámina metálica de Ru se coloca en contacto con el pedestal calefactor, asegurándolo con dos clips de alambre, mientras que el resto del pedestal expuesto se cubre



Figura 6.2. Montaje experimental del reactor de paredes frías.

con un aislante de cuarzo. Sobre este aislante se coloca un vial con la disolución de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en etanol, para que el precursor no esté en contacto directo con el pedestal y se descomponga prematuramente (como se muestra en la figura ??a). El reactor se cierra con 7 tornillos y se aprietan con una llave de carraca. Se conectan las líneas de entrada y de salida y se colocan los cartuchos calefactores en la vasija superior del reactor. Por último se coloca la mampara de seguridad de policarbonato delante del reactor.

Una vez cerrado el reactor se procede con una primera etapa de purga haciendo pasar por el sistema una corriente de  $\text{N}_2$  durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo se puede proceder a termostatar las paredes del reactor haciendo uso de un controlador de temperatura. La temperatura deseada en el interior del reactor viene indicada por el lector  $T_2$ . La temperatura de las paredes del reactor se fija entre 313 y 333 K.

El llenado del sistema con  $\text{CO}_2$  a la presión requerida se realiza a través de una bomba de pistón de alta presión ISCO 260D de 266 mL de capacidad termostatizada a la misma temperatura que el reactor. Estas condiciones de presión y temperatura se mantienen durante un tiempo prudencial de 1 o 2 horas, para asegurar la disolución del precursor en la fase supercrítica.

Transcurrido este tiempo la temperatura del pedestal calefactor ( $T_3$ ) se aumenta para iniciar la etapa de reducción del precursor. En este trabajo se han utilizado

temperaturas de reducción entre 393 y 453 K. Esta temperatura se mantiene durante un cierto tiempo hasta que todo el precursor se ha descompuesto. El etanol actúa como cosolvente para permitir la disolución de RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O y a alta temperatura como reductor.

Por último, se lleva a cabo una etapa de extracción para eliminar del sistema subproductos de reacción o posibles restos de precursor sin reaccionar, mientras se permite al pedestal calefactor enfriarse poco a poco. En condiciones habituales el volumen de CO<sub>2</sub> que se emplea en esta etapa de extracción corresponde con dos veces el volumen del reactor.

Una vez despresurizado y enfriado el sistema se puede proceder a la apertura del mismo aflojando los tornillos de cierre.

### 6.3. Síntesis de láminas de Ru sobre obleas de silicio en scCO<sub>2</sub>

Los experimentos de deposición de láminas de Ru en scCO<sub>2</sub> utilizando RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O como precursor y etanol como cosolvente y agente reductor se llevaron a cabo en un reactor de paredes frías como el que se ha descrito anteriormente. Se probaron temperaturas y presiones de disolución del precursor en CO<sub>2</sub> entre 313,2 y 323,2 K y 8,5 y 11,0 MPa por periodos de tiempo de 3 horas mientras que las temperaturas de reducción se variaron entre 393,2 y 453,2 K, temperatura que se mantuvo durante 1 hora. Se emplearon cantidades de precursor entre 12 y 15 mg (lo que representa cantidades de Ru entre 4,5 y 9,0 × 10<sup>-5</sup> moles de Ru en CO<sub>2</sub>) y cantidades de etanol entre los 6,5 y los 15,0 % por mol de CO<sub>2</sub>. Aunque algunas de estas concentraciones están por encima de la solubilidad máxima en estas condiciones, esto no supone ningún problema al disponerse la mezcla del precursor en etanol en un vial independiente.

Los trozos de obleas de silicio de 2,5×2,5 cm<sup>2</sup> que se usaron como soporte para depositar las láminas finas de Ru fueron preparadas previamente sonicándolos durante 10 minutos en ácido sulfúrico comercial, lavándolos posteriormente con agua destilada y secándolos con una corriente de nitrógeno.

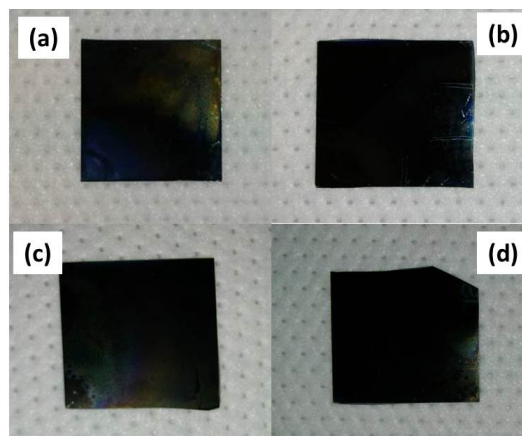
En la tabla 6.1 se detallan las condiciones de disolución y de reacción para los experimentos llevados a cabo con esta metodología en el reactor de paredes frías, las concentraciones de Ru y de etanol empleadas en cada uno de ellos y el espesor de la lámina de Ru obtenido mediante profilometría.

El aspecto de las láminas de Ru obtenidas se muestra en la figura 6.3. A simple vista es posible comprobar la existencia de un cierto brillo metálico debido a la presencia de esta lámina metálica de Ru. En algunos casos, las láminas obtenidas no son

**Tabla 6.1.** Experimentos de deposición de láminas finas de Ru sobre obleas de silicio en  $scCO_2$  utilizando  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como precursor.

Experimento	Disolución		$\rho CO_2^{25}$ , ( $kg \cdot m^{-3}$ )	Reducción		% mol EtOH	$y_{Ru} \times 10^5$	Espesor (nm)
	T / K	P / MPa		T / K	P / MPa			
Ru@Si-1	318,2	9,0	332,7	423,2	16,9	11,8	8,83	230-250
Ru@Si-2	323,2	9,5	345,3	393,2	15,2	11,4	9,02	140-190
Ru@Si-3	323,2	9,5	345,3	423,2	16,5	11,4	8,06	230-270
Ru@Si-4	323,2	10,5	426,1	393,2	17,2	9,2	6,59	100
Ru@Si-5	323,2	10,5	426,1	423,2	19,3	9,2	7,62	180-190
Ru@Si-6	323,2	10,5	426,1	453,2	18,9	9,2	6,48	100
Ru@Si-7	318,2	9,5	441,2	393,2	16,7	8,9	6,81	110
Ru@Si-8	318,2	9,5	441,2	423,2	19,3	8,9	7,46	140-160
Ru@Si-9	318,2	9,5	441,2	453,2	23,4	8,9	6,57	100
Ru@Si-10	313,2	9,0	475,6	393,2	15,2	8,3	5,99	120-170
Ru@Si-11	313,2	9,0	475,6	423,2	17,9	8,3	5,62	135-145
Ru@Si-12	318,2	10,5	543,7	423,2	22,7	7,2	5,24	70
Ru@Si-13	313,2	9,5	597,8	393,2	18,6	6,6	4,58	45-50
Ru@Si-14	318,2	11,0	605,4	423,2	23,4	6,5	5,33	60
Ru@Si-15	323,2	11,0	0,50591	393,2	19,9	15,5	6,03	50

de muy buena calidad o no cubren por completo el soporte de silicio. El cambio de coloración que se observa en distintas zonas de la muestra sugiere la presencia de distintos espesores en estas zonas. Esto puede ser debido a la disposición de la oblea de silicio sobre el pedestal calefactor. El montaje del interior del reactor fue variando a medida que se iban realizando experimentos para ir corrigiendo las deficiencias que se iban encontrando en las láminas depositadas.

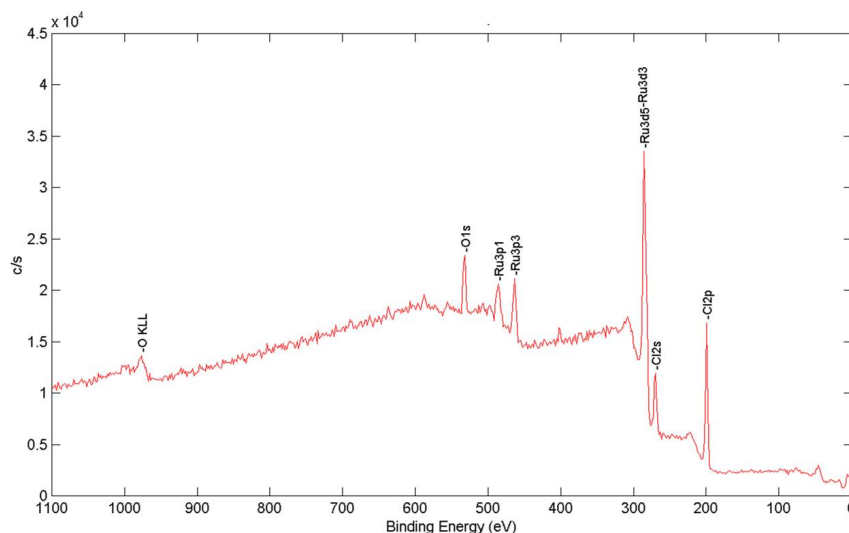
**Figura 6.3.** Láminas de Ru sobre obleas de silicio obtenidas por deposición con  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  a diferentes condiciones de disolución del precursor en  $CO_2/EtOH$  -reducción a 423,2-K: -318,2-K-y-9,0-MPa-(a), -318,2-K-y-9,5-MPa-(b), -318,2-K-y-10,5-MPa-(c)-y-318,2-K-y-11,0-MPa-(d).-

Intentos de identificar la estructura cristalina de la lámina de Ru depositada por

difracción de Rayos X fueron infructuosos, debido al bajo espesor de las capas depositadas de manera que solamente se identificaron las reflexiones de la oblea de silicio usada como soporte.

El espesor de las láminas obtenidas se determinó por profilometría, haciendo uso de un perfilómetro Dektak 150. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 6.1. De forma general se observa que para las densidades más bajas de  $CO_2$  durante la fase de disolución del precursor se obtiene espesores de película mucho mayores que en otras condiciones. Esto podría estar relacionado con el proceso de adsorción que, como sabemos, se ve favorecido a baja densidad.

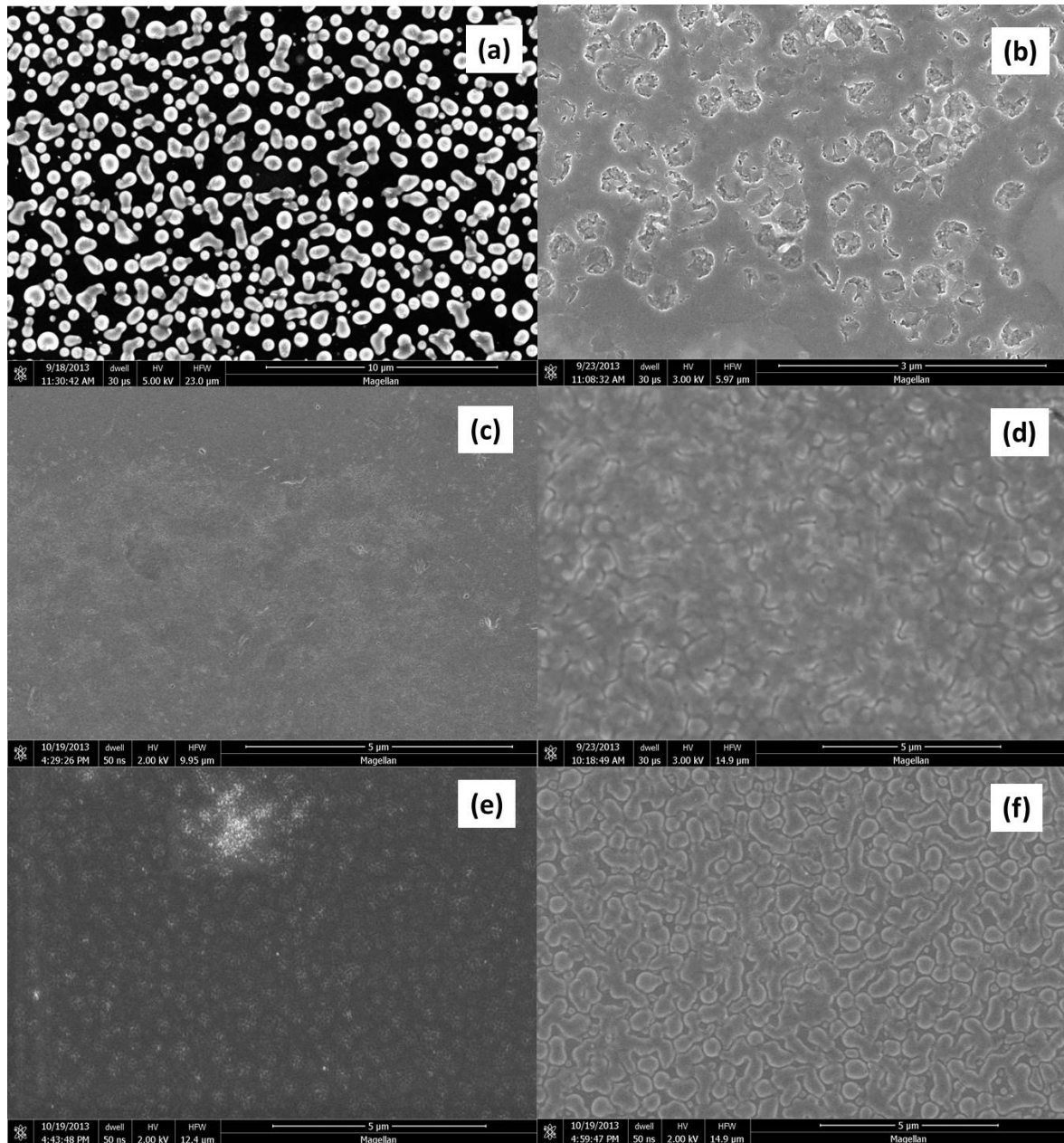
En muchos casos, las superficies depositadas no eran muy homogéneas e incluso cuando se lavaban con etanol la lámina se desprendía. Sin embargo, las láminas de Ru fabricadas con una temperatura de reducción de 453 K pese a no tener un espesor tan elevado, son mucho más homogéneas y su adhesión es mayor, persistiendo tras el lavado con etanol. La temperatura de reducción parece tener también un papel importante en la calidad de las películas obtenidas.



**Figura 6.4.** XPS de una lámina fina de Ru sobre oblea de silicio obtenida con una etapa de disolución del precursor a 318,2 y 9,5 MPa y una etapa de reducción a 423,2 K.

Una característica importante que deben cumplir estas láminas de Ru depositadas sobre obleas de silicio es la pureza. Esta pureza se determinó mediante Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) para la muestra Ru@Si-8. Como puede verse en la figura 6.4, además de picos correspondientes a la presencia de Ru aparecen otros picos que indican la presencia de Cl como impureza en nuestra lámina, lo que sugiere que la descomposición a 423,2 K sobre las láminas de silicio a esa temperatura

puede no ser completa, como se comprobó en los experimentos de deposición reactiva sobre soportes de  $SiO_2 - SBA-15$  en el capítulo anterior.



**Figura 6.5.** Imágenes SEM de láminas finas de Ru sobre obleas de Si obtenidas para diferentes condiciones de disolución del precursor y temperatura de reducción: -313-K y 9,0-MPa y reducción a 393,3-K-(a), -318,2 y 9,5-MPa y reducción a 393,2-K-(b), -323,2-K y 10,5-MPa y reducción a 393,2-K-(c), -318,2 y 9,5-MPa y reducción a 423,2-K-(d), -323,2-K y 9,5-MPa y reducción a 453,2-K-(e) y -323,2-K y 11,0-MPa y reducción a 453,2-K-(f).-

En la figura 6.5 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las láminas finas de Ru depositadas sobre obleas de silicio. Si comparamos las imágenes 6.5.a, b y c que corresponden con láminas depositadas a una temperatura de reducción de 393,2 K se observa que para densidades bajas el aspecto de la lámina es algo mejor, siendo el espesor mayor.

Al comparar las imágenes 6.5.b, d y e, todas ellas correspondientes a láminas preparadas con temperaturas de reducción creciente manteniendo constante las condiciones de la etapa de disolución del precursor a 313,2 K y 9,5 MPa, observamos cómo la calidad de la lámina mejora a medida que aumenta la temperatura de reducción, obteniéndose las mejores láminas a 453,2 K.

## 6.4. Síntesis de láminas de Ru sobre soportes de cobre en $scCO_2$

Durante el desarrollo de la estancia y la realización de los experimentos de deposición de láminas finas de Ru sobre obleas de silicio, se propuso llevar a cabo estos mismos experimentos sobre otro tipo de soportes, como fueron unas placas de cobre. Los experimentos de deposición de láminas finas de Ru sobre soportes de cobre se llevaron a cabo en el reactor de paredes frías que se ha descrito anteriormente.

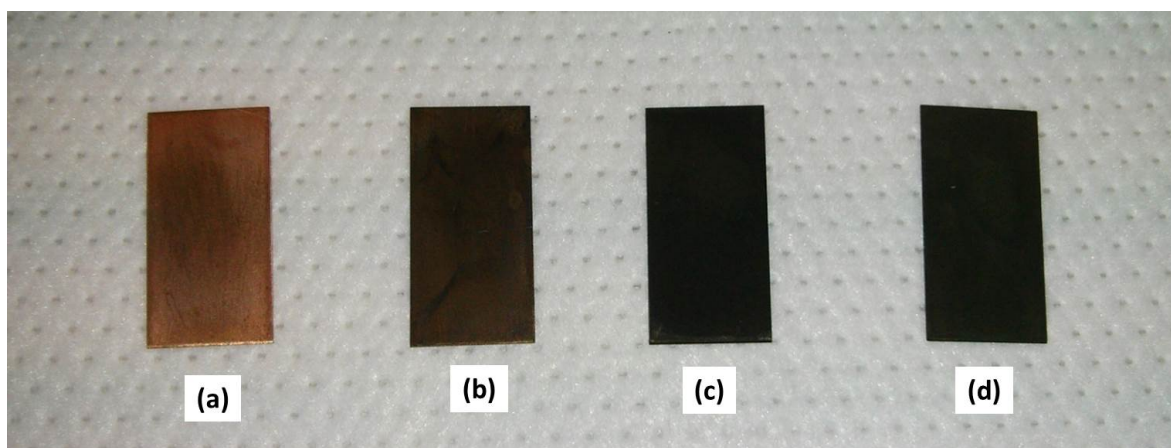
En los experimentos de deposición de láminas de Ru sobre soportes de cobre se emplearon secciones de  $2,5 \times 5$  cm<sup>2</sup>, que se pulieron con una lija de grano fino y se lavaron posteriormente sonicándolas en ácido acético durante 10 minutos, lavándolas con agua destilada y secándolas en corriente de N<sub>2</sub>.

En la tabla 6.2 se detallan las condiciones de disolución y de reacción para los experimentos llevados a cabo con esta metodología en el reactor de paredes frías y las concentraciones de Ru y de etanol empleadas en cada uno de ellos. Para este soporte no fue posible determinar el espesor de la lámina depositada mediante profilometría, porque el cobre es más blando que el silicio y no se puede rayar solamente la capa de Ru depositada para hacer el análisis.

En la figura 6.6 se muestra el aspecto de las láminas de Ru obtenidas para alguna de las condiciones de la tabla anterior. Se puede observar que para una determinada temperatura de descomposición (en este caso 423,2 K) a medida que aumenta la densidad del CO<sub>2</sub> en la etapa de disolución del precursor la lámina depositada al final es más oscura, lo que podría indicar una distinta composición o pureza de las capas depositadas. Además, la adhesión observada para todas las láminas de Ru depositadas sobre soportes de cobre es mejor que sobre las obleas de silicio, ya que no se observa desprendimiento o daño en la película al lavar con etanol.

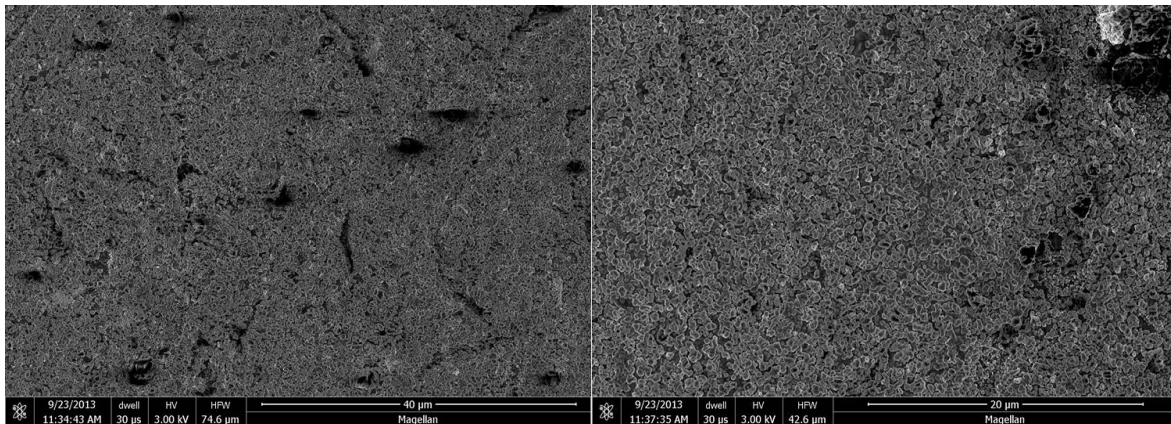
**Tabla 6.2.** Experimentos de deposición de láminas finas de Ru sobre soportes de cobre en  $scCO_2$  utilizando  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como precursor. –

Experimento	Disolución		$\rho CO_2^{25}$ , ( $kg \cdot m^{-3}$ )	Reducción		% mol EtOH	$y_{Ru} \times 10^5$
	T / K	P / MPa		T / K	P / MPa		
Ru@Cu-1	318,2	9,0	332,7	423,2	17,0	13,0	8,56
Ru@Cu-2	323,2	9,5	345,3	423,2	15,2	12,6	8,13
Ru@Cu-3	318,2	9,5	441,2	423,2	21,0	10,1	5,96
Ru@Cu-4	313,2	9,0	475,6	393,2	16,9	9,5	6,23
Ru@Cu-5	318,2	10,5	543,7	423,2	21,7	8,4	5,41

**Figura 6.6.** Láminas de Ru sobre soportes de cobre obtenidas por deposición con  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  a diferentes condiciones de disolución del precursor en  $CO_2/EtOH$  y reducción a 423,2 K junto con un soporte de cobre limpio (a): 318,2 K y 9,0 MPa (b), 318,2 K y 9,5 MPa (c) y 318,2 K y 10,5 MPa (d). –

En la figura 6.7 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de láminas finas de Ru depositadas sobre soportes de cobre para la muestra Ru@Cu-3. Como se aprecia en las imágenes la superficie de la muestra no es del todo homogénea. La lámina ha comenzado a formarse pero no ha tenido tiempo de completarse del todo, bien por falta de tiempo o por una temperatura de descomposición del precursor insuficiente.

Como no se han podido medir los espesores depositados por profilometría no podemos saber si la deposición sobre estos soportes de cobre está favorecida con respecto a los soportes de silicio. Sin embargo, sí podemos afirmar que la adhesión de la película depositada es mejor sobre estos soportes de cobre, ya que hemos comprobado que la lámina no sufre ningún desperfecto en contacto con etanol.



**Figura 6.7.** Imágenes-SEM-de-una-lámina-finas-de-Ru-sobre-soporte-de-cobre-obtenidas-a-318,2-y-9,5-MPa-y-reducción-a-423,2-K.-

## 6.5. Conclusiones

Se han depositado por primera vez láminas finas de Ru sobre obleas de silicio y soportes de cobre utilizando  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  como precursor en una disolución de  $CO_2$  expandido con etanol. Se han probado temperaturas entre 313,2 y 323,2 K y presiones entre 8,5 y 11,5 MPa para la etapa de disolución del precursor y temperaturas entre 393,2 y 453,2 K para llevar a cabo la descomposición del mismo.

Las láminas finas de Ru depositadas sobre obleas de silicio son poco homogéneas y muestran un mala adhesión al soporte, pues se destruyen fácilmente en contacto con etanol. Solamente aquellas fabricadas a una temperatura de 453,2 K parecen poseer mejores propiedades mecánicas y un aspecto más homogéneo.

Por el contrario, las láminas de Ru depositadas sobre soportes de cobre son bastante homogéneas a primera vista pero a nivel microscópico se aprecia que no se han terminado de formar del todo.

Se requiere bastante trabajo todavía para entender el papel que juega el diagrama de fases del sistema  $RuCl_3 \cdot xH_2O/EtOH/CO_2$  en la formación de la lámina metálica, el mecanismo de formación de la misma y la estructura cristalina que adopta sobre el soporte. Es probable que para llegar a depositar láminas continuas se requiera la utilización de temperaturas de reacción superiores para asegurar la completa descomposición del precursor.

En cualquier caso, los resultados obtenidos en este trabajo en el marco de la estancia breve realizada son muy prometedores y demuestran claramente la posibilidad de usar precursores inorgánicos en tecnologías de fluidos supercríticos para depositar láminas metálicas continuas, aplicaciones con gran valor añadido en la industria microelectrónica.

# Bibliografía

- [1] J.M. Blackburn, D.P. Long, A. Cabañas, and J.J. Watkins. Deposition of conformal copper and nickel films from supercritical carbon dioxide. *Science*, 294(5540):141–145, 2001.
- [2] E. Kondoh and J. Fukuda. Deposition kinetics and narrow-gap-filling in cu thin film growth from supercritical carbon dioxide fluids. *Journal of Supercritical Fluids*, 44:466–474, 2008.
- [3] C.F. Karanikas and J.J. Watkins. Kinetics of the ruthenium thin film deposition from supercritical carbon dioxide by the hydrogen reduction of Ru(tmhd)<sub>2</sub>cod. *Microelectronics Engineering*, 87:566–572, 2010.
- [4] E.T. Hunde and J.J. Watkins. Reactive deposition of cobalt and nickel films from their metallocenes in supercritical carbon dioxide solution. *Chemical Materials*, 16(3):498–503, 2004.
- [5] A. Cabañas, X.Y. Shan, and J.J. Watkins. Alcohol-Assisted Deposition of Copper Films from Supercritical Carbon Dioxide. *Chemical Materials*, 15:2910–2916, 2003.
- [6] B. Zhao, T. Momose, T. Ohkubo, and Y. Shimogaki. Acetone-assisted deposition of silver films in supercritical carbon dioxide. *Microelectronical Engineering*, 85:675–681, 2008.
- [7] H.O. Pierson. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD) principles, technology, and applications*. Noyes Publications, 2 edition, 1999.
- [8] J.J. Watkins, J.M. Blackburn, and T.J. McCarthy. Chemical Fluid Deposition: Reactive Deposition of Platinum Metal from Carbon Dioxide Solution. *Chemistry of Materials*, 11:213–215, 1999.
- [9] Y. Zong and J.J. Watkins. Deposition of copper by the H<sub>2</sub>-assisted reduction of Cu(tmhd)<sub>2</sub> in supercritical carbon dioxide: kinetics and reaction mechanism. *Chemistry of Materials*, 17:560–565, 2005.
- [10] D.P. Long, J.M. Blackburn, and J.J. Watkins. Chemical Fluid Deposition: A Hybrid Technique for Low-Temperature Metallization. *Advance Materials*, 12:913–915, 2000.

- [11] E. Kondoh and H. Kato. Characteristics of copper deposition in a supercritical CO<sub>2</sub> fluid. *Microelectronic Engineering*, 64:495–499, 2002.
- [12] E. Kondoh. Deposition of Ru Thin Films from Supercritical Carbon Dioxide Fluids. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(7B):5799–5802, 2005.
- [13] T. Momose, T. Uejima, H. Yamada, Y. Shimogaki, and M. Sugiyama. Ultra-conformal metal coating on high-aspect ratio three-dimensional structures using supercritical fluids: controlled selectivity/non-selectivity. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51:056502, 2012.
- [14] M. Watanabe, Y. Takeuchi, T. Ueno, M. Matsubara, E. Kondoh, S. Yamamoto, N. Kikukawa, and T. Suemasu. Conformal copper coating of true three-dimensional through-holes using supercritical carbon dioxide. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51:05EA01, 2012.
- [15] L. Jin, E. Kondoh, T. Oya, and B. Gelloz. Supercritical fluid deposition of copper into mesoporous silicon. *Thin Solid Films*, 545:357–360, 2013.
- [16] T. Uejima, T. Momose, M. Sugiyama, E. Kondoh, and Y. Shimogaki. One-step fabrication of copper thin films on insulators using supercritical fluid deposition. *Journal of Electrochemical Society*, 160:D3290–D3294, 2013.
- [17] B. Zhao, M.-T. Zhao, Y.-F. Zhang, and J.-H. Yang. Deposition of Cu seed layer film by supercritical fluid deposition for advanced interconnects. *Chinese Physics B*, 22:064217, 2013.
- [18] A. Cabañas, D.P. Long, and J.J. Watkins. Deposition of Gold Films and Nanostructures from Supercritical Carbon Dioxide. *Chemical Materials*, 16:2028–2033, 2004.
- [19] J.M. Blackburn, D.P. Long, and J.J. Watkins. Reactive Deposition of Conformal Palladium Films from Supercritical Carbon Dioxide Solution. *Chemical Materials*, 12:2625–2631, 2000.
- [20] Y.L. Wang, Z.W. Zhang, B. Li, and B. Jiang. Preparation and structure characterization of Pd thin films by supercritical fluid deposition. *Acta Physica Sinica*, 60:088103, 2011.
- [21] E. Kondoh. Deposition of Cu and Ru Thin Films in Deep Nanotrenches/Holes Using Supercritical Carbon Dioxide. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(6B):3928–3933, 2004.
- [22] A. O’Neil and J.J. Watkins. Reactive Deposition of Conformal Ruthenium Films from Supercritical Carbon Dioxide. *Chemistry of Materials*, 18(24):5652–5658, 2006.

- [23] A. O'Neil and J.J. Watkins. Reactive Deposition of Conformal Metal Oxide Films from Supercritical Carbon Dioxide. *Chemistry of Materials*, 19:5460–5466, 2007.
- [24] T. Gougosi, D. Barua, E.D. Young, and G.N. Parsons. Metal Oxide Thin Films Deposited from Metal Organic Precursors in Supercritical CO<sub>2</sub> Solutions. *Chemistry of Materials*, 17:5093–5100, 2005.
- [25] National Institute for Standard and Technology. *Chemistry Webbook*. <http://webbook.nist.gov/>.



## Capítulo 7

# SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS Ni/SOPORTE EN CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

### 7.1. Introducción

El níquel es un elemento de interés por sus aplicaciones en catálisis, en la fabricación de materiales magnéticos y como material prometedora para almacenamiento de energía.<sup>1</sup> Las láminas de níquel depositadas sobre obleas de silicio son tecnológicamente importantes por su aplicación en microelectrónica, en dispositivos magnéticos<sup>2</sup>, y en elementos de memoria y almacenamiento de datos,<sup>3</sup> así como en recubrimientos protectores. Por otro lado, las nanopartículas de Ni soportadas se han empleado como catalizadores en reacciones de hidrogenación,<sup>4</sup> reformado de hidrocarburos<sup>5</sup>, o craqueado de metano.<sup>6</sup> También se ha descrito la utilidad de las nanopartículas de Ni soportadas en el crecimiento de nanotubos de carbono<sup>7</sup>, o como sensores en la determinación directa de ácido úrico.<sup>8</sup> En comparación con otros metales nobles como Pd o Pt, el Ni es un elemento mucho más abundante y barato, y es un catalizador muy versátil para diferentes reacciones químicas.

A pesar de su interés, en la bibliografía encontramos pocos trabajos en los que se haya descrito la síntesis de materiales compuestos nanoestructurados Ni/Soporte empleando fluidos supercríticos.

En la mayoría de los trabajos publicados se ha empleado bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil) níquel (II), [Ni(cp)<sub>2</sub>], (también conocido como niqueloceno) como precursor en scCO<sub>2</sub>. Este compuesto presenta una elevada solubilidad en este fluido,<sup>9, 10</sup> sin embargo es muy sensible al aire y a la luz y su manipulación complica el trabajo experimental. Empleando este precursor, Blackburn *et al.*<sup>3</sup> han depositado láminas de Ni sobre obleas de silicio de distintas morfologías. La deposición se llevó a cabo a 333 K y 20,0 MPa

sobre soportes previamente sembrados con Pd como centros de nucleación. Aumentando la temperatura hasta los 393 K, se consigue llevar a cabo la deposición de las láminas de Ni sin usar el sembrado de Pd. En ambos casos la reducción del precursor de Ni se llevó a cabo con  $H_2$  en  $scCO_2$ . Hundle *et al.*<sup>2</sup> han preparado láminas de Ni sobre obleas de silicio y sobre láminas de TaN y TiN soportadas en obleas de silicio a altas temperaturas (entre 448 y 473 K) y presiones (entre 19,0 y 23,0 MPa) utilizando niqueloceno como precursor e  $H_2$  como reductor en  $scCO_2$ . Siguiendo esta metodología se consiguieron láminas de Ni de elevada pureza y espesores entre 100 y 300 nm. Peng *et al.*<sup>11</sup> han depositado nanopartículas de Ni sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (*MWCNT*) y láminas de Ni sobre superficies planas de  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$  empleando niqueloceno como precursor, y llevando a cabo los experimentos de deposición a 343 K y 17,0 MPa durante 7-8 horas en  $H_2$  en  $scCO_2$ . Temperaturas tan bajas de deposición sugieren la presencia de restos metálicos en los nanotubos que actúan como centros catalíticos. Además estos autores, empleando una celda de visión, han observado como a 343 K y con el tiempo, el precursor se transforma de una especie verde a un intermedio de reacción de color anaranjado, y en poco minutos la disolución se vuelve transparente debido a la descomposición del intermedio a Ni metálico sobre el soporte. Sastre *et al.*<sup>12</sup> han descompuesto térmicamente niqueloceno en  $CO_2$  supercrítico a 473 K durante 1 hora soportes porosos de sílice tipo MCM-41 y MCM-48.

Otros autores han hecho uso de otros compuestos organometálicos de Ni como precursores en fluidos supercríticos. Bozbag *et al.*<sup>13</sup> han depositado nanopartículas y nanohilos de Ni sobre aerogeles de carbón empleando acetilacetato de níquel (II),  $[Ni(acac)_2]$ , como precursor en  $scCO_2$ . Aunque la solubilidad de este compuesto en  $scCO_2$  es bastante baja<sup>9</sup>, la impregnación de los aerogeles se llevó a cabo de forma satisfactoria a 333 K y 30,0 MPa durante 2 horas, seguido de reducción térmica en aire a baja presión a 773 K o química en  $H_2$  a 443 K. En ambos casos se obtuvieron nanopartículas de Ni. Cuando la reducción química con  $H_2$  se lleva a cabo a 473 K, se obtuvieron nanohilos de Ni en la superficie de los aerogeles de carbón. Por otro lado, Taylor *et al.*<sup>14</sup> han empleado  $Ni(acac)_2$  como precursor en metanol supercrítico para sintetizar catalizadores de Ni sobre nanotubos de carbono o aluminosilicatos a 573 K durante 30 minutos. En este caso el metanol actúa como medio de reacción y como agente reductor.

Además de precursores organometálicos, en la bibliografía encontramos ejemplos de utilización de compuestos inorgánicos, tales como cloruros o nitratos de níquel, en la síntesis de materiales compuestos Ni/Soporte. Chen *et al.*<sup>15</sup> han depositado nanopartículas de Ni sobre nanotubos de carbono previamente sembrados con Pd empleando cloruro de níquel,  $[NiCl_2]$ , como precursor de Ni en  $scCO_2$  a 308 K y 10,0 MPa, utilizando dimetilaminoborano como agente reductor. La deposición de las nanopartículas de Ni sobre este soporte no es posible llevarla a cabo a estas temperaturas en ausencia de Pd. Por otro lado, diversos autores han empleado nitratos metálicos en disoluciones de etanol expandido con  $CO_2$  para depositar diferentes metales y óxidos metálicos

en el interior de nanotubos de carbono.<sup>16-18</sup> Siguiendo este planteamiento, Ming *et al.*<sup>19</sup> han estudiado el comportamiento y el mecanismo de descomposición de distintos nitratos metálicos en mezclas scCO<sub>2</sub>/etanol para la fabricación de materiales nanoestructurados, y en particular para el nitrato de níquel hexahidratado, [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]. Haciendo uso de una celda de observación han observado la descomposición de esta sal en la mezcla a 423 K. De la descomposición de esta sal se obtienen oligómeros de Ni, pero aumentando la temperatura se espera obtener nanopartículas de Ni.

También se pueden depositar nanopartículas bimetálicas de Ni con otros metales utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico. Wai *et al.*<sup>20</sup> han sintetizado nanopartículas bimetálicas Pt-Ni sobre nanotubos de carbono utilizando Ni(acac)<sub>2</sub> y Pt(acac)<sub>2</sub> como precursores en scCO<sub>2</sub> añadiendo una pequeña cantidad de metanol como cosolvente y usando H<sub>2</sub> como agente reductor a 573 K. Puniredd *et al.*<sup>21, 22</sup> han sintetizado nanopartículas bimetálicas Fe-Ni en el interior de una matriz laminar ultrafina dendrítica utilizando Ni(acac)<sub>2</sub> y Fe(acac)<sub>2</sub> como precursores y metanol como cosolvente en scCO<sub>2</sub> a 313 K y 10,0 MPa, y llevando a cabo la reducción de forma térmica en aire a 573 K durante 12 horas o de forma química con dimetilaminoborano en etanol a 313 K durante 2 horas. Ghoreishi *et al.*<sup>23</sup> han preparado nanopartículas bimetálicas Ni-Mo soportadas sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleando Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y Mo(CO)<sub>6</sub> y una pequeña cantidad de metanol como cosolvente en una primera etapa de impregnación a 353 K y 27,6 MPa durante 24 horas y posterior calcinación a 823 K durante 3 horas. Aymonier *et al.*<sup>24</sup> han empleado bis(hexafluoroacetilacetato) de níquel (II) dihidrato, [Ni(hfac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], como precursor en scCO<sub>2</sub> e isopropanol como cosolvente, para sintetizar nanopartículas bimetálicas de Ni-Mg. Estos autores emplearon H<sub>2</sub> como agente reductor y añadieron Pd(hfac)<sub>2</sub> a la mezcla de reacción para catalizar la reducción del precursor de Ni a una temperatura relativamente baja de 403,2 K.

El objetivo de este capítulo es explorar el uso de diferentes precursores metálicos de Ni tanto organometálicos como inorgánico y diversas metodologías en la síntesis de materiales compuestos Ni/Soporte, empleando para ellos varios tipos de soportes inorgánicos. Del mismo modo que para los materiales compuestos Ru/Soporte se han empleado una sílice mesoporosa tipo SBA-15, xerogeles de carbón mesoporoso y láminas de grafeno como soportes para la deposición de las diferentes nanoestructuras de níquel.

## 7.2. Síntesis de nanopartículas de Ni sobre soportes de SiO<sub>2</sub> – SBA-15

Se han utilizado los siguientes compuestos de Ni como precursores metálicos en las diferentes metodologías empleadas para la síntesis de materiales compuestos Ni/Soporte: Ni(acac)<sub>2</sub> (pureza del 95 %), Ni(hfac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (pureza del 98 %), Ni(cp)<sub>2</sub> (pureza del 98 %), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (pureza del 98,5 %) y NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (pureza del 99,999 %). Estos

compuestos fueron proporcionados por Sigma-Aldrich y se utilizaron según los suministra el fabricante, sin proceso de purificación adicional.

La solubilidad del compuesto  $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ha sido medida recientemente en nuestro laboratorio,<sup>25</sup> mientras que la solubilidad de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  y  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  se encuentra en la bibliografía.<sup>9, 10</sup>

Los experimentos de deposición de Ni sobre soportes de  $\text{SiO}_2$  – SBA-15 se llevaron a cabo siguiendo diferentes metodologías: **a**) impregnación del precursor sobre el soporte y posterior reducción del mismo a alta temperatura y presión atmosférica, **b**) impregnación del precursor sobre el soporte y posterior descomposición térmica *in situ*, **c**) deposición reactiva utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor y **d**) deposición reactiva utilizando etanol como agente reductor.

En la tabla 7.1 se recogen los datos más relevantes de las muestras obtenidas a partir de las metodologías descritas anteriormente y que se exponen a continuación. En la tabla se detallan las condiciones experimentales para las etapas de impregnación y reducción para cada metodología y precursor empleado y la cantidad de etanol utilizado como cosolvente o agente reductor cuando corresponda. También se indican las cargas máximas teóricas esperadas en los materiales finales considerando las cantidades iniciales de precursor y soporte empleadas en los experimentos.

**Tabla 7.1.** Experimentos de deposición de nanopartículas de Ni sobre soportes de  $\text{SiO}_2$  SBA-15 empleando *scCO*<sub>2</sub>

Muestra	Metodología	Precursor	Ni:SiO <sub>2</sub>	Impregnación			Reducción		Reductor	Carga máxima Ni (% en mol)
				T / K	P / MPa	t / h	T / K	t / h		
Ni-1	Impregnación CO <sub>2</sub>	Ni(cp) <sub>2</sub>	0,32	333,2	11,0	3	673,2	5	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	8,8
Ni-2			0,096	333,2	11,0	24	623,2	5		24,0
Ni-3		Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2,1	308,2	9,0	2	673,2	5		67,6
Ni-4		NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2,5	308,2	9,0	2	673,2	5		71,5
Ni-5	Descomposición <i>in situ</i>	Ni(cp) <sub>2</sub>	0,22	333,2	10,0	2	523,3	2	-	8,8
Ni-6	Deposición reactiva en H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Ni(cp) <sub>2</sub>	0,17	333,2	11,0	2	473,2	2	H <sub>2</sub> 2,0 MPa	13,7
Ni-7			0,16	333,2	9,5	2	523,2	2		
Ni-8			0,1	333,2	11,0	2	473,2	2	H <sub>2</sub> 4,0 MPa	9,1
Ni-9			0,17	333,2	9,5	2	523,2	2		
Ni-10	Deposición reactiva EtOH/CO <sub>2</sub>	Ni(hfac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,06	353,2	13,5	2	423,2-473,2	2	EtOH 10-20 %	5,4-5,8
Ni-11		Ni(cp) <sub>2</sub>	0,17	333,2	9,0	1	473,2	2	EtOH 4 %	14,3
Ni-12		Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2,2	308,2	9,0	2	523,2	2	EtOH 9 %	69,2
Ni-13		NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2,6	308,2	9,0	2	523,2	2	EtOH 9 %	72,1

### 7.2.1. Deposición de Ni sobre SiO<sub>2</sub> – SBA-15 por impregnación

Los experimentos de deposición de nanopartículas de Ni sobre soportes de  $\text{SiO}_2$  – SBA-15 por impregnación en *scCO*<sub>2</sub> se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL utilizando  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  como precursor organometálico y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursores inorgánicos.

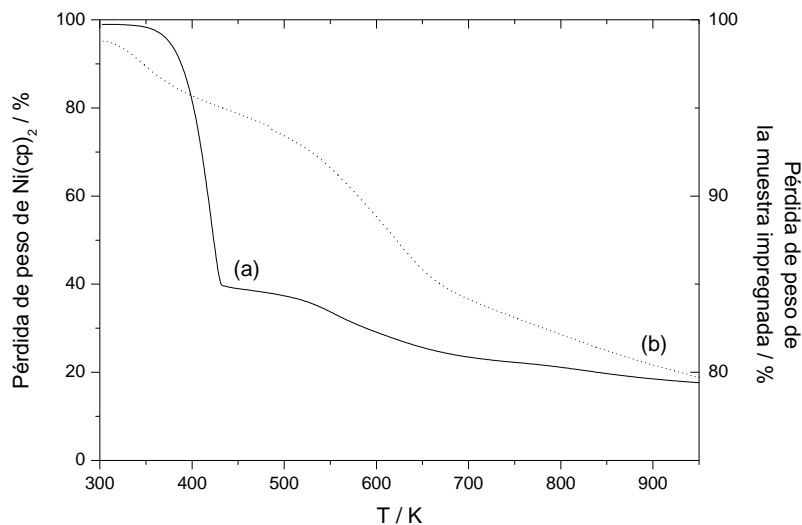
Los experimentos de impregnación en  $scCO_2$  empleando  $Ni(cp)_2$  se realizaron a 333,2 K y 11,0 MPa, durante periodos de tiempo entre 3 y 24 horas. En el reactor se introdujeron entre 50 y 150 mg de soporte de sílice mesoporosa y 50 mg de precursor. A 333 K la solubilidad medida por Aschenbrenner *et al.*<sup>9</sup>, para el  $Ni(cp)_2$  a 10,0, 12,5, 15,0 y 17,5 MPa es de  $24 \times 10^{-5}$ ,  $60 \times 10^{-5}$ ,  $176 \times 10^{-5}$  y  $250 \times 10^{-5}$ , respectivamente. La temperatura de impregnación, en este caso, se eligió por debajo de la temperatura de descomposición a tiempos largos previamente reportada por Peng *et al.*<sup>11</sup>. A 333,2 K se seleccionó una presión baja pero suficiente para disolver el precursor  $Ni(cp)_2$  en  $CO_2$  supercrítico. En estas condiciones de trabajo y para estas cantidades de precursor la solubilidad del mismo en  $CO_2$  es completa.<sup>9, 10</sup>

Por el contrario, los experimentos de impregnación en  $CO_2$ /etanol empleando los precursores  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  se llevaron a cabo en el mismo reactor a 308,2 K y 8,5 MPa durante 2 horas, con cantidades de soporte de sílice de 50 mg y de precursor de hasta 500 mg y con concentraciones de etanol en  $CO_2$  del 10 %, aproximadamente. La menor temperatura y mayor densidad del  $CO_2$  en estas condiciones previenen la descomposición del precursor inorgánico en la mezcla  $CO_2$ /etanol y favorecen su disolución. La solubilidad de estas sales en la mezcla y su estabilidad han sido objeto de estudio por Ming *et al.*,<sup>19</sup> observándose que el sistema comienza a descomponerse en el intervalo 433-473 K.

Al tratarse de experimentos exploratorios se acertaron los tiempos de impregnación en  $scCO_2$ , por lo que es posible en algunos casos que no se haya alcanzado el equilibrio termodinámico.

Tras la impregnación, las muestras fueron reducidas en un horno tubular en corriente de *forming gas* a 673,2 K durante 5 horas. En todos los casos, las muestras obtenidas tras la reducción son de color muy oscuro, lo que sugiere la deposición de nanopartículas de Ni en el soporte.

Se ha estudiado el comportamiento del precursor  $Ni(cp)_2$  con la temperatura mediante análisis termogravimétrico (ATG) en corriente de  $H_2/N_2$  (con un flujo de gas de 100 mL/min) hasta los 973,2 K con una rampa de calentamiento de 10 K/min (figura 7.1). En la gráfica se observa que la pérdida de masa del compuesto en estas condiciones es del 80 %. Dado que la masa correspondiente a los ligandos es del 69 % y la correspondiente al Ni es del 31 %, se comprueba que una parte del compuesto ha sublimado. Además, se aprecian dos pérdidas de masa bien diferenciadas a 423,2 K y a 550,2 K, que podrían corresponder con la sublimación y la descomposición del precursor, respectivamente. Si comparamos este ATG con el de una muestra de sílice mesoporosa impregnada con este compuesto a 333,2 K y 11,0 MPa, se observa una primera pérdida de masa por debajo de 373,2 K asociada al agua adsorbida en el soporte, y una segunda pérdida de masa a 550,2 K correspondiente a la descomposición del precursor adsorbido en el soporte. Esto sugiere la interacción favorable del precursor con el soporte, de manera que el precursor adsorbido no sublima, si no que se transforma



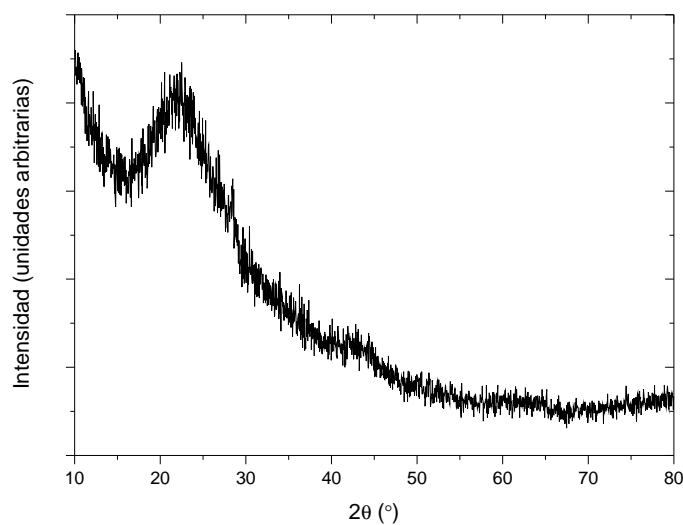
**Figura 7.1.** Análisis termogravimétrico del precursor  $Ni(cp)_2$  (a) y de la sílice mesoporosa impregnada con  $Ni(cp)_2$  a 333,2 K y 11,0 MPa durante 24 horas (muestra Mi-2) (b).—

en su forma metálica durante el proceso de reducción. La pérdida de masa por debajo de los 673,2 K se corresponde con...

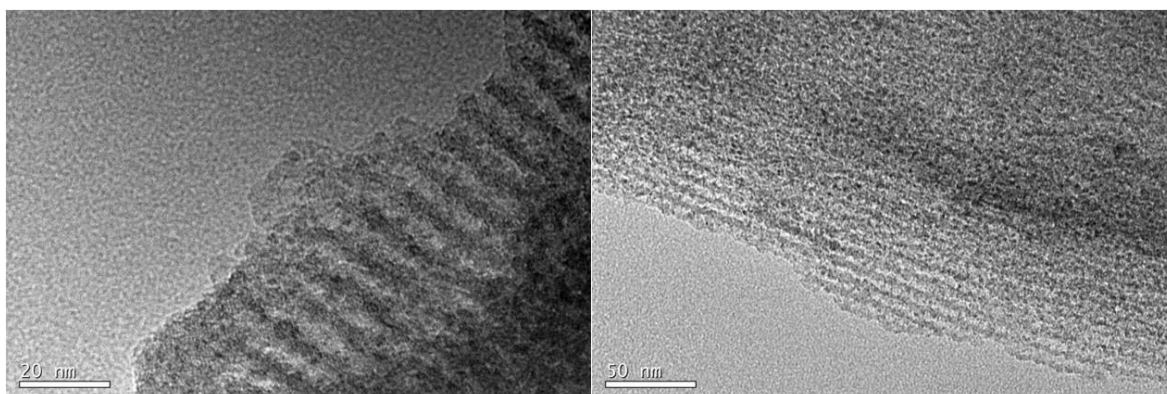
A partir de la pérdida de masa de la muestra impregnada a 333,2 K y 11,0 MPa y teniendo en cuenta que todo el precursor descompone una vez adsorbido en el soporte podemos estimar la cantidad de Ni incorporada en el mismo. De este modo, la pérdida de masa del 15,1% observada en la figura 7.1 para esta muestra se traduce en un contenido de Ni de 7,9% en mol.

El análisis por difracción de Rayos X de la muestra obtenida por impregnación de  $Ni(cp)_2$  sobre  $SiO_2$  - SBA-15 a 333,2 K y 10,0 MPa durante 3 horas y posterior reducción en  $H_2/N_2$  a 673,2 K se presenta en la figura 7.2. Incluso para la muestra con la carga inicial más alta (experimento Ni-2 de la tabla 7.1) además del pico ancho a valores de  $2\theta$  de  $20^\circ$  correspondiente al soporte de  $SiO_2$  se aprecia solamente un pequeño pico en la zona de  $2\theta$  de  $45^\circ$  que sugiere la presencia de Ni metálico. Esto indica que las partículas presentes en la muestra son muy pequeñas.

En la figura 7.3 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de esta muestra. A elevados aumentos pueden observarse una gran cantidad de partículas de tamaño muy pequeño, cerca de los 2 nm. El contenido de Ni de esta muestra determinado por análisis por dispersión de electrones de Rayos X (EDX) fue aproximadamente de 12% en mol de Ni para la muestra Ni-2 de la tabla 7.1, cuya carga máxima nominal es 24,0% en mol de Ni. Esta cantidad de Ni es consistente con lo que se observa en el análisis termogravimétrico de esta muestra y con el comportamiento del precursor una vez adsorbido en el soporte.



**Figura 7.2.** Diffractograma de la muestra obtenida por impregnación de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  sobre  $\text{SiO}_2$  SBA-15 a 333,2 K y 10,0 MPa durante 3 horas y posterior reducción en corriente de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a 673,2 K. –

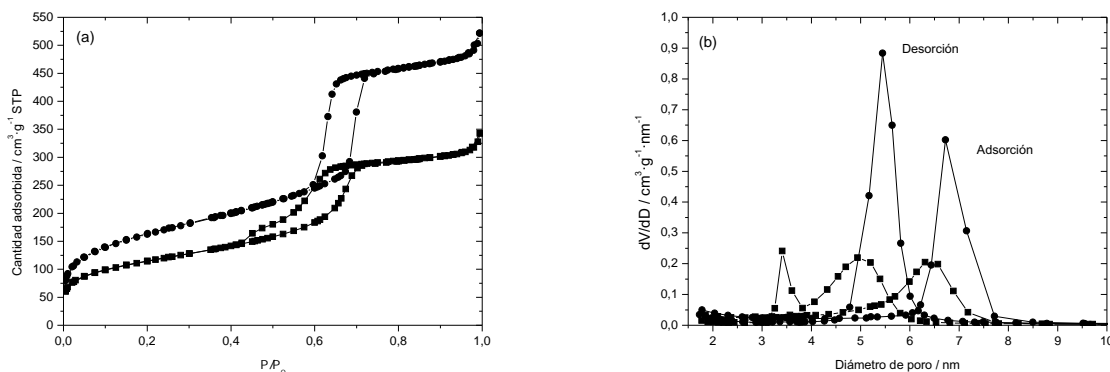


**Figura 7.3.** Imágenes TEM de la muestra obtenida por impregnación de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  sobre  $\text{SiO}_2$  SBA-15 a 333,2 K y 11,0 MPa durante 3 horas y posterior reducción en corriente de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a 673,2 K. –

Finalmente, se han estudiado las propiedades texturales de esta misma muestra. En la figura 7.4 se recogen las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K para esta muestra y el soporte vacío, así como la distribución del tamaño de poro para ambas.

Se puede observar claramente como la superficie BET de la muestra obtenida por impregnación en estas condiciones se reduce con respecto a la del soporte vacío, desde los 581 hasta los 405  $\text{m}^2/\text{g}$ , como consecuencia de la gran cantidad de nanopartículas depositadas en el interior de los mesoporos. Por el contrario, el tamaño de poro obtenido a partir de la rama de adsorción para esta muestra y el soporte vacío disminuye ligeramente desde los 7 hasta los 6,5 nm, justificable por el pequeño tamaño de las

partículas depositadas y que no taponan el acceso a los mesoporos. El efecto de «cuello de botella» comentado para otras muestras de Ru/SiO<sub>2</sub> – SBA-15 se sigue observando, apareciendo un nuevo máximo en la distribución de tamaño de poro en desorción y relacionado con el adsorbato.



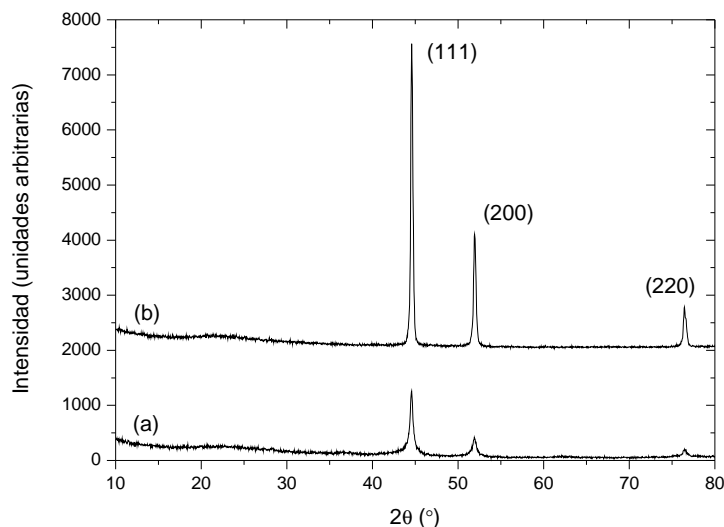
**Figura 7.4.** Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K (a) y distribución de tamaño de poro (b) del soporte de sílice mesoporosa tipo SBA-15 (●) y de la muestra obtenida por impregnación de Ni(cp)<sub>2</sub> sobre este soporte a 333,2 K y 11,0 MPa durante 3 horas y posterior reducción en corriente de *forming gas* a 673,2 K durante 5 horas (■).—

La deposición de Ni sobre soportes de SiO<sub>2</sub> – SBA-15 mediante impregnación con Ni(cp)<sub>2</sub> se ha llevado a cabo de forma exitosa en estas condiciones, y esta metodología parece ser bastante efectiva para la fabricación de catalizadores heterogéneos de Ni.

Por otro lado se han llevado a cabo experimentos de impregnación de precursores inorgánicos tales como Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sobre soportes de SiO<sub>2</sub> – SBA-15 empleando disoluciones expandidas de etanol con CO<sub>2</sub> o mezclas supercríticas de CO<sub>2</sub> + etanol.

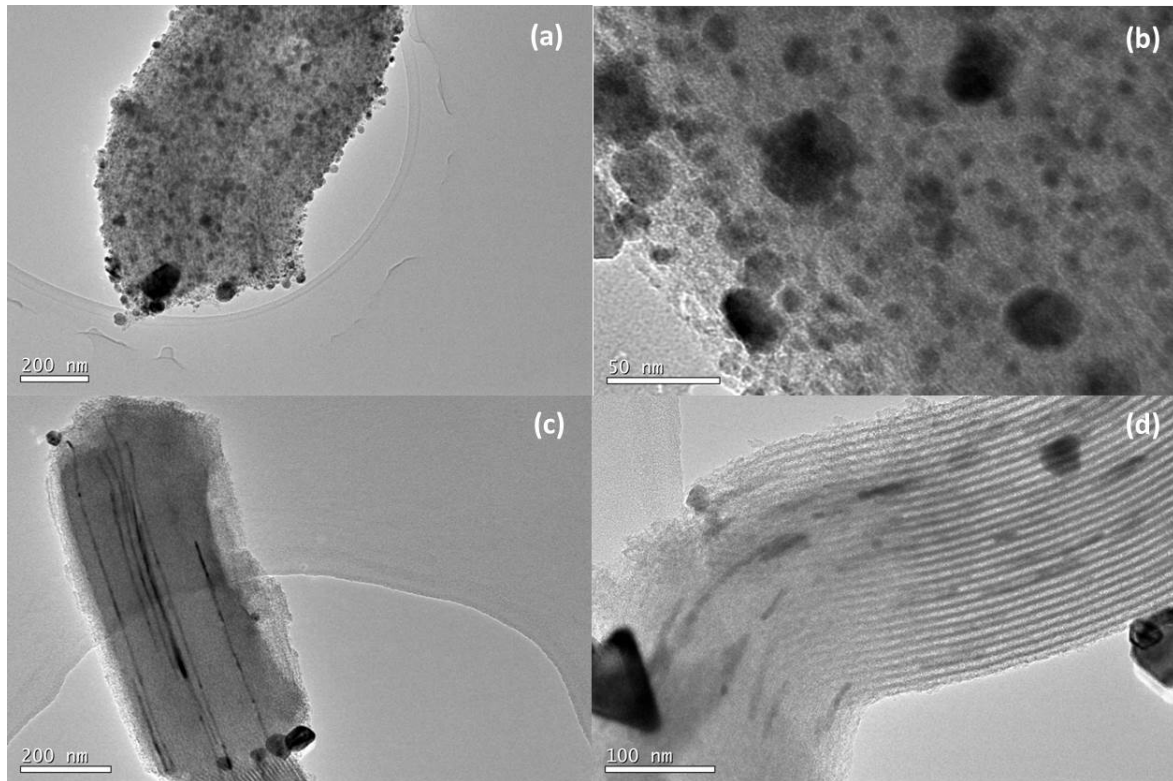
En la figura 7.5 se muestran los difractogramas de las dos muestras obtenidas por impregnación en CO<sub>2</sub>/etanol utilizando Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. En ambos pueden apreciarse intensas reflexiones a valores de 2θ de 44,5, 51,8 y 76,4° que corresponden con los planos cristalográficos (111), (200) y (220) de Ni metálico de simetría cúbica (PDF 040850). Los picos presentes en los difractogramas para ambas muestras son muy estrechos lo que sugiere partículas muy grandes y contenidos elevados de Ni. Este hecho es consistente con las cantidades iniciales de precursor empleadas en ambos experimentos (muestras Ni-3 y Ni-4 en la tabla 7.1). Estas cantidades tan grandes de precursor se utilizaron para favorecer la deposición de Ni.

En la figura 7.6 se recogen las imágenes de TEM para las muestras obtenidas por impregnación con Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sobre SiO<sub>2</sub> – SBA-15 a 308,2 K y 8,5 MPa durante 3 horas y posterior reducción en corriente de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 673,2 K. Los resultados obtenidos para los dos precursores empleados fueron muy diferentes. La



**Figura 7.5.** Difractograma de las muestras obtenidas por impregnación con  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (a) y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (b) sobre  $\text{SiO}_2$  SBA-15 a  $308,2\text{ K}$  y  $8,5\text{ MPa}$  durante 3 horas y posterior reducción en corriente de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a  $673,2\text{ K}$ . Sobre la figura se indican los planos cristalográficos correspondientes a Ni metálico según PDF-040850.—

muestra obtenida empleando  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursor (figuras 7.6.a y b) presenta partículas esféricas con una distribución bastante ancha de tamaños de partícula. Algunas partículas son de un tamaño menor que el canal del soporte por lo que parece que se han depositado en el interior de los mesoporos. Las partículas más grandes claramente se han depositado en la superficie externa del soporte. El contenido de Ni en esta muestra determinado por EDX fue de 50 % en mol de Ni, un poco inferior al de la carga máxima para este experimento (muestra Ni-3 en la tabla 7.1). Por el contrario, la muestra obtenida empleando  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursor (figuras 7.6.c y d) presenta largos nanohilos de Ni dentro de los canales y grandes cristales que han crecido en sus extremos, ya fuera de los canales, en lugar de nanopartículas. Las distintas morfologías observadas empleando estos dos precursores sugieren diferentes mecanismos de deposición. Hoang-Van *et al.*<sup>26</sup>, han comparado materiales de Ni/ $\text{SiO}_2$  obtenidos por impregnación líquida utilizando estos dos precursores inorgánicos. Los materiales preparados utilizando el cloruro siempre mostraban una distribución menos homogénea del metal en el soporte. Esto estaría relacionado con la elevada volatilidad del cloruro de níquel en presencia de hidrógeno y cloruro de hidrógeno (que se forman como subproductos de la reducción), que favorecería el crecimiento de grandes cristales (en nuestro caso nanohilos) mientras que las pequeñas partículas tenderían a vaporizarse y desaparecer. El gran exceso de precursor utilizado también puede favorecer la formación de grandes cristales. El equilibrio de fases de las diferentes sales a elevada concentración en el sistema  $\text{EtOH}/\text{CO}_2$  puede jugar un papel determinante. Serían necesarios más experimentos a diversas concentraciones de precursor para com-



**Figura 7.6.** Imágenes-TEM-de-las-muestras-obtenidas-por-impregnación-con- $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -(a-y-b)-y- $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ -(c-y-d)-sobre- $SiO_2$  SBA-15-a-308,2-K-y-8,5-MPa-durante-3-horas-y-posterior-reducción-en-corriente-de- $H_2/N_2$  a-673,2-K.-

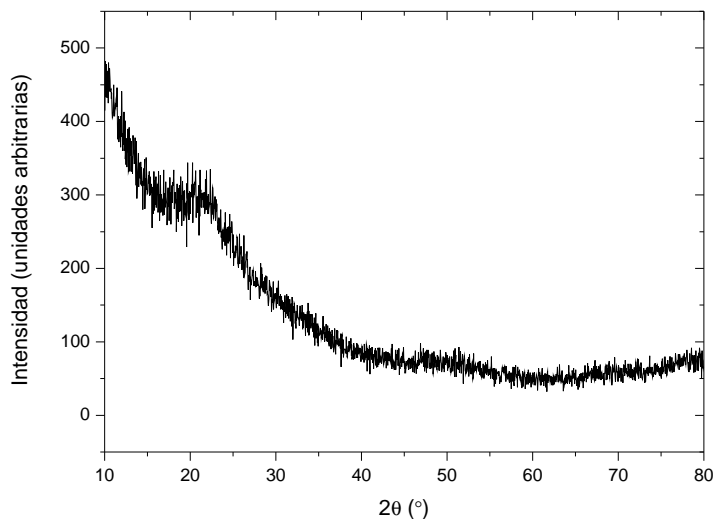
prender el mecanismo de reacción y poder controlar el tamaño y la morfología de las nanoestructuras depositadas.

### 7.2.2. Deposición de Ni sobre $SiO_2$ – SBA-15 por descomposición térmica *in situ*

Los experimentos de deposición de Ni sobre soportes de  $SiO_2$  – SBA-15 mediante impregnación de  $N(cp)_2$  y posterior descomposición térmica *in situ* se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión y alta temperatura. Se introdujeron en el reactor cantidades de soporte de  $SiO_2$  – SBA-15 de unos 50 mg y cantidades de precursor de unos 50 mg (muestra Ni-5 de la tabla 7.1). La etapa de disolución del precursor e impregnación sobre el soporte se llevó a cabo a 333,2 K y 10,0 MPa durante 2 horas. La etapa de descomposición del precursor se llevó a cabo subiendo la temperatura del reactor hasta 523,2 K y manteniendo esta temperatura durante 1 hora.

En la figura 7.7 se presenta el difractograma de la muestra obtenida por impregnación de  $Ni(cp)_2$  a 333,2 K y 10,0 MPa durante 2 horas y posterior calentamiento a

523,2 K durante 1 hora. Se observa la banda ancha a unos  $22^\circ$  correspondiente a la sílice amorfa pero no podemos asegurar la presencia de ninguna reflexión que podamos asignar a níquel metálico o a alguna especie relacionada.



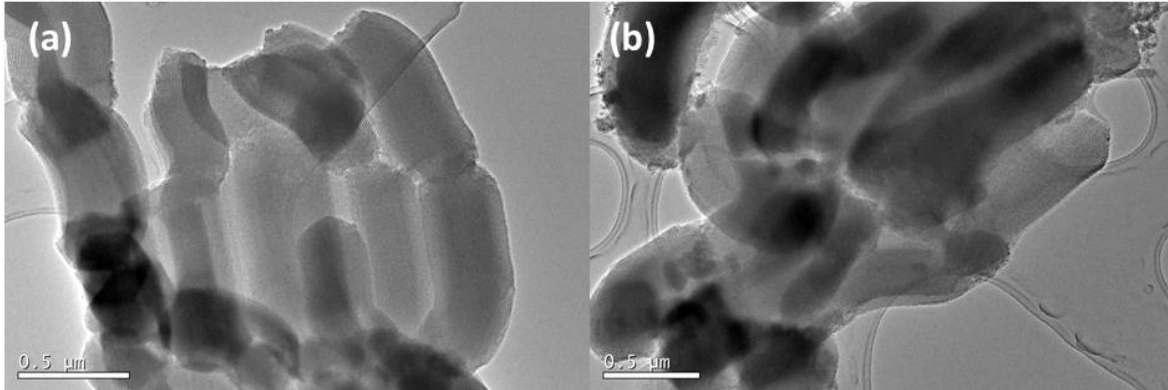
**Figura 7.7.** Difractograma de la muestra obtenida por impregnación de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  sobre  $\text{SiO}_2$  SBA-15 y posterior descomposición térmica *in situ* a 523,2 K.

En la figura 7.8 se presentan imágenes de microscopía electrónica de transmisión para esta muestra. A la vista de las imágenes podemos señalar que no existen señales evidentes de la presencia de partículas en el interior del soporte pese a que el análisis por EDX de diferentes zonas de la muestra arroja un resultado promedio de un contenido de Ni en torno a un 5% en mol, además de un elevado porcentaje de carbono. Esto parece indicar que la descomposición del precursor no ha sido completa, de modo que lo que estaríamos observando en el análisis por EDX es la presencia de precursor adsorbido en el soporte parcialmente descompuesto. Este valor es algo más bajo que la carga máxima esperada por las cantidades de precursor y soporte empleadas para esta muestra, tal y como se recoge en la tabla 7.1.

Esta metodología ha sido empleada por Sastre *et al.* para obtener nanopartículas de Ni soportadas sobre soportes de sílices porosas como MCM-41 o MCM-48 a partir de la descomposición térmica de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  a 473 K.<sup>12</sup> En nuestro caso no hemos sido capaces de obtener el material compuesto Ni/Soporte utilizando este precursor a 523,2 K.

### 7.2.3. Deposición reactiva de Ni sobre $\text{SiO}_2$ – SBA-15 con $\text{H}_2$ como agente reductor

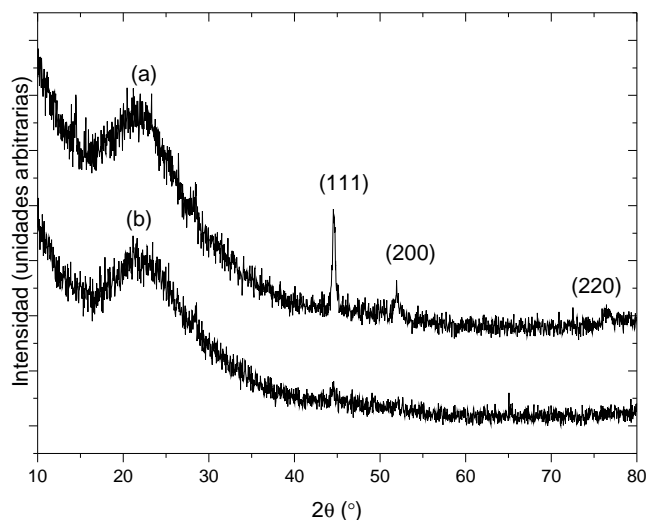
Los experimentos de síntesis de nanopartículas de Ni sobre soportes de  $\text{SiO}_2$  – SBA-15 mediante deposición reactiva en  $\text{scCO}_2$  empleando  $\text{H}_2$  como agente reductor se



**Figura 7.8.** Imágenes-TEM-de-la-muestra-obtenida-por-impregnación-de-Ni(cp)<sub>2</sub> sobre-SiO<sub>2</sub> - SBA-15-y-posterior-descomposición-térmica-*in situ* a-523,2-K.-

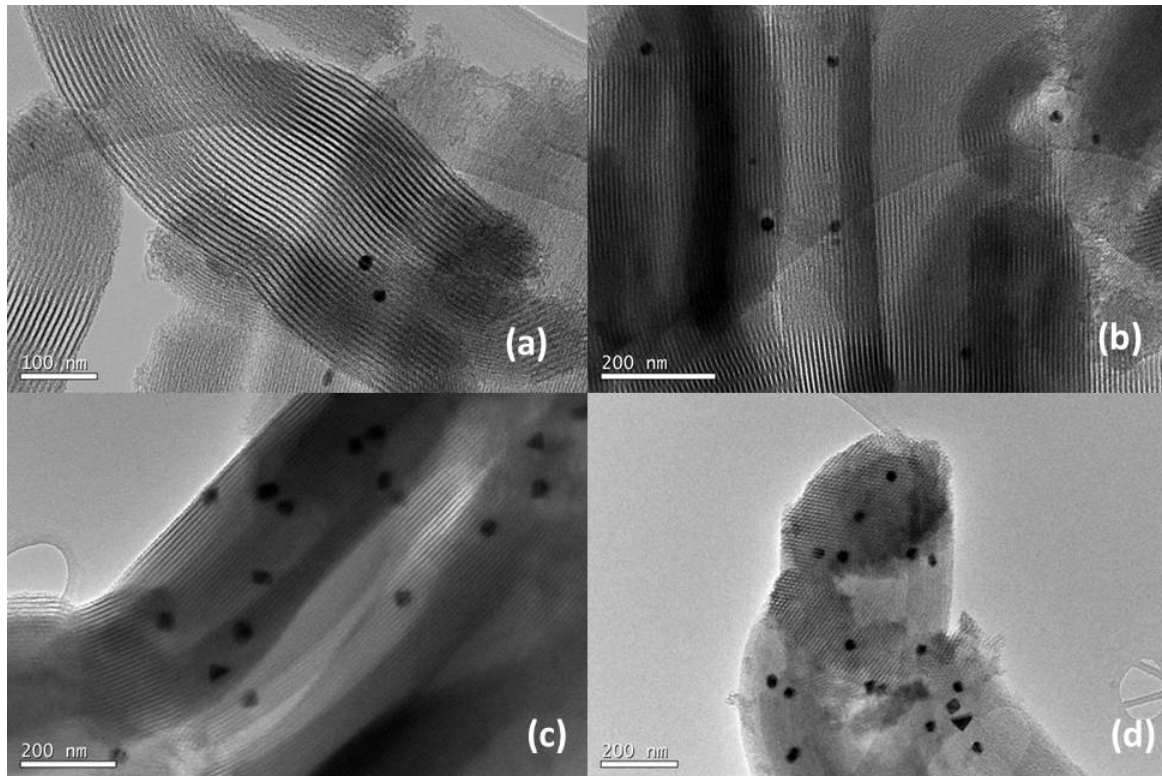
llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión utilizando Ni(cp)<sub>2</sub> como precursor a 333,2 K y presiones entre 9,5 y 11,0 MPa para la etapa de disolución del precursor e impregnación sobre el soporte y temperaturas de reducción de 473,2 y 523,2 K. En el reactor se introdujeron cantidades de precursor entre 30 y 50 mg y cantidades de soporte SiO<sub>2</sub> - SBA-15 entre 50 y 150 mg (experimentos Ni-6 a Ni-9 de la tabla 7.1). Tras la termostatación del reactor a 333,2 K, se añadieron distintas cantidades de H<sub>2</sub> (entre 0,025 y 0,049 moles) a través de una celda auxiliar de acero inoxidable de 30 mL antes de proceder al llenado del reactor con CO<sub>2</sub> a la presión fijada. Para la reducción completa del precursor Ni(cp)<sub>2</sub> se requieren 6 moles de H<sub>2</sub>, por lo que en todos los casos las cantidades de H<sub>2</sub> empleadas corresponden con un exceso notable (entre 30 y 50 veces esa cantidad) con respecto a la cantidad de precursor empleado en estos experimentos. Por último se aumentó la temperatura hasta 473,2 o 523,2 K en la etapa de reducción y se mantuvo en estas condiciones entre 1 y 2 horas. Finalmente el sistema se despresurizó a través de una válvula de aguja en un periodo de 1 hora.

En la figura 7.9 se presentan los difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva de Ni(cp)<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub> - SBA-15 utilizando H<sub>2</sub> como agente reductor, empleando 0,025 moles de H<sub>2</sub> (lo que supone un exceso de 30 veces con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para reducir todo el precursor utilizado) y temperaturas de reducción de 473,2 y 523,2 K (muestras Ni-6 y Ni-7 de la tabla 7.1). En la gráfica se han señalado las reflexiones presentes a valores de  $2\theta$  de 44,5, 51,8 y 76,4° correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200) y (220) de Ni metálico de simetría cúbica (PDF 040850). También se observa una banda ancha aproximadamente a 22° que corresponde con la estructura amorfa del soporte de sílice. El valor medio de las partículas presentes en la muestra reducida a 473,2 K estimado a partir de la ecuación de Scherrer es de 25 nm. Es destacable señalar como la intensidad de los picos de la muestra reducida a más baja temperatura (figura 7.9.a) es mucho mayor que la de los picos de la muestra obtenida a mayor temperatura.



**Figura 7.9.** Difractograma de las muestras obtenidas por deposición reactiva de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  sobre  $\text{SiO}_2$  SBA-15 empleando 0,025 moles de  $\text{H}_2$  a 333,2 K y 10,0 MPa llevando a cabo la reducción a 473,2 K (a) y a 523,2 K (b).-

En la figura 7.10 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las muestras obtenidas por impregnación reactiva de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  sobre  $\text{SiO}_2$  – SBA-15 utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor utilizando 0,025 moles de  $\text{H}_2$  y temperaturas de reducción de 473,2 K (figuras 7.10.a y b) y 523,2 K (figuras 7.10.c y d). Las muestras presentan nanopartículas de tamaño alrededor de 20-30 nm, llegando incluso a tamaños de 50 nm para la muestra reducida a más alta temperatura. Debido a este gran tamaño, mucho mayor que el tamaño de los canales del soporte, podemos afirmar que la deposición tiene lugar preferentemente en la superficie externa del material. Este tamaño observado en las partículas está de acuerdo con el valor estimado a partir de la ecuación de Scherrer. La distribución de estas partículas por el soporte no es muy homogénea, presentando ambas muestras muchas zonas vacías. El análisis por EDX de estas muestras revela zonas con contenido de Ni de entre un 1,1 hasta un 13 % en mol. Las zonas con menor contenido de Ni posiblemente sean debidas a la presencia de pequeñas nanopartículas en el interior de los canales en zonas que aparentemente parecen vacías. Por el contrario, las zonas de mayor contenido corresponden con la presencia de estas grandes partículas en la superficie externa del soporte. Este contenido es muy similar a la carga máxima de Ni esperada considerando las cantidades de precursor y soporte empleados en estos experimentos, por lo que la incorporación de metal mediante esta metodología no es completa en todas las zonas. Sin embargo, la morfología de las partículas depositadas difiere bastante con lo esperado a la vista de los resultados obtenidos en el capítulo anterior para los materiales de Ru/ $\text{SiO}_2$  mediante esta metodología. Esto sugiere que la cantidad de  $\text{H}_2$  empleado y la temperatura de reducción juegan un papel muy importante en la morfología de las partículas que se pueden obtener en el interior del soporte.



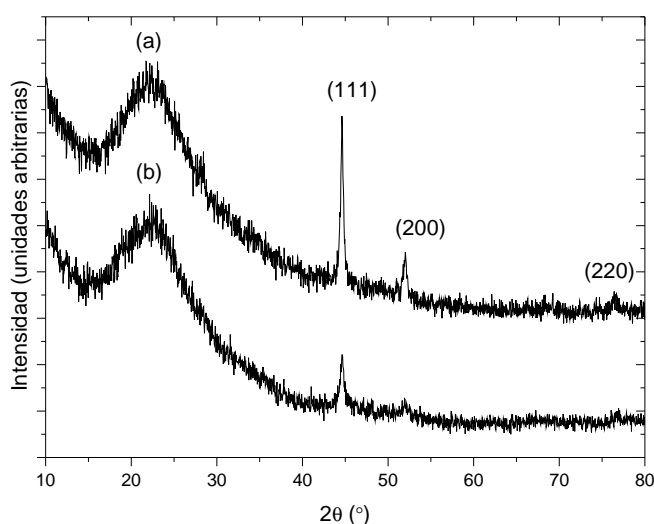
**Figura 7.10.** Imágenes TEM de las muestras obtenidas por deposición reactiva de  $Ni(cp)_2$  sobre  $SiO_2$  - SBA-15 empleando 0,025 moles de  $H_2$  a 333,2 K y 10,0 MPa llevando a cabo la reducción a 473,2 K (a-y-b) y a 523,2 K (c-y-d).-

En la bibliografía encontramos diversos trabajos en los que se ha estudiado la cinética del proceso de reducción con  $H_2$  para otros precursores organometálicos distintos a  $Ni(cp)_2$ .<sup>27, 28</sup> En ellos se demuestra que en muchos casos y para determinadas concentraciones de  $H_2$ , los órdenes de reacción respecto este reductor son distintos de cero. Es decir, la concentración de  $H_2$  influye de forma más o menos marcada en la cinética del proceso de reducción y en el crecimiento de las nanopartículas. Si tal fuera nuestro caso, deberíamos observar diferencias significativas en la morfología de nuestras partículas al variar la concentración de  $H_2$  y la temperatura de reducción.

Por ello para los siguientes experimentos realizados se decidió añadir un exceso todavía mayor de  $H_2$  respecto al estequiométrico (unas 50 veces mayor) con el fin de estudiar la relación entre la concentración de  $H_2$  y la morfología y tamaño de las partículas depositadas en el soporte.

En la figura 7.11 se presenta el análisis por difracción de Rayos X de las muestras obtenidas por impregnación reactiva de  $Ni(cp)_2$  sobre  $SiO_2$  - SBA-15 utilizando  $H_2$  como agente reductor (0,049 moles de  $H_2$ ) y temperaturas de reducción de 473,2 y 523,2 K. Las reflexiones que aparecen en los difractogramas a valores de  $2\theta$  de 44,5,

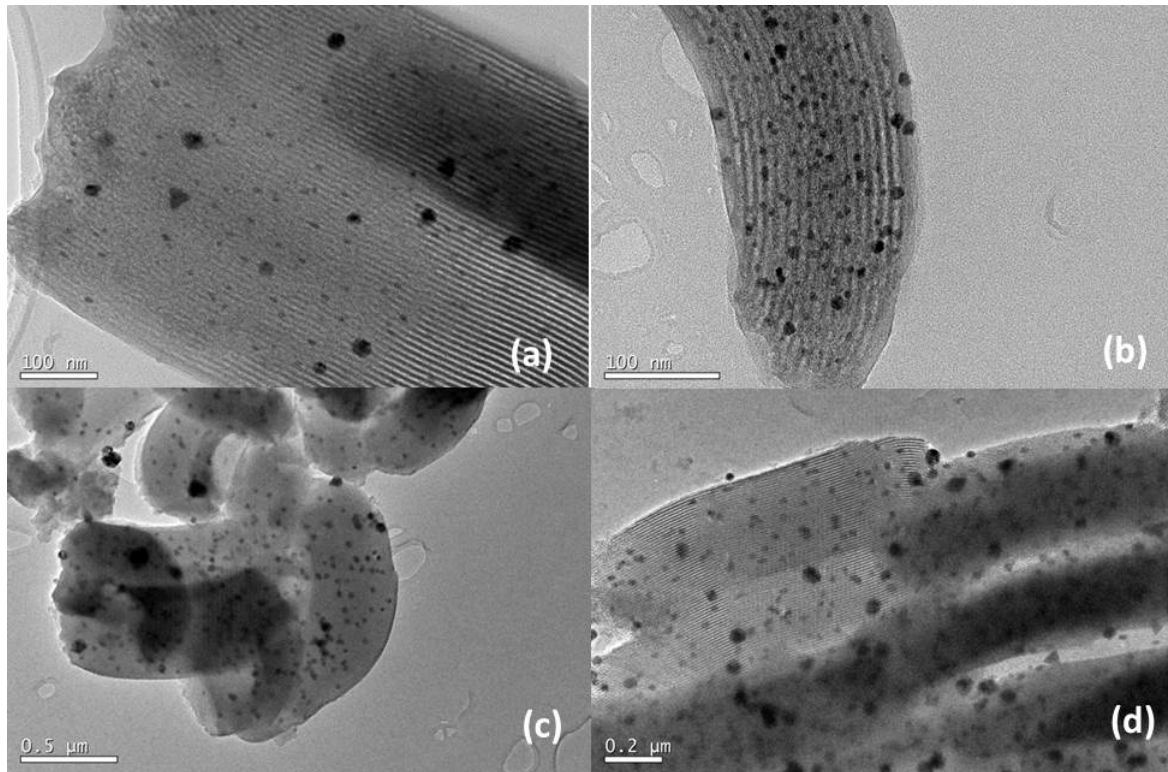
51,8 y 76,4° se han asignado a los planos (111), (200) y (220) de la forma cúbica del Ni (PDF 040850). En todos los casos se observa una banda ancha correspondiente a la sílice amorfa en torno a 22°. La estimación del tamaño de las partículas cristalinas para estas muestras utilizando la ecuación de Scherrer en el pico más intenso se encuentra entre los 20 y 25 nm, valores muy similares a los obtenidos para las muestras reducidas con menor cantidad de agente reductor. A la vista de estos resultados se intuye que los materiales van a ser muy similares a los anteriores.



**Figura 7.11.** Difractograma de las muestras obtenidas por deposición reactiva de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  sobre  $\text{SiO}_2$  SBA-15 empleando 0,049 moles de  $\text{H}_2$  a 333,2 K y 10,0 MPa llevando a cabo la reducción a 473,2 K (a) y a 523,2 K (b).

En la figura 7.12 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las muestras obtenidas por impregnación reactiva de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  sobre  $\text{SiO}_2$  – SBA-15 utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor (0,049 moles de  $\text{H}_2$ ) y temperaturas de reducción de 473,2 K (figuras 7.12.a y b) y 523,2 K (figuras 7.12.c y d). Como se puede observar hay una gran cantidad de partículas de tamaño grande, sobre todo en la muestra reducida a menor temperatura (aproximadamente entre 20 y 30 nm), partículas que, del mismo modo que en las muestras anteriores, han crecido en la superficie externa del soporte. La muestra reducida a mayor temperatura, por el contrario, presenta partículas grandes de menor tamaño, incluso de hasta 10 nm. El tamaño estimado por Scherrer se ajusta bastante bien a lo observado en estas muestras, dado que anchura de los picos en el difractograma es debida mayoritariamente a la presencia de estas partículas grandes. Sin embargo, es destacable el hecho de que aparezcan muchas partículas de menor tamaño en el interior de los canales. La distribución de las partículas más pequeñas en el interior de los canales es bastante homogénea, pese a la presencia de otras partículas más grandes en el exterior de los mismos.

Estos resultados parecen confirmar la dependencia del proceso de reducción de este



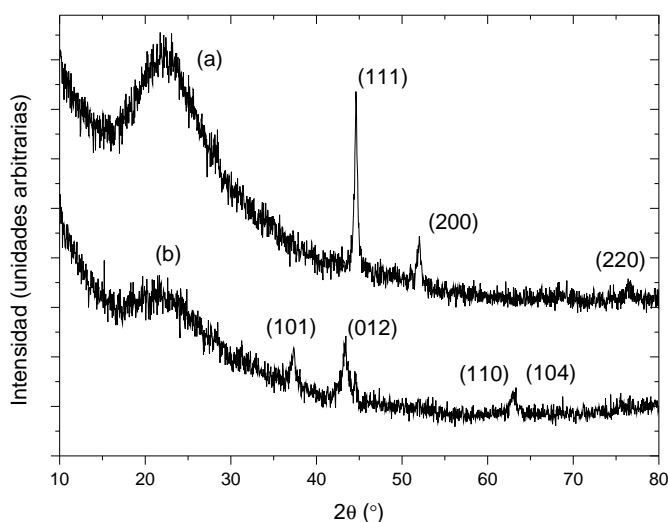
**Figura 7.12.** Imágenes TEM de las muestras obtenidas por deposición reactiva de  $Ni(cp)_2$  sobre  $SiO_2$  SBA-15 empleando 0,049 moles de  $H_2$  a 333,2 K y 10,0 MPa llevando a cabo la reducción a 473,2 K (a y b) y a 523,2 K (c y d).

precursor con la concentración de  $H_2$  y con la temperatura. Si consideramos que la cinética del proceso aumenta con la concentración de  $H_2$ , se favorecen los procesos de nucleación de partículas en el interior del soporte frente al crecimiento cristalino de las mismas. De modo que, para una mayor concentración de  $H_2$  y mayor temperatura de reducción, parece que prima el crecimiento de pequeñas partículas en el interior de los canales, mientras que las partículas más grande apenas alcanzan los tamaños que observamos para la temperatura de reducción menor.

Con el fin de estudiar los posibles cambios en la composición de las nanopartículas y en su distribución por el soporte se seleccionó la muestra obtenida empleando una mayor concentración de  $H_2$  y reducida a 473,2 K (muestra Ni-8). Esta muestra fue sometida a un tratamiento en un horno a presión atmosférica a 673,2 K durante 5 horas.

El difractograma de esta muestra se presenta en la figura 7.13 junto con el correspondiente difractograma de la muestra antes del tratamiento de calcinación. A la hora de asignar las reflexiones se observan picos anchos a valores de  $2\theta$  de 37,2, 43,2, 62,8 y 62,9° que corresponden con los planos (101), (012), (110) y (104) de la forma romboédrica de NiO (PDF 441159). Estos picos de NiO son bastante más anchos que los

obtenidos para el Ni en la muestra sin calcinar. Adicionalmente, se aprecia la reflexión (111) a  $44,5^\circ$  de Ni metálico, aunque con mucha menor intensidad que en la muestra sin calcinar. La estimación mediante la ecuación de Scherrer de los tamaños de los cristales presentes en la muestra nos indica la presencia de partículas de NiO de alrededor de 15 nm.

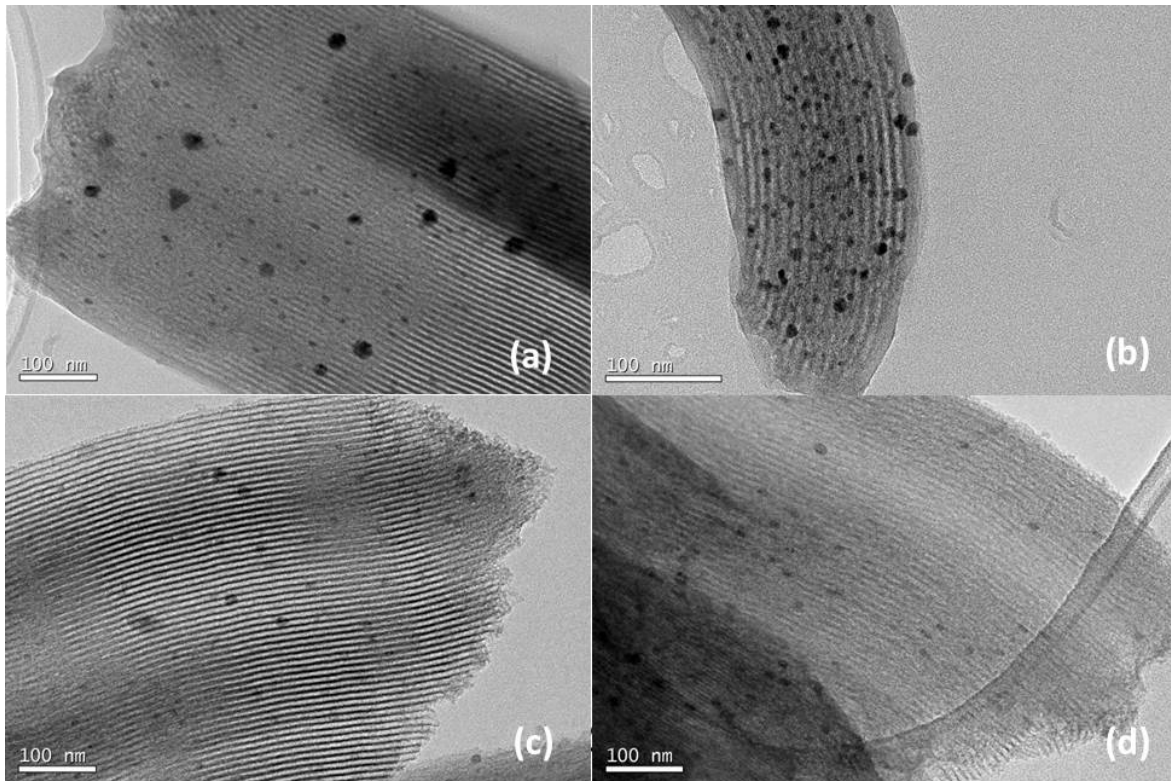


**Figura 7.13.** Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  sobre  $\text{SiO}_2$  SBA-15 empleando 0,049 moles de  $\text{H}_2$  a 333,2 K y 10,0 MPa llevando a cabo la reducción a 473,2 K (a) y tras el tratamiento en aire a 673,2 K durante 5 horas (b).—

Las imágenes TEM de esta muestra tratada en aire a 673,2 K durante 5 horas se muestran en la figura 7.14, junto con imágenes de la misma muestra antes del tratamiento. En comparación con la muestra antes del tratamiento (figuras 7.14.a y b) se observa una disminución del número de partículas grandes en la superficie externa. Además, se encontraron fuera del propio soporte grandes partículas de varias micras de tamaño, identificadas por EDX como NiO. Estos resultados sugieren que el tratamiento térmico puede estar produciendo la agregación de las partículas en la superficie externa del soporte, en otras más grandes, así como su oxidación a NiO. Sin embargo, la aparición de máximos de difracción tanto de Ni como de NiO estaría indicando que esta oxidación no está siendo completa, al no ser suficiente el tiempo de tratamiento o la temperatura del mismo.

De acuerdo con esto, cuando la reacción se lleva a cabo con un gran exceso de  $\text{H}_2$  a alta temperatura se favorece la deposición de nanocristales en el interior de los mesoporos del soporte de sílice SBA-15.

Se han estudiado las propiedades texturales de la muestra Ni-8 y la obtenida tras el tratamiento en aire a alta temperatura. Las isothermas de adsorción-desorción a 77 K y las distribuciones de tamaño de poro para estas muestras junto con las del soporte



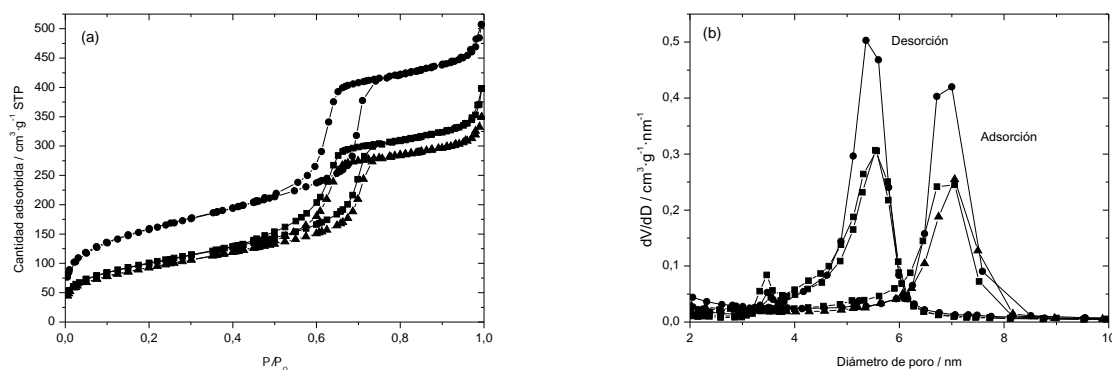
**Figura 7.14.** Imágenes-TEM-de-la-muestra-obtenida-por-deposición-reactiva-de- $Ni(cp)_2$  sobre- $SiO_2$  SBA-15-empleando-0,049-moles-de- $H_2$  a-333,2-K-y-10,0-MPa-llevando-a-cabo-la-reducción-a-473,2-K-(a-y-b)-y-tras-el-tratamiento-en-aire-a-673,2-K-durante-5-horas-(c-y-d).-

vacío se presentan en la figura 7.15.

La superficie BET de ambas muestras estudiadas se reduce con respecto a la del soporte vacío desde los  $564 \text{ m}^2/\text{g}$  hasta los  $361 \text{ m}^2/\text{g}$  cuando se lleva a cabo la deposición reactiva con  $H_2$  como agente reductor y hasta los  $335 \text{ m}^2/\text{g}$  tras el tratamiento térmico al aire a alta temperatura. Sin embargo, el tamaño de poro del soporte vacío apenas se ve modificado por la presencia de las nanopartículas depositadas.

#### 7.2.4. Deposición reactiva de Ni sobre $SiO_2$ – SBA-15 con etanol como agente reductor

Los experimentos de deposición reactiva de nanopartículas de Ni sobre  $SiO_2$  – SBA-15 empleando etanol como agente reductor se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión empleando dos precursores organometálicos diferentes,  $Ni(hfac)_2 \cdot 2H_2O$  y  $Ni(cp)_2$ , y dos precursores inorgánicos,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ .

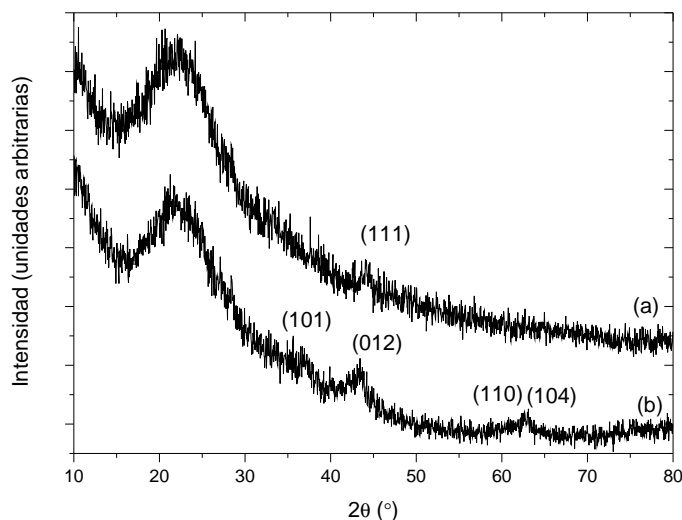


**Figura 7.15.** Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $77\text{ K}$  (a) y distribución de tamaño de poro (b) del soporte de sílice mesoporosa tipo SBA-15 (●), de la muestra obtenida por deposición reactiva de  $Ni(cp)_2$  sobre este soporte con  $H_2$  como agente reductor (Ni-8) a  $333,2\text{ K}$  y  $11,0\text{ MPa}$  durante 3 horas y posterior reducción a  $473,2\text{ K}$  (■) y del tratamiento térmico en aire de esta muestra a  $673,2\text{ K}$  (▲).—

Los experimentos de deposición reactiva utilizando etanol como agente reductor y  $Ni(hfac)_2 \cdot 2H_2O$  como precursor se llevaron a cabo a  $353,2\text{ K}$  y  $13,5\text{ MPa}$  y contenidos variables de etanol (10, 15 y 20 % en mol) y temperaturas de reducción de  $473,2$  y  $523,2\text{ K}$  (experimentos correspondientes a la muestra Ni-10 de la tabla 7.1).  $Ni(hfac)_2 \cdot 2H_2O$  es un compuesto organometálico muy poco soluble en  $scCO_2$  pero cuya solubilidad puede aumentarse hasta en dos órdenes de magnitud añadiendo pequeñas cantidades de etanol (entre el 2 y 6,5 % en mol).<sup>25</sup> En el reactor se introdujeron 150 mg de soporte  $SiO_2 - SBA-15$ , unos 75 mg de precursor y una cantidad de etanol que puede ser 3,8 mL (para el 10 % en mol), 6,2 mL (para el 15 % en mol) o 9,3 mL (para el 20 % en mol).

Ninguno de los experimentos de deposición reactiva con etanol como agente reductor realizados utilizando  $Ni(hfac)_2 \cdot 2H_2O$  como precursor sobre  $SiO_2 - SBA-15$  se llevó a cabo con éxito. Al finalizar los experimentos y despresurizar el sistema, el soporte se recuperaba sin cambio de color apreciable. Como el soporte de  $SiO_2 - SBA-15$  es muy hidrofílico, es razonable pensar que la afinidad del etanol por el mismo es mucho mayor que la del propio precursor, por lo que la adsorción de éste sobre el soporte no se produce.

Los experimentos de deposición reactiva utilizando etanol como agente reductor empleando  $Ni(cp)_2$  como precursor se llevaron a cabo a  $333,2\text{ K}$  y  $9,0\text{ MPa}$  para la etapa de disolución. Se utilizaron cargas iniciales de 100 mg de soporte  $SiO_2 - SBA-15$  y unos 55 mg de precursor. En este caso, debido a la elevada solubilidad en  $scCO_2$  de este precursor, la cantidad de etanol (en torno a los 4 % en mol) se introdujo en el reactor tras la etapa de impregnación utilizando una válvula de seis vías (VALCO, Inc.) y añadiendo  $CO_2$  al sistema hasta una presión final de  $11,0\text{ MPa}$ . Tras añadir el



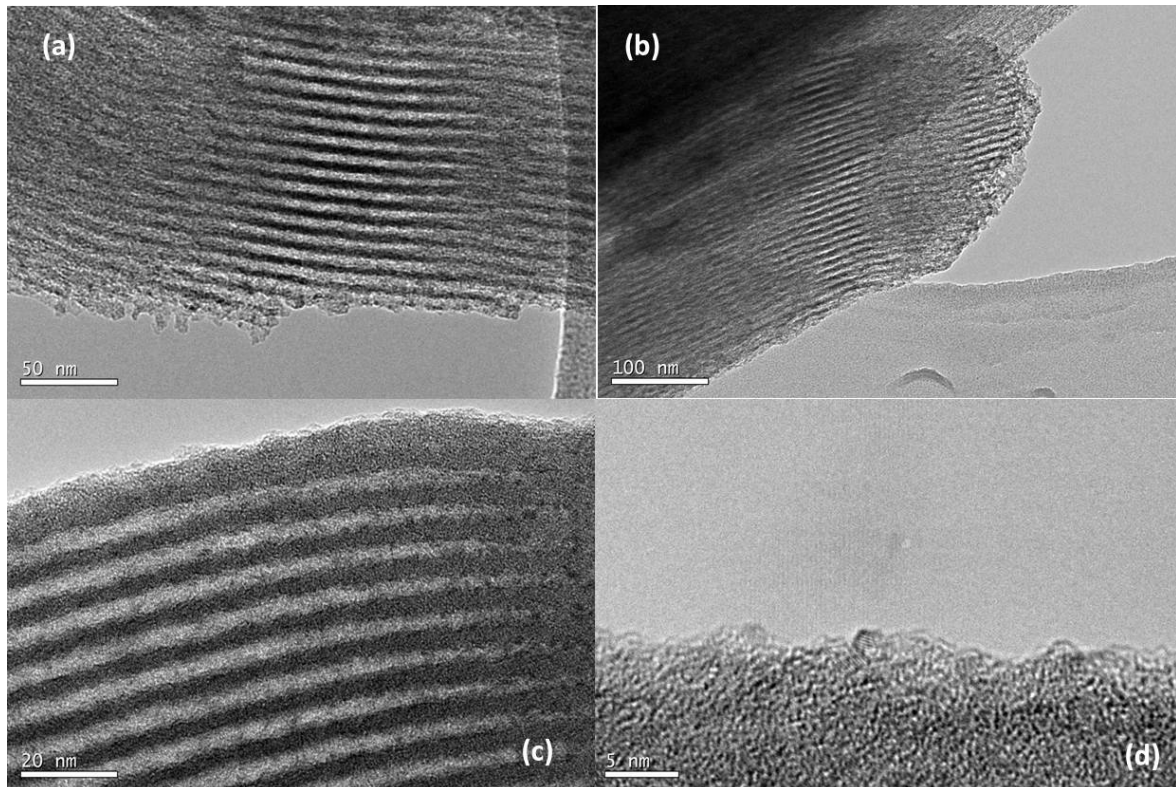
**Figura 7.16.** Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva de  $Ni(cp)_2$  sobre  $SiO_2$  SBA-15 con etanol como agente reductor a 333,2 K y 10,0 MPa y posterior reducción a 473,2 K (a) y tratamiento térmico en aire a 673,2 K de esta misma muestra (b). Para la primera gráfica las reflexiones corresponden con Ni metálico de simetría cúbica (PDF-040580) mientras que en la segunda las reflexiones corresponden a NiO de simetría romboédrica (PDF-441159).

etanol, se subió la temperatura del reactor hasta 473,2 K para provocar la reducción del precursor.

En la figura 7.16.a se presenta el análisis de difracción de Rayos X para la muestra obtenida por deposición reactiva sobre  $SiO_2$  – SBA-15 utilizando etanol como agente reductor y empleando  $Ni(cp)_2$  como precursor. Se observa un pico ancho pero poco intenso a  $44,5^\circ$  que se puede asignar a la presencia de Ni metálico. Se espera de este hecho que las nanopartículas sean muy pequeñas.

Esta muestra se observó mediante microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes obtenidas se recogen en las figuras 7.17.a y b. Aunque en las imágenes no se aprecia claramente la presencia de nanopartículas, se determinaron cantidades entre 3 y 6 % en mol de Ni por EDX, mostrando algunas zonas elevadas cantidades de carbono, seguramente debido a la descomposición incompleta del precursor en las condiciones a las que se llevó a cabo la reducción del mismo.

Es por ello que se decidió someter a esta muestra a un tratamiento térmico en aire a presión atmosférica a 673,2 K durante 5 horas. El difractograma obtenido para la muestra calcinada se muestra en la figura 7.16.b. El patrón de difracción presente corresponde con reflexiones propias de NiO (PDF card 441159) cuyo planos (101), (012), (110) y (104) aparecen a ángulos de  $37,2$ ,  $43,2$ ,  $62,8$  y  $62,9^\circ$ . Estos nuevos picos siguen siendo débiles y estrechos, pero son más intensos que los obtenidos antes de la calcinación, lo que apoyaría la descomposición parcial de  $Ni(cp)_2$  en  $CO_2$ /etanol a



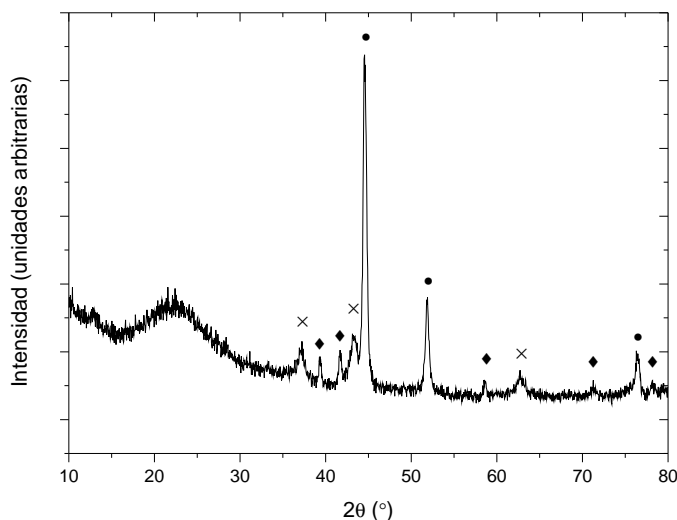
**Figura 7.17.** Imágenes-TEM-de-la-muestra-obtenida-por-deposición-reactiva-de-Ni(cp)<sub>2</sub> sobre-SiO<sub>2</sub> SBA-15-con-etanol-como-agente-reductor-a-333,2-K-y-10,0-MPa-y-posterior-reducción-a-473,2-K-(a-y-b)-y-posterior-tratamiento-térmico-en-aire-a-673,2-K-de-esta-misma-muestra-(c-y-d).-

473,2 K.

En las figuras 7.17.c y d se recogen imágenes TEM de la muestra tratada en aire a 473,2 K. Se pueden observar nanopartículas de Ni muy pequeñas, alrededor de 1-2 nm. De este hecho podemos concluir que la descomposición de Ni(cp)<sub>2</sub> en mezclas CO<sub>2</sub>/etanol necesita temperaturas mayores de 473,2 K.

Adicionalmente, se llevaron a cabo experimentos de deposición reactiva de Ni sobre soportes de SiO<sub>2</sub> - SBA-15 empleando etanol como agente reductor y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O como precursores inorgánicos. Para ambos precursores se emplearon cantidades elevadas de precursor, alrededor de los 550 mg, disueltos en unos 9 mL de etanol, de modo que el contenido en alcohol con respecto al CO<sub>2</sub> fuera de un 10 % en peso. Estos experimentos se llevaron a cabo a 308,2 K y 9,0 MPa durante 2 horas en una primera etapa de disolución, mientras que la etapa de reducción del precursor se llevó a cabo subiendo la temperatura del reactor hasta los 523,2 K.

En la figura 7.18 se presenta el análisis por difracción de Rayos X de la muestra obtenida por deposición reactiva de Ni empleando etanol como agente reductor y

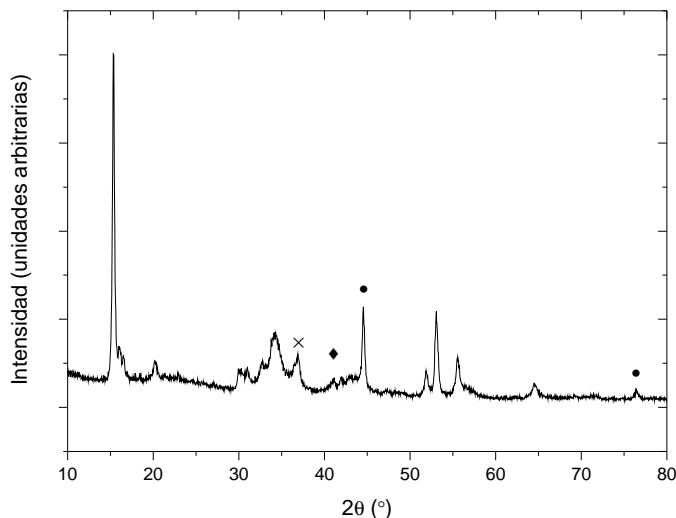


**Figura 7.18.** Diffractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva con  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/EtOH$  sobre  $SiO_2$  SBA-15. Se han señalado sobre la gráfica las reflexiones correspondientes a Ni metálico de simetría cúbica (●) (PDF-040580), Ni metálico de simetría hexagonal (♦) (PDF-451027) y NiO de simetría romboédrica (×) (PDF-441159).

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  como precursor. En el difractograma se observa la característica banda de la sílice amorfa a  $22^\circ$  y una serie de picos que corresponden con reflexiones de Ni metálico de simetrías cúbica y hexagonal y de NiO. Concretamente encontramos con reflexiones a  $44,5$ ,  $51,8$  y  $76,4^\circ$  debidas a los planos (111), (200) y (220) de Ni de simetría cúbica (PDF card 040850) y reflexiones a  $39,1$ ,  $41,5$ ,  $44,5$ ,  $58,4$ ,  $70,9$  y  $78,0^\circ$  de los planos (010), (002), (011), (012), (110) y (103) de Ni de simetría hexagonal (PDF card 451027). Además aparecen reflexiones en ángulos de  $37,2$ ,  $43,2$ ,  $62,8$  y  $62,9^\circ$  propias de los planos (101), (012), (110) y (104) de NiO con simetría romboédrica (PDF card 441159).

En la figura 7.19 se presenta el análisis por difracción de Rayos X de la muestra obtenida por deposición reactiva de Ni empleando etanol como agente reductor y  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  como precursor. En el difractograma se observa la característica banda de la sílice amorfa a  $22^\circ$  y una serie de picos que corresponden con reflexiones de Ni metálico de simetría cúbica y de NiO. Encontramos reflexiones a  $44,5$ ,  $51,8$  y  $76,4^\circ$  debidas a los planos (111), (200) y (220) de Ni de simetría cúbica (PDF card 040850) y reflexiones a  $37,2$ ,  $43,2$ ,  $62,8$  y  $62,9^\circ$  propias de los planos (101), (012), (110) y (104) de NiO con simetría romboédrica (PDF card 441159). El resto de las reflexiones que aparecen podemos considerar que corresponden con precursor sin descomponer.

En la figura 7.20 se presentan las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de las dos muestras obtenidas por deposición reactiva de Ni empleando etanol como agente reductor y  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  como precursores, respectivamente.



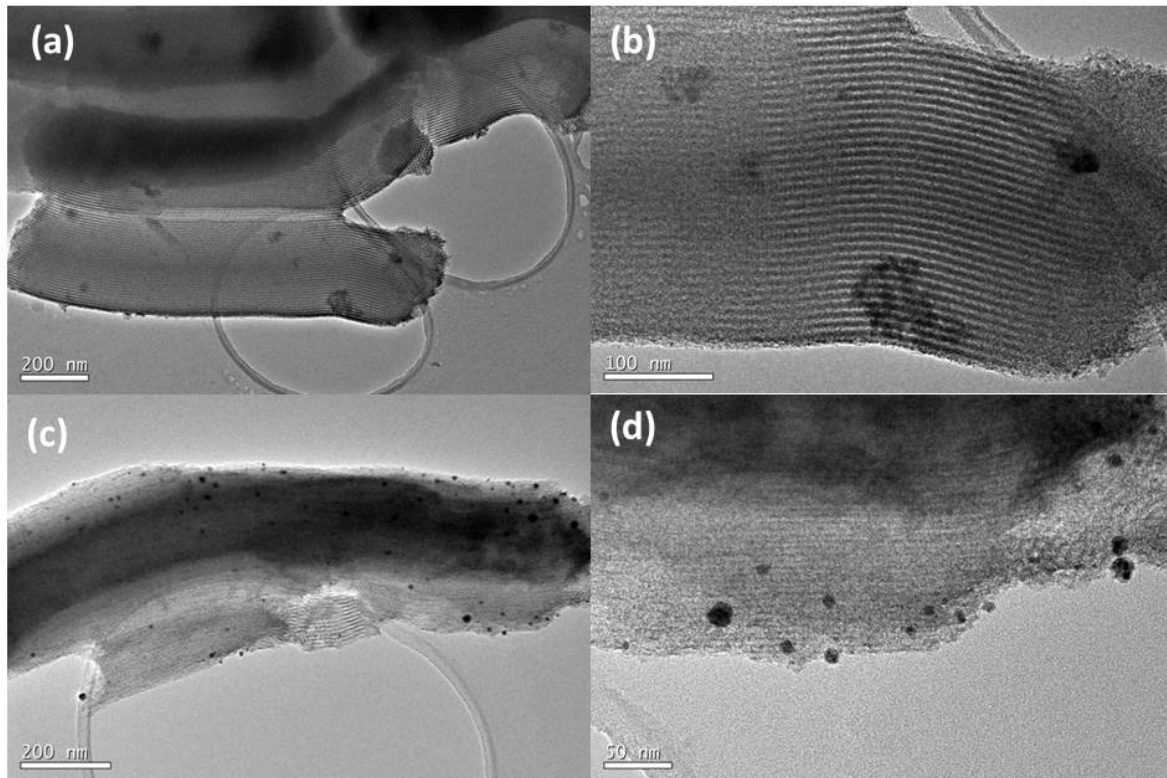
**Figura 7.19.** Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva con  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  sobre  $\text{SiO}_2$  SBA-15. Sobre la gráfica se han señalado las reflexiones correspondientes a Ni metálico de simetría cúbica (●) (PDF-040580), Ni metálico de simetría hexagonal (◆) (PDF-451027) y NiO de simetría romboédrica (×) (PDF-441159).-

En ambos casos se observan partículas muy grandes, de alrededor de 200 nm, lo que justificaría la intensidad de los picos en el difractograma. Sin embargo estas partículas de tamaño tan elevado se han aglomerado fuera del soporte, incluso fuera de la superficie externa del mismo. En el caso concreto de la muestra obtenida empleando  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursor sí observamos algunas zonas del soporte en el que se han depositado partículas de mucho menor tamaño, algunas de las cuales han llegado a crecer dentro de los canales del soporte, pero la mayor parte del soporte está vacío. Se requieren más experimentos para confirmar que es posible depositar nanopartículas de Ni en estas condiciones en el interior de los mesoporos del soporte utilizando sales inorgánicas.

### 7.3. Síntesis de nanopartículas de Ni sobre xerogels de carbón

El siguiente soporte empleado para la deposición de nanopartículas de Ni fue un xerogel de carbono mesoporoso. Los experimentos de deposición de Ni sobre xerogels de carbón se llevaron a cabo mediante deposición reactiva utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor y deposición reactiva utilizando etanol como agente reductor, con diversos precursores para cada una de las metodologías.

En la tabla 7.2 se recogen los datos más relevantes de las muestras obtenidas a partir de las metodologías descritas anteriormente y que se exponen a continuación.



**Figura 7.20.** Imágenes TEM de las muestras obtenidas por deposición reactiva con  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/EtOH$  (a-y-b) y  $NiCl_2 \cdot 6H_2O/EtOH$  (c-y-d) sobre  $SiO_2$  SBA-15

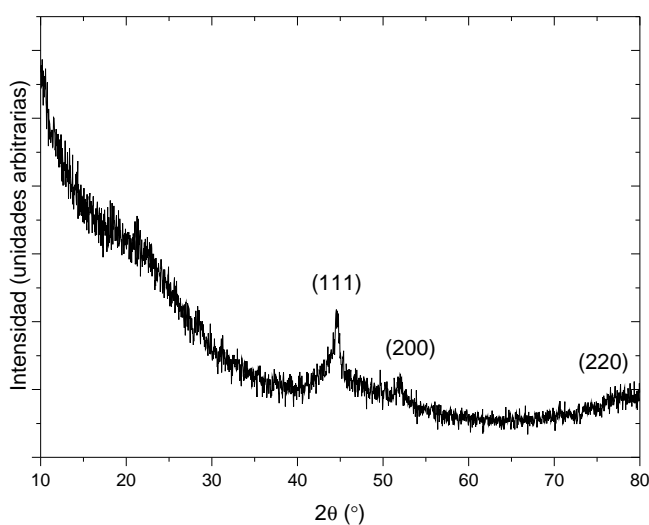
En la tabla se detallan las condiciones experimentales para las etapas de impregnación y reducción para cada metodología y precursor empleado, la cantidad de etanol utilizado como cosolvente o agente reductor cuando corresponda, las cargas máximas teóricas esperadas y el contenido de Ni en la muestra obtenido por EDX.

### 7.3.1. Deposición reactiva de Ni sobre xerogeles de carbón con $H_2$ como agente reductor

Los experimentos de deposición reactiva de nanopartículas de Ni sobre xerogeles de carbono se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión y alta temperatura de 100 mL empleando  $Ni(cp)_2$  como precursor a 333,2 K y 11,0 MPa durante la etapa de impregnación, y subiendo la temperatura del reactor hasta los 473,2 K para llevar a cabo la reducción del precursor una vez se ha añadido una cierta cantidad de  $H_2$  a través de una celda auxiliar de 30 mL de acero inoxidable. Se introdujeron de este modo unos 4,0 MPa de  $H_2$ , aproximadamente 0,049 moles, lo que supone un exceso de casi 100 veces con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para reducir todo el precursor empleado.

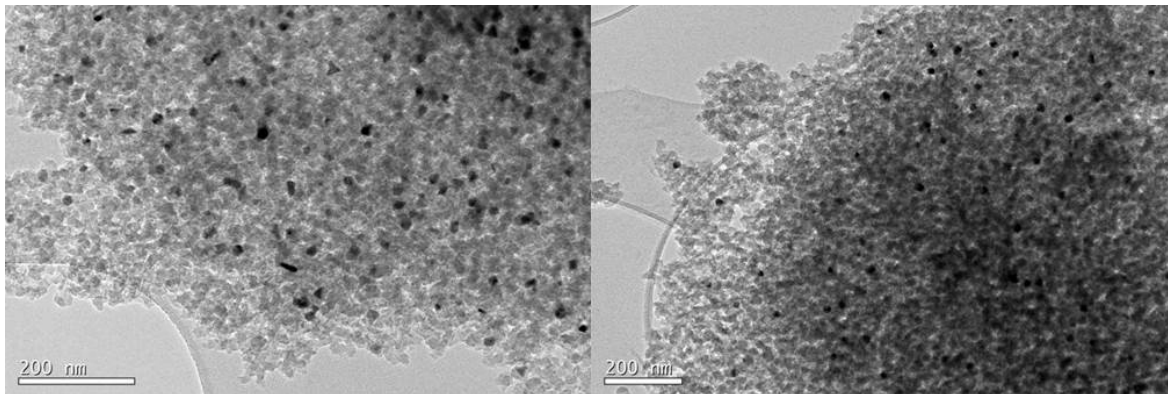
**Tabla 7.2.** Experimentos de deposición de nanopartículas de Ni sobre xerogeles de carbón empleando  $\text{scCO}_2$ 

Muestra	Metodología	Precursor	Ni:SiO <sub>2</sub>	Impregnación			Reducción		Reductor	Carga máxima Ni (% en mol)
				T / K	P / MPa	t / h	T / K	t / h		
Ni-14	Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Ni(cp) <sub>2</sub>	0,02	333,2	11,0	1	473,2	1	H <sub>2</sub> 4,0 MPa	2,4
Ni-15	Deposición reactiva EtOH/CO <sub>2</sub>	Ni(hfac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,065	353,2	13,5	2	473,2	2	EtOH 10%	1,3
Ni-16			0,064	353,2	13,5	2	423,2	2	EtOH 10%	1,3
Ni-17			0,062	353,2	13,5	2	473,2	2	EtOH 10%	1,2
Ni-17		Ni(acac) <sub>2</sub>	0,115	353,2	13,5	1	473,2	2	EtOH 10%	2,2
Ni-18			0,116	353,2	13,5	2	423,2	2	EtOH 15%	2,3
Ni-19			0,114	353,2	13,5	2	473,2	2	EtOH 20%	2,2

**Figura 7.21.** Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva de Ni(cp)<sub>2</sub> sobre xerogeles de carbón con H<sub>2</sub> como agente reductor a 333,2 K y 10,0 MPa y posterior reducción a 473,2 K. Las reflexiones que se señalan corresponden con Ni metálico de simetría cúbica (PDF-040580).

En la figura 7.21 se presenta el difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva de Ni(cp)<sub>2</sub> sobre xerogeles de carbón utilizando H<sub>2</sub> como agente reductor. Se han identificado reflexiones a valores de  $2\theta$  de 44,5, 51,8 y 76,4° correspondientes a los planos (111), (200) y (220) de la fase cúbica de Ni metálico (PDF card 040580). Por otro lado, se ha llevado a cabo el análisis de la anchura de los picos mediante la ecuación de Scherrer para estimar el tamaño promedio de las nanopartículas presentes en la muestra. Este tamaño calculado fue de 14 nm, en el límite inferior del rango de tamaños de mesoporo del soporte (14-22 nm), lo que sugiere que este tamaño del poro limita en cierta medida el crecimiento de los cristales.

En la figura 7.22 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión para la muestra obtenida por deposición reactiva de Ni(cp)<sub>2</sub> sobre xerogeles de carbón utilizando H<sub>2</sub> como agente reductor. Se puede observar en las imágenes nanopartículas



**Figura 7.22.** Imágenes-TEM-de-la-muestra-obtenidas-por-deposición-reactiva-de- $Ni(cp)_2$  sobre-xerogel-de-carbón-con- $H_2$  como-agente-reductor-a-333,2-K-y-10,0-MPa.-

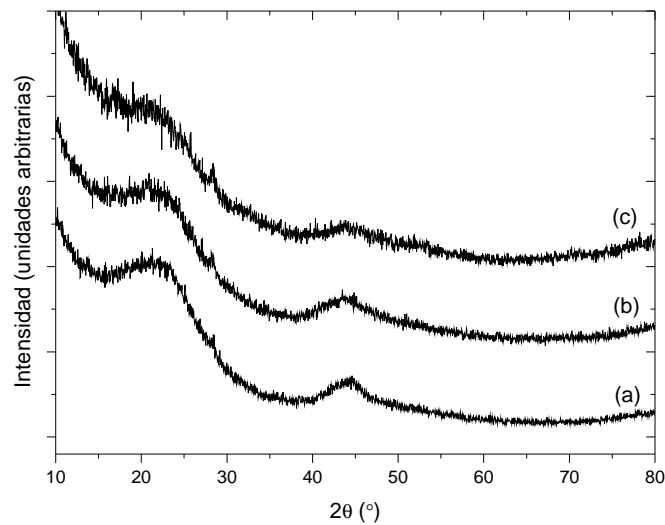
de Ni uniformemente distribuidas en el interior del soporte, con tamaños comprendidos entre los 10 y los 25 nm. Estos tamaños de partículas que encontramos en la muestra se ajustan bastante bien a la estimación que proporciona la ecuación de Scherrer y a los tamaños del mesoporo.

Se ha probado esta misma metodología de deposición reactiva con  $H_2$  como agente reductor para los precursores organometálicos  $Ni(hfac)_2 \cdot 2H_2O$  y  $Ni(acac)_2$  sobre xerogel de carbón mesoporoso. En este caso no se ha conseguido depositar nanopartículas de Ni en estas condiciones.

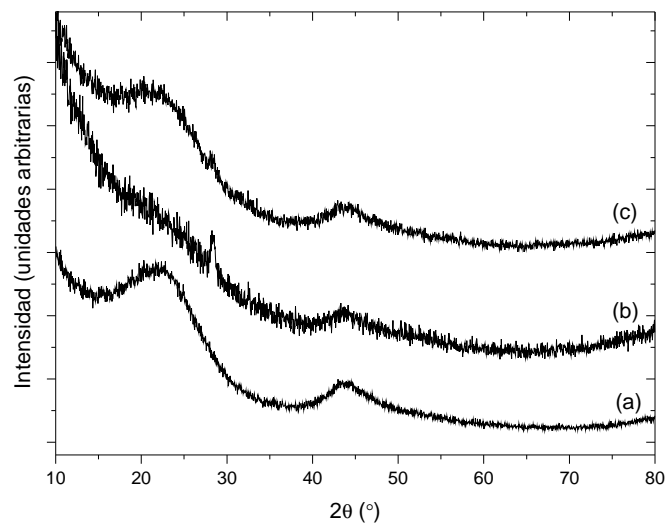
### 7.3.2. Deposición reactiva de Ni sobre xerogel de carbón utilizando etanol como agente reductor

Los experimentos de deposición reactiva de nanopartículas de Ni sobre xerogel de carbón empleando  $Ni(hfac)_2 \cdot 2H_2O$  y  $Ni(acac)_2$  como precursores metálicos y utilizando etanol como modificador y agente reductor se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión a 353,2 K y 13,5 MPa para la etapa de impregnación, y temperaturas de reducción del precursor de 423,2 y 473,2 K. Los contenidos de etanol utilizados fueron entre el 10 y el 20 % en mol.

En las figuras 7.23 y 7.24 se presentan los difractogramas de las muestras de Ni sobre xerogel de carbón obtenidas por deposición reactiva utilizando etanol como agente reductor y  $Ni(hfac)_2 \cdot 2H_2O$  (figura 7.23) o  $Ni(acac)_2$  (figura 7.24) como precursores, con contenidos de etanol entre el 10 % y el 20 %, a 353,2 K y 13,5 MPa durante la etapa de impregnación y temperaturas de reducción entre 423,2 y 473,2 K. En ambos casos se observa una banda muy ancha a  $44,5^\circ$  correspondiente a Ni metálico, a partir de la cual, haciendo uso de la ecuación de Scherrer, se estima un tamaño de partícula



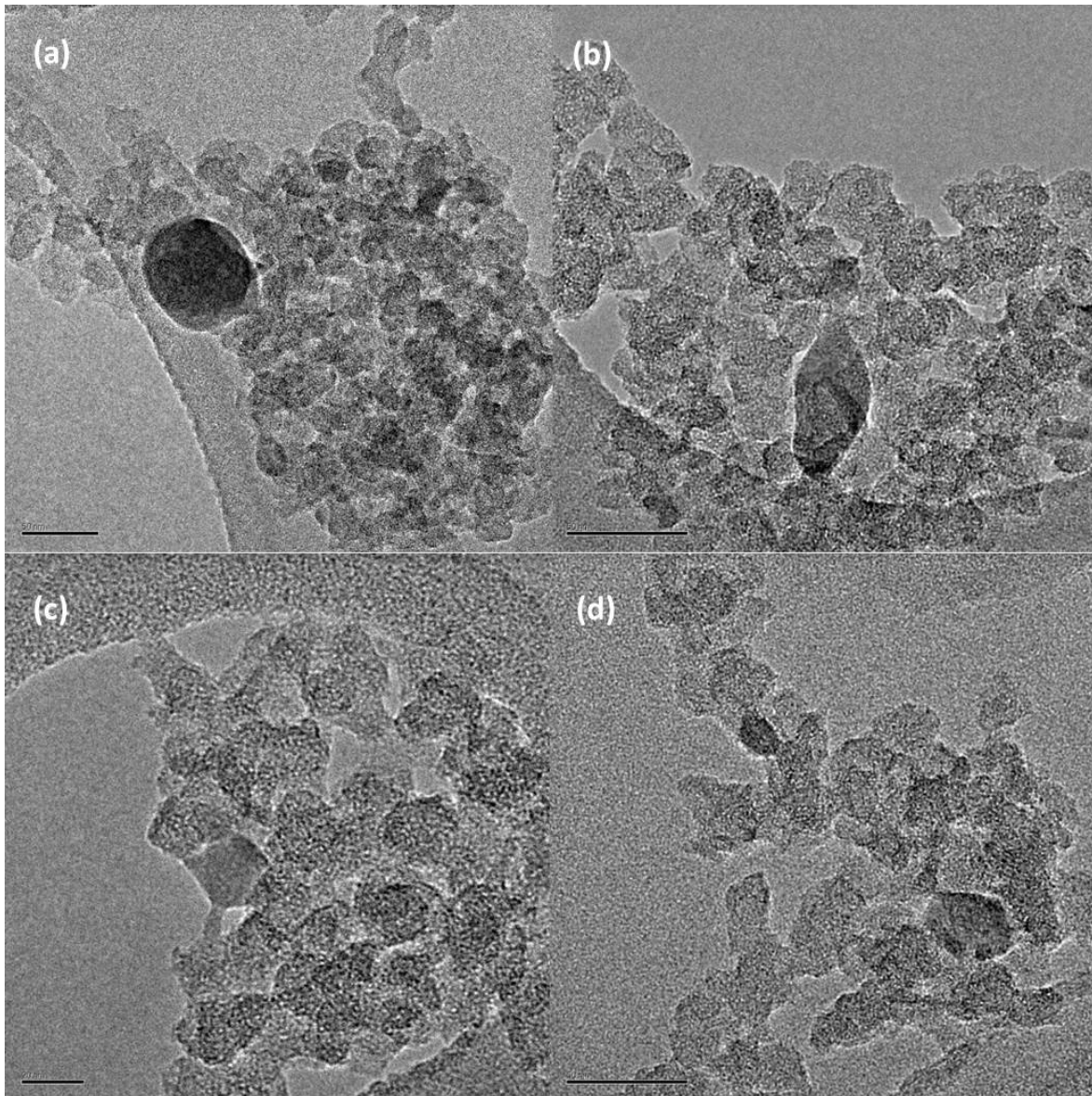
**Figura 7.23.** Diffractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre xerogeles de carbón utilizando etanol como agente reductor y  $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como precursor. Las cantidades de etanol corresponden al 10% (a), 15% (b) y 20% (c).-



**Figura 7.24.** Diffractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre xerogeles de carbón utilizando etanol como agente reductor y  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  como precursor. Las cantidades de etanol corresponden al 10% (a), 15% (b) y 20% (c).-

promedio de unos 2 nm.

A la vista de los difractogramas presentados en las figuras 7.23 y 7.24, de forma global se aprecia una ligera disminución en la intensidad del máximo de difracción al aumentar el contenido de etanol empleado en los experimentos.



**Figura 7.25.** Imágenes-TEM-de-las-muestras-obtenidas-por-deposición-reactiva-sobre-xerogeles-de-carbón-de-Ni(hfac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O-(a-y-b)-y-Ni(acac)<sub>2</sub> (c-y-d)-con-un-10% en-mol-de-etanol-a-333,2-K-y-10,0-MPa, y-posterior-reducción-a-473,2-K.-

En la figura 7.25 se presentan imágenes TEM de las muestras obtenidas por deposición reactiva utilizando etanol como agente reductor y Ni(hfac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y Ni(acac)<sub>2</sub> como precursores, empleando un 10% en mol de etanol y una temperatura de reducción de 473,2 K. Debido al pequeño tamaño de las partículas depositadas es difícil apreciarlas en las imágenes. En comparación con las partículas obtenidas mediante deposición reactiva con H<sub>2</sub> como agente reductor, éstas son mucho más pequeñas debido al menor poder reductor del etanol en comparación con el del H<sub>2</sub>.

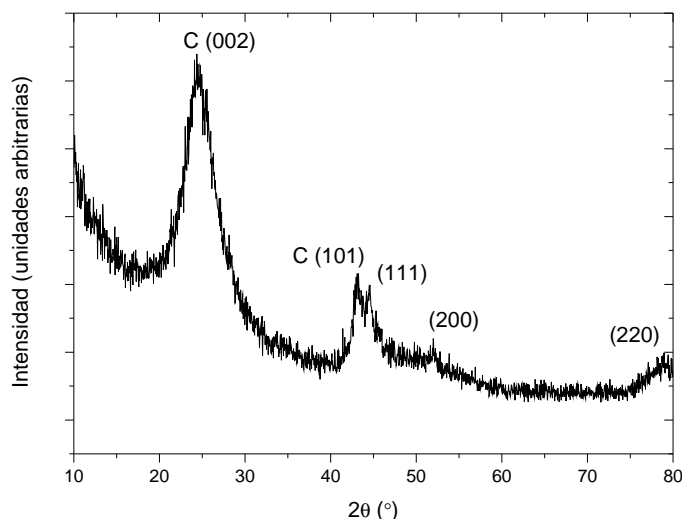
En estos experimentos, durante la despresurización del sistema haciendo burbujear la mezcla de reacción sobre acetona, se observó cómo ésta se coloreaba, lo que sugiere en cualquier caso que la descomposición del precursor es incompleta. Además, en algunos experimentos a altas temperaturas, el color de la acetona cambió de verde (el color de estos precursores en acetona) a rojo-rosado. Este cambio de color está relacionado con la formación de aductos de los precursores con etanol. La reacción de  $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con etanol ha sido previamente observada en nuestro laboratorio en una celda de visión, a temperaturas más bajas pero tiempos más largos.<sup>25</sup> Este nuevo complejo está en equilibrio con el precursor inicial y revierte al mismo con facilidad, incluso durante el transcurso de la despresurización. La formación de aductos de etanol con  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  para formar  $[\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{EtOH}]$  también ha sido observada en la bibliografía.<sup>29, 30</sup> La formación de los aductos con etanol está favorecida con la concentración del mismo y podría interferir con la reducción del precursor sobre el soporte.

## 7.4. Síntesis de nanopartículas de Ni sobre láminas de óxido de grafeno reducido

Por último se llevaron a cabo experimentos de deposición de nanopartículas de Ni sobre láminas de óxido de grafeno reducido (rGO) proporcionado por la empresa Graphenea. Los experimentos se llevaron a cabo en el reactor agitado de alta presión y alta temperatura mediante deposición reactiva utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor y empleando  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  como precursor. Se trabajó con cargas de metal cercanas al 10 % en mol de Ni con respecto al soporte. En el reactor se introdujeron unos 16 mg de precursor y unos 50 mg de óxido de grafeno reducido rGO antes de cerrarlo y termostatarlo a la temperatura de trabajo. Las condiciones empleadas para la etapa de disolución del precursor y adsorción sobre el soporte fueron de 333,2 K y 10,0 MPa. La adición de 2,0 MPa de  $\text{H}_2$  como agente reductor se realizó mediante una celda auxiliar de acero inoxidable de 30 mL y antes de llenar el reactor con  $\text{CO}_2$  hasta una presión final de 10,0 MPa. Esta presión de  $\text{H}_2$  supone añadir 0,025 moles de  $\text{H}_2$ , un exceso de 30 veces con respecto a la cantidad necesaria para reducir todo el precursor empleado en estos experimentos. Transcurrida 1 hora la temperatura se elevó hasta los 523,2 K, temperatura que se mantuvo durante otra hora para favorecer la completa reducción del precursor. La despresurización del sistema se lleva a cabo a través de una válvula de aguja durante un tiempo prudencial de 1 hora sobre una disolución de acetona. Al finalizar la despresurización la acetona no presentaba ninguna coloración, señal de que todo el precursor se había reducido en la etapa correspondiente.

En la figura 7.26 se presenta el difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  sobre láminas de óxido de grafeno reducido empleando  $\text{H}_2$  como agente reductor. En la gráfica se observan dos picos a 25° y a 43° que podemos asociar a

reflexiones gráficas (002) y (101) del grafeno. Por otro lado, la gráfica presenta reflexiones a  $44,5$ ,  $51,8$  y  $76,4^\circ$  correspondientes a los planos (111), (200) y (220) de la fase cúbica de Ni metálico (PDF 040580). La estimación del tamaño de las nanopartículas presentes en esta muestra haciendo uso de la ecuación de Scherrer sobre el pico (101) arroja un valor de 25 nm.

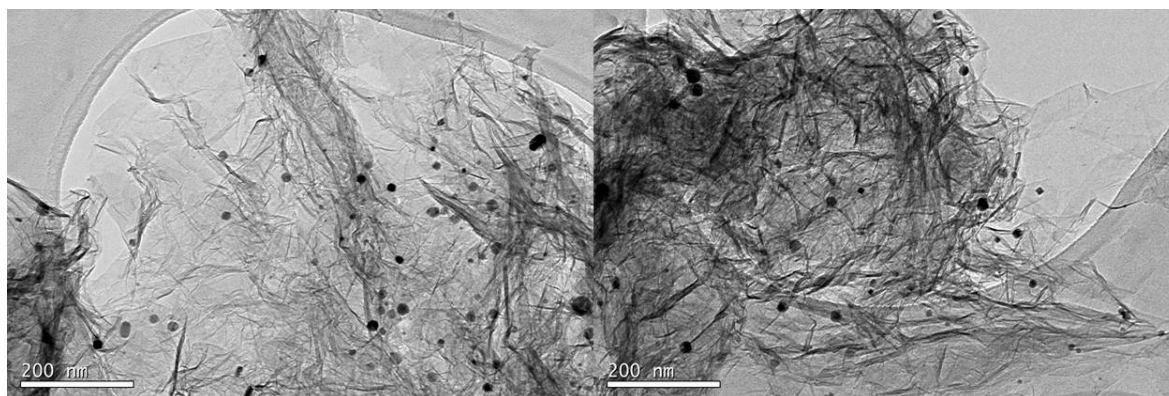


**Figura 7.26.** Difractograma de la muestra obtenida por deposición reactiva sobre láminas de óxido de grafeno reducido con  $H_2$  como agente reductor. En la gráfica se han señalado las reflexiones identificadas para el Ni metálico de simetría cúbica (PDF-040580) y las señales propias de soporte de grafeno.

La muestra fue observada al microscopio electrónico de transmisión y las imágenes obtenidas se muestran en la figura 7.27. Se pueden observar las láminas de grafeno sobre las cuales se han depositado nanopartículas de Ni de un tamaño alrededor de los 20 nm, un valor muy aproximado al valor que estima la ecuación de Scherrer a partir del análisis por difracción de Rayos X. La distribución de las nanopartículas de Ni sobre las láminas es bastante homogénea.

## 7.5. Conclusiones

Se han fabricado satisfactoriamente materiales compuestos Ni/Soporte mediante deposición con fluidos supercríticos haciendo uso de diversas metodologías y empleando varios precursores tanto organometálicos como inorgánicos. Se han depositado nanopartículas de Ni sobre soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, xerogeles de carbón mesoporoso y láminas de óxido de grafeno reducido con  $Ni(cp)_2$ ,  $Ni(hfac)_2 \cdot 2H_2O$  y  $Ni(acac)_2$  como precursores organometálicos y  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  como precursores inorgánicos. Las metodologías empleadas en estas síntesis han sido las si-



**Figura 7.27.** Imágenes-TEM-de-la-muestra-obtenida-por-deposición-reactiva-sobre-láminas-de-óxido-de-grafeno-reducido-con- $H_2$  como-agente-reductor.-

güentes: impregnación del precursor en  $CO_2$  supercrítico y posterior reducción a alta temperatura en atmósfera reductora, descomposición térmica *in situ*, deposición reactiva del precursor en  $CO_2$  supercrítico empleando  $H_2$  como agente reductor y deposición reactiva del precursor en  $CO_2$  supercrítico con etanol como agente reductor.

La impregnación de  $Ni(cp)_2$  sobre soportes de sílice SBA-15 y posterior reducción del mismo en corriente de *forming gas* a alta temperatura dio lugar a partículas muy pequeñas (aproximadamente de 2 nm) depositadas en el interior de los canales del soporte. Con esta metodología hemos sido capaces en otras ocasiones de depositar partículas pequeñas, sin embargo la incorporación del precursor no es completa, al estar limitada la carga por el equilibrio de adsorción entre el precursor y el soporte. Además, si la adsorción es débil se puede producir la sublimación parcial del precursor durante el tratamiento térmico, con lo que se pierde parte de la carga depositada. También se ha abordado la metodología de descomposición térmica *in situ* para intentar descomponer  $Ni(cp)_2$  depositado sobre soportes de sílice SBA-15 hasta 573,2 K pero los resultados no han sido del todo satisfactorios, requiriéndose temperaturas superiores.

Por el contrario cuando se lleva a cabo la deposición reactiva de  $Ni(cp)_2$  sobre este mismo soporte utilizando  $H_2$  como agente reductor, para diferentes cantidades de este reductor y temperaturas de reducción, observamos que las nanopartículas se han depositado mayoritariamente en el interior del soporte pero otras mayores lo han hecho en la superficie externa del mismo. Esta metodología permite fabricar materiales compuestos con cargas de metal elevadas, debido a que la incorporación del precursor en el soporte es completa.

Una metodología similar pero cambiando el agente reductor por etanol se ha empleado para reducir  $Ni(cp)_2$  depositado sobre soportes de sílice mesoporosa SBA-15. Debido al menor poder reductor del etanol el proceso de reducción del precursor ocurre de manera incompleta y no se obtienen nanopartículas metálicas.

Con este mismo precursor pero sobre xerogeles de carbón mesoporoso se han depositado nanopartículas de Ni mediante deposición reactiva empleando  $H_2$  como agente reductor. En contraposición a los materiales obtenidos por deposición reactiva sobre soportes de sílice SBA-15, en este caso las nanopartículas de Ni depositadas se encuentran claramente en el interior del soporte de carbón y son de un tamaño bastante homogéneo.

El último caso en el que hemos utilizado  $Ni(cp)_2$  como precursor ha sido para depositar nanopartículas de Ni sobre láminas de óxido de grafeno reducido mediante deposición reactiva con  $H_2$  como agente reductor. Para este soporte el tamaño de las nanopartículas depositadas en la superficie del grafeno es algo mayor, pero la distribución de tamaños es bastante estrecha.

Para todas estas metodologías utilizadas, se ha probado el empleo de otros precursores organometálicos como  $Ni(hfac)_2 \cdot 2H_2O$  y  $Ni(acac)_2$ . Sin embargo su uso no ha dado los mismos resultados que empleando  $Ni(cp)_2$ . De hecho, solamente se han logrado depositar nanopartículas de Ni sobre xerogeles de carbón mesoporoso utilizando estos precursores y mediante la deposición reactiva de los mismos con etanol como agente reductor, seguramente debido al ligero carácter reductor del propio soporte de carbón. Se han obtenido nanopartículas de Ni de tamaño muy pequeño. Este tipo de precursores forman aductos con etanol con mucha facilidad a alta temperatura y tiempos largos por lo que su aplicación en este tipo de metodologías puede estar muy limitada.

El uso de precursores inorgánicos como  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  se ha demostrado muy prometedor para la síntesis de nanoestructuras metálicas de Ni en fluidos supercríticos.

Se han depositado nanopartículas de Ni y otras nanoestructuras como nanohilos mediante impregnación de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/EtOH$  o  $NiCl_2 \cdot 6H_2O/EtOH$  sobre soportes de  $SiO_2 - SBA-15$  y posterior reducción de los precursores en corriente de  $H_2/N_2$  a alta temperatura. Hemos comprobado como el uso de uno u otro precursor determina el tipo de nanoestructura depositada. En muchos casos las nanoestructuras crecen en el interior del soporte. Es necesario continuar explorando esta metodología para comprender completamente el mecanismo de reacción, poder controlar el tamaño y la morfología de las nanoestructuras formas y entender el papel que juegan estos precursores en el equilibrio de fases  $EtOH/CO_2$ .

De forma similar, se han realizado experimentos de deposición reactiva de estos mismos precursores con etanol actuando como agente reductor sobre soportes de  $SiO_2 - SBA-15$ . Sin embargo, en este caso se obtienen partículas muy grandes en la superficie externa del soporte, estando la mayor parte de los mesoporos vacíos.

En este capítulo ha quedado patente la mayor dificultad que presenta la deposición de este metal, relacionada con las más altas temperaturas de reducción requeridas.

# Bibliografía

- [1] G.G. Wildgoose, C.E. Banks, and Compton R.G. Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: methods and applications. *Small*, 2:182–193, 2006.
- [2] E.T. Hunde and J.J. Watkins. Reactive deposition of cobalt and nickel films from their metallocenes in supercritical carbon dioxide solution. *Chemical Materials*, 16(3):498–503, 2004.
- [3] J.M. Blackburn, D.P. Long, A. Cabañas, and J.J. Watkins. Deposition of conformal copper and nickel films from supercritical carbon dioxide. *Science*, 294(5540):141–145, 2001.
- [4] V. Polshettiwar, B. Baruwati, and R. S. Varma. Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol. *Green Chemistry*, 11:127–131, 2009.
- [5] P. Azadi, R. Farnood, and E. Meier. Preparation of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Nickel Catalyst Using Incipient Wetness Method. *Journal of Physical Chemistry A*, 114:3962–3968, 2010.
- [6] J.C. De Jesús, I. González, M. García, and C. Urbina. Preparation of nickel nanoparticles and their catalytic activity in the cracking of methane. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 26:913–918, 2008.
- [7] E.F. Kukovitsky, S.G. L’Vov, and N.A. Sainov. VLS-growth of carbon nanotubes from the vapor. *Chemical Physics Letters*, 317:65–70, 2000.
- [8] B. Singh, F. Laffir, C. Dickinson, T. McCormac, and E. Dempsey. Carbon Supported Cobalt and Nickel Based Nanomaterials for Direct Uric Acid Determination. *Electroanalysis*, 23:79–89, 2011.
- [9] O. Aschenbrenner, S. Kemper, N. Dahmen, K. Schaber, and E. Dinjus. Solubility of  $\beta$ -diketonates, cyclopentadienyls, and cyclooctadiene complexes with various metals in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 41:179–186, 2007.

- [10] A.H. Romang and J.J. Watkins. Supercritical fluids for the fabrication of semiconductor devices: Emerging or missing opportunities? *Chemical Reviews*, 110:459–478, 2010.
- [11] Q. Peng, J.C. Spagnola, and G.N. Parsons. Self-Catalyzed Hydrogenolysis of Nickelocene: Functional Metal Coating of Three-Dimensional Nanosystems at Low Temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(9):580–582, 2008.
- [12] A. Sastre, A. Romero, M.J. Cocer, and E. Alonso. Supercritical Fluid Deposition of Metallic Nanoparticles Over Mesoporous Supports. In *III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids, Cartagena de Indias (Colombia)*, 2013.
- [13] S.E. Bozbag, L.C. Zhang, M. Aindow, and C. Erkey. Carbon aerogel supported nickel nanoparticles and nanorods using supercritical deposition. *Journal of Supercritical Fluids*, 66:265–273, 2012.
- [14] A.D. Taylor, G.J. DiLeo, and K. Sun. Hydrogen production and performance of nickel based catalysts synthesized using supercritical fluids for the gasification of biomass. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93:126–133, 2009.
- [15] C.Y. Chen, K.Y. Lin, W.T. Tsai, J.K. Chang, and C.M. Tseng. Electroless deposition of Ni nanoparticles on carbon nanotubes with the aid of supercritical CO<sub>2</sub> fluid and synergistic hydrogen storage property of the composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:5490–5497, 2010.
- [16] Z.Y. Sun, Z.M. Liu, B.X. Han, Y.Q. Liu, and J.M. Du. Synthesis of Noble Metal/Carbon Nanotube Composites in Supercritical Methanol. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(3):691–697, 2006.
- [17] Z. Sun, X. Zhang, B. Han, Y. Wu, G. An, Z. Liu, S. Miao, and Z. Miao. Coating carbon nanotubes with metal oxides in a supercritical carbon dioxide-ethanol solution. *Carbon*, 45:2589–2596, 2007.
- [18] Z.M. Liu and Z.Y. Sun. Green solvent-based approaches for synthesis of nanomaterials. *Science-China Chemistry*, 53:372–382, 2010.
- [19] J. Ming, C. Wu, H. Cheng, Y. Yu, and F. Zhao. Reaction of hydrous inorganic salts in CO<sub>2</sub> expanded ethanol: Fabrication of nanostructures materials via supercritical technology. *Journal of Supercritical Fluids*, 57:137–142, 2011.
- [20] C.H. Yen, K. Shimizu, Ying-Ying Lin, F. Bailey, I. Francis Cheng, and C.M. Wai. Chemical Fluid Deposition of Pt-Based Bimetallic Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes for Direct Methanol Fuel Cell Application. *Energy & Fuels*, 21(4):2268–2271, 2007.

- [21] S.R. Puniredd, S. Weiyi, and M.P. Srinivasan. Pd-Pt and Fe-Ni nanoparticles formed by covalent molecular assembly in supercritical carbon dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320:333–340, 2008.
- [22] S.R. Puniredd, B.C.C. Nguan, and M.P. Srinivasan. Covalent molecular assembly in supercritical carbon dioxide: Formation of nanoparticles in immobilized dendrimers within a porous silica gel matrix. *Journal of Colloid and Interface Science*, 333:679–683, 2009.
- [23] M. Alibouri, G.M. Ghoreishi, and H.R. Aghabozorg. Effect of supercritical deposition synthesis on dibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst. *AIChE Journal*, 55:2665–2674, 2009.
- [24] C. Aymonier, A. Denis, Y. Roig, M. Iturbe, E. Sellier, S. Marre, F. Cansell, and J.L. Bobet. Supported metal NPs on magnesium using SCFs for hydrogen storage: Interface and interphase characterization. *Journal of Supercritical Fluids*, 53:102–107, 2010.
- [25] M.J. Tenorio, A. Cabañas, C. Pando, and J.A.R. Renuncio. Solubility of Pd(hfac)<sub>2</sub> and Ni(hfac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in supercritical carbon dioxide pure and modified with ethanol. *Journal of Supercritical Fluids*, 70:106–111, 2012.
- [26] C. Hoang-Van, Y. Kachaya, and S.J. Teichner. Characterization of Nickel Catalysts by Chemisorption Techniques, X-Ray Diffraction and Magnetic Measurements. Effects of Support, Precursor and Hydrogen Pretreatment. *Applied Catalysis*, 46:281–296, 1989.
- [27] Y. Zong and J.J. Watkins. Deposition of copper by the H<sub>2</sub>-assisted reduction of Cu(tmhd)<sub>2</sub> in supercritical carbon dioxide: kinetics and reaction mechanism. *Chemistry of Materials*, 17:560–565, 2005.
- [28] C.F. Karanikas and J.J. Watkins. Kinetics of the ruthenium thin film deposition from supercritical carbon dioxide by the hydrogen reduction of Ru(tmhd)<sub>2</sub>cod. *Microelectronics Engineering*, 87:566–572, 2010.
- [29] C.E. Pfluger, T.S. Burke, and A.L. Bednowitz. Crystal and molecular structure of bis(acetylacetonato)nickel(II)diethanol. *Journal of Crystal and Molecular Structure*, 3:181–191, 1973.
- [30] V.K. Polyakov and M. Czerwinski. Hydrogen-bonding in ethanol adducts to bis(3-R-penta-2,4-dionato)nickel(II) species. *Inorganic Chemistry*, 40:4798–4802, 2001.



## Capítulo 8

# SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS Pt/SOPORTE EN CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

### 8.1. Introducción

El platino es uno de los metales más estudiados principalmente por sus excelentes propiedades catalíticas en una amplia variedad de reacciones de importancia industrial. En la bibliografía encontramos un número muy grande de publicaciones en las que se han depositado nanopartículas de Pt u otras nanoestructuras sobre un número igualmente elevado de soportes de diferente naturaleza empleando la deposición con fluidos supercríticos. En la tabla 8.1 se recogen las publicaciones más importantes hasta la fecha en este campo, así como las metodologías y condiciones empleadas para llevar a cabo la síntesis de las nanoestructuras, tamaño de las mismas y el contenido de Pt que contienen los materiales compuestos fabricados. Además, en algunos de estos artículos se aportan otro tipo de informaciones de gran relevancia y muy a tener en cuenta cuando se trabaja con fluidos supercríticos como pueden ser la solubilidad de los precursores organometálicos empleados u otro tipo de datos del equilibrio de fases del sistema compuesto organometálico-CO<sub>2</sub>, o las isoterms de adsorción de estos mismos compuestos sobre los soportes empleados.

Los compuestos organometálicos de Pt más utilizados en la bibliografía para la síntesis de nanoestructuras metálicas sobre soportes empleando CO<sub>2</sub> supercrítico son el dimetil(1,5-ciclooctadieno)platino (II), [PtMe<sub>2</sub>(cod)], el acetilacetato de platino (II), [Pt(acac)<sub>2</sub>] y el trimetil(metilciclopentadienil)platino (IV), [(Mecp)PtMe<sub>3</sub>]. Solamente el primero de ellos tiene una solubilidad aceptable en scCO<sub>2</sub> por lo que se suele emplear sin ningún tipo de modificador. Por el contrario, tanto Pt(acac)<sub>2</sub> como (Mecp)PtMe<sub>3</sub> se utilizan en presencia de cosolventes como acetona,<sup>3</sup> metanol,<sup>4, 10, 26</sup> THF<sup>4</sup>, o hexano.<sup>19, 25</sup>

**Tabla 8.1.** Resumen de los estudios presentes en la bibliografía para la deposición de nanoestructuras de Pt sobre diferentes soportes empleando fluidos supercríticos.

Referencia	Precursor	Soporte	Condiciones experimentales	Observaciones
[1]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	PMP PTFE	Impregnación 353 K, 15,5 MPa, 4h Reducción por tres metodologías: a) Reducción con H <sub>2</sub> , 333 K, 24 h b) Deposición reactiva con H <sub>2</sub> , 353 K, 15,5 MPa, 4 h c) Descomposición <i>in situ</i> 413 K, 26,5 MPa, 20 h	Nanopartículas 50-100 nm 1,8-2,0% masa Pt
[2]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Obleas Si PTFE Kaptan polyimide Anapore	Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (exceso 15 veces H <sub>2</sub> ) 353 K, 15,5-18,5 MPa, 1-4 h	Láminas finas 1-1,3 μm
[3]	Pt(acac) <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> FSM-16	Acetona/CO <sub>2</sub> Impregnación 423 K, 32 MPa, 2 h Reducción H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 673 K, 2 h	Nanopartículas 1,5-2,9 nm 0,9-2,9% masa Pt. Estudio de la actividad catalítica de la oxidación de CO
[4]	Pt(acac) <sub>2</sub>	Aerogel de sílice	Tres metodologías de impregnación: a) CO <sub>2</sub> /MeOH 353 K, 20 MPa, 6 h b) CO <sub>2</sub> /THF 353 K, 20 MPa, 12 h c) THF + extracción CO <sub>2</sub> 353 K, 20 MPa Reducción 773 K, 2 h	Nanopartículas 3,1-7,5 nm 0,58-1,59% masa Pt
[5]	Pt(acac) <sub>2</sub>	PMDA-ODA	Impregnación 313-473 K, 19,6 MPa, 3-24 h Reducción al aire 573 K, 12 h	Solubilidad de Pt(acac) <sub>2</sub> 313-423 K, 10-30 MPa Nanopartículas 4,6-12 nm
[6]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Aerogel de carbón	Impregnación 353 K, 27,7 MPa, 24 h Reducción N <sub>2</sub> 573-623 K	Isoterma de adsorción de PtMe <sub>2</sub> (cod) sobre CA 313 K, 27,7 MPa. Nanopartículas 1,6-3,5 nm 10-40% masa Pt
[7]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Aerogel de carbón	Impregnación 353 K, 27,7 MPa, 24 h Diferentes metodologías de reducción: a) Descomposición en atmósfera inerte a 573-1273 K b) Descomposición térmica <i>in situ</i> c) Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , 353 K, 27,7 MPa, 6 h	Isoterma de adsorción de PtMe <sub>2</sub> (cod) sobre CA 313 K, 27,7 MPa
[8]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Aerogel de carbón Carbon black Aerogel de sílice γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nafion 112	Impregnación 353 K, 27,6 MPa, 24 h Reducción N <sub>2</sub> 473-573 K	Nanopartículas 1,2-6,4 nm
[9]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Nafion-Carbon black	Impregnación 353 K, 27,6 MPa, 24 h Reducción N <sub>2</sub> 473 K, 2 h	Nanopartículas 2,6 nm 16,3% masa de Pt
[10]	Pt(acac) <sub>2</sub>	MWCNT	CO <sub>2</sub> /MeOH Impregnación 473 K, 8,0 MPa, 1 h Reducción 1,0 MPa H <sub>2</sub> , 473 K, 16,0 MPa	Nanopartículas 5-10 nm 25% mol de Pt
[11]	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	CNT	scMeOH 573 K, 30-120 min	Nanopartículas 2-3 nm
[12]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	MWCNT	Impregnación 343 K, 24,2 MPa, 6 h Reducción N <sub>2</sub> 473 K, 4 h	Isoterma de adsorción de PtMe <sub>2</sub> (cod) sobre MWCNT 343 K, 27,2 MPa
[13]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	SnO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación 5,0 MPa, 20 h Reducción 1,17% vol. H <sub>2</sub> 2 h	Equilibrio de fases de PtMe <sub>2</sub> (cod) Solubilidad de PtMe <sub>2</sub> (cod) 313-353 K, 14,3-29,7 MPa Nanopartículas 2,3-5,6 nm
[14]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	SBA-15	Impregnación 333 K, 8,0-15,0 MPa, 2-4 h Reducción H <sub>2</sub> 353 K, 2-4 h	Solubilidad de PtMe <sub>2</sub> (cod) 313 K, 10,0-22,0 MPa Nanohilos (tras eliminación del soporte)
[15]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	VXR BP2000 MWCNT	Impregnación 343 K, 24,2 MPa, 6 h Reducción N <sub>2</sub> 473 K, 4 h	Nanopartículas 1-2 nm 10% masa de Pt
[16]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	BP2000	Impregnación 353 K, 20,0 MPa Reducción 0,8 MPa H <sub>2</sub> 353 K, 27,6 MPa, 5 h	Isoterma de adsorción de PtMe <sub>2</sub> (cod) sobre BP2000 353 K, 20,0 MPa Nanopartículas 2-6 nm 12% masa Pt

Otros precursores inorgánicos utilizados son el ácido cloroplatínico, [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O] y el cloruro de platino (II), [PtCl<sub>2</sub>]. Como todos los compuestos inorgánicos que se emplean en esta tecnología su solubilidad en  $scCO_2$  es muy baja o nula por lo que se

**Tabla 8.1.** Resumen de los estudios presentes en la bibliografía para la deposición de nanoestructuras de Pt sobre diferentes soportes empleando fluidos supercríticos (continuación).-

Referencia	Precursor	Soporte	Condiciones experimentales	Observaciones
[17]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Vulcan	Impregnación 343 K, 13,6-24,2 MPa, 6-12 h Reducción N <sub>2</sub> 473 K, 4 h o 413 K, 31,0 MPa, 6 h	Nanopartículas 1,2-2 nm 15-35% masa Pt
[17]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Vulcan	Impregnación 343 K, 13,6-24,2 MPa, 6-12 h Reducción N <sub>2</sub> 473 K, 4 h o 413 K, 31,0 MPa, 6 h	Nanopartículas 1,2-2 nm 15-35% masa Pt
[18]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	$\beta$ -ciclodextrina	Impregnación 353 K, 15,5 MPa, 20 h Reducción H <sub>2</sub> 353 K, 15,5 MPa	Nanopartículas 20-100 nm
[19]	(Mecp)PtMe <sub>3</sub>	CNW	CO <sub>2</sub> /Hexano Impregnación 343 K, 9,0 MPa Reducción 423 K, 30 min	Nanopartículas 2 nm
[20]	PtCl <sub>2</sub>	MWCNT	CO <sub>2</sub> /MeOH 353 K, 12,0 MPa, 30 min	Nanopartículas 4 nm
[21]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Vulcan XC72R	Impregnación 343 K, 24,2 MPa, 6 h Reducción N <sub>2</sub> 473 K, 4 h	Nanopartículas 1-5 nm 20-30% masa Pt
[22]	(Mecp)PtMe <sub>3</sub>	CNW	CO <sub>2</sub> /Hexano Impregnación 343 K, 9,0 MPa Reducción 423 K, 30 min	Nanopartículas 2 nm
[23]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Vulcan XC72R	Impregnación 393 K, 25,0 MPa, 6 h Reducción (CO <sub>2</sub> o Ar) 423-503 K, 0,3-30,0 MPa, 3-6 h	Nanopartículas 2-2,5 nm 20-40% masa de Pt
[24]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Aerogel Resorcinol-Formaldehído	Impregnación 308 K, 10,7-20,7 MPa Reducción H <sub>2</sub> 473 K, 4 h + N <sub>2</sub> 523 K	Isoterma de adsorción de PtMe <sub>2</sub> (cod) sobre aerogel de Resorcinol-Formaldehído 308 K, 10,7-20,7 MPa. Nanopartículas 2,0-3,3 nm 10-34% masa de Pt
[25]	(Mecp)PtMe <sub>3</sub>	CNW	CO <sub>2</sub> /Hexano Impregnación 343 K, 10,0 MPa Reducción 423 K, 30 min	Nanopartículas 2,4 nm
[26]	Pt(acac) <sub>2</sub>	Grafeno Vulcan XC72R	CO <sub>2</sub> /MeOH Impregnación 473 K, 12,0 MPa Reducción H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , 573 K, 16,0 MPa, 1,5 h	Nanopartículas 3,3 nm 23% masa Pt
[27]	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	CNT	CO <sub>2</sub> /MeOH 323 K, 10,0 MPa, 2 h	Nanopartículas 2-3 nm 2-14% masa Pt
[28]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	SWCNT MWCNT Carbón Activo Óxido de Grafeno WO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	Impregnación 353 K, 27,6 MPa, 24 h Reducción N <sub>2</sub> 573 K, 6 h	Nanopartículas 2,5-43 nm
[29]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Grafito	Impregnación 393 K, 25,0 MPa, 6 h Reducción (corriente de H <sub>2</sub> ) 313 K, 8 h	Nanopartículas 4,5 nm
[30]	(Mecp)PtMe <sub>3</sub>	CNW	CO <sub>2</sub> /Hexano Impregnación 343 K, 9,0 MPa Reducción 423 K, 30 min	Nanopartículas 2-3 nm
[31]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Grafeno	Impregnación 343 K, 24,5 MPa, 6 h Reducción N <sub>2</sub> 473 K, 4 h	Nanopartículas 1-5 nm 31% masa Pt
[32]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	PEDOT /Carbon	Impregnación 343 K, 24,0 MPa Reducción N <sub>2</sub> 473 K, 4 h	Nanopartículas 3 nm
[33]	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> MCM-41	Impregnación 353 K, 15,5 MPa, 20 h Reducción H <sub>2</sub> 353 K, 15,5 MPa	Nanopartículas 2-5 nm

suelen utilizar en disoluciones expandidas de metanol en CO<sub>2</sub><sup>20, 27</sup> o directamente en metanol supercrítico.<sup>11,</sup>

Yoda *et al.*<sup>5,</sup> han determinado la solubilidad en fracción molar ( $y$ ) de Pt(acac)<sub>2</sub> en scCO<sub>2</sub> entre 313 y 473 K y 10 y 30 MPa mediante un método de extracción en flujo y gravimetría de las muestras extraídas, siendo ésta del orden de  $y = 10^{-5}$ . Más recientemente, estos mismos autores han medido la solubilidad de este compuesto a 313 K, entre 10 y 30 MPa mediante la inyección directa de una disolución supercrítica

en un sistema de cromatografía líquida de alta presión.<sup>34</sup> Las solubilidades obtenidas para este compuesto en las condiciones estudiadas variaban entre  $y = 1,6$  y  $3,8 \times 10^{-5}$  y se han correlacionado utilizando la ecuación de Chrastil. Aschenbrenner *et al.*<sup>35</sup> han estudiado la solubilidad de  $PtMe_2(cod)$  a 333 K y presiones entre 10 y 30 MPa utilizando un método dinámico-gravimétrico. En estas condiciones, la solubilidad que presenta este compuesto oscila entre  $y = 3,0 \times 10^{-5}$  y  $1,3 \times 10^{-4}$ . En otro artículo han estudiado la solubilidad de este mismo compuesto entre 313 y 353 K para un intervalo de presiones entre 14 y 16 MPa.<sup>36</sup> En estas condiciones la solubilidad medida oscila entre  $y = 6,0 \times 10^{-4}$  y  $1,2 \times 10^{-3}$ . Türk *et al.*<sup>13, 37</sup> empleando una celda de visión de alta presión y volumen variable han determinado la solubilidad de  $PtMe_2(cod)$  en  $scCO_2$  entre 313 y 353 K y 12,5 y 29,7 MPa. La solubilidad de  $PtMe_2(cod)$  en  $CO_2$  aumenta a 313 K desde  $y = 7,2 \times 10^{-4}$  a 14,3 MPa hasta  $y = 1,3 \times 10^{-3}$  a 29,7 MPa, mientras que a 353 K aumenta de  $y = 6,6 \times 10^{-4}$  a 14,6 MPa hasta  $y = 3,4 \times 10^{-3}$  a 29,6 MPa. Además, han encontrado que el punto de entrecruzamiento para este compuesto se encuentra entre los 14 y los 15 MPa. Por otro lado, Lin *et al.*<sup>14</sup>, empleando un montaje experimental similar han estudiado la solubilidad de este compuesto en  $scCO_2$  a 313 K y entre 10 y 22 MPa. Los datos obtenidos están en muy buen acuerdo con los dados por Aschenbrenner.

Se han depositado nanopartículas de Pt en el interior de polímeros, como poli(metil-1-penteno) (PMP),<sup>1</sup> poli(tetrafluoroetileno) (PTFE)<sup>1</sup> o poliimidaz (PMDA-ODA),<sup>5</sup> aerogeles de sílice<sup>4, 8</sup> y otros soportes de sílice ordenados como FSM-16,<sup>3</sup> SBA-15<sup>14</sup>, o MCM-41,<sup>33</sup> aerogeles de carbón<sup>6-8</sup>, y aerogeles de resorcinol-formaldehído,<sup>24</sup> otros soportes de carbón amorfo,<sup>8, 9, 15-17, 21, 23, 26, 28, 32</sup> nanotubos de carbono de diversa naturaleza<sup>10-12, 15, 19, 22, 25, 27, 28, 30</sup>, y grafenos.<sup>26, 28, 31</sup> También se ha estudiado la deposición de nanopartículas de Pt sobre  $Al_2O_3$ <sup>8, 13, 28, 33</sup>, y  $TiO_2$ .<sup>28, 33</sup> De forma similar se han depositado láminas finas de Pt sobre obleas de silicio y soportes poliméricos de PTFE.<sup>2</sup>

Otro dato muy interesante cuando se trabaja en la deposición de nanoestructuras metálicas en soportes mediante fluidos supercríticos es la interacción del precursor con el soporte durante la etapa de impregnación, en la cual se produce la adsorción de este compuesto sobre el soporte. No hay muchos autores que hayan estudiado en profundidad este fenómeno. Para el caso concreto del compuesto  $PtMe_2(cod)$ , Erkey *et al.* han estudiado la isoterma de adsorción de este compuesto sobre aerogeles de carbón,<sup>7</sup> nanotubos de carbono<sup>12</sup>, o aerogeles de resorcinol-formaldehído.<sup>24</sup> En el primer soporte, estos autores han determinado la isoterma de adsorción de este compuesto sobre dos aerogeles de carbón con distinto tamaño de poro (4 y 22 nm) a 353 K y 27,7 MPa. En estas condiciones han ajustado los datos obtenidos a sendas ecuaciones de Langmuir y han determinado que para ambos soportes a partir de una concentración de 15 moles de  $PtMe_2(cod)/m^3$  de  $CO_2$  se alcanza la máxima carga, que oscila entre 2,5 y 4,0 moles de  $PtMe_2(cod)/kg$  de soporte, respectivamente. En el caso de los nanotubos de carbono, han estudiado la isoterma de adsorción de este compuesto a 343 K y 24,2 MPa. El valor máximo de adsorción en estas condiciones es de 0,75 moles de  $PtMe_2(cod)/kg$  de soporte, que corresponde con una carga de Pt de 15,2% en masa. Para los aerogeles de

resorcinol-formaldehído se han estudiado las isotermas de adsorción sobre estos soportes a 308 K y presiones de 10,7 y 20,7 MPa. En este sistema las isotermas de adsorción se han determinado utilizando un método cromatográfico para medir la concentración de  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  en la fase fluida y se han ajustado a un modelo de Langmuir modificado (ecuación 5.2) debido a la heterogeneidad de la superficie del soporte y a la presencia de muchos sitios de adsorción no selectivos.

En este capítulo se presenta la síntesis de materiales compuestos Pt/Soporte en  $\text{CO}_2$  supercrítico haciendo uso de diversas metodologías. Como precursor metálico se ha empleado  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  debido a su buena solubilidad en  $\text{scCO}_2$  y a su relativamente baja toxicidad. Como soportes se han probado diferentes soportes inorgánicos como sílice mesoporosa SBA-15, aerogeles de carbón y láminas de óxido de grafeno reducido. El principal objetivo de este capítulo es estudiar la influencia de las metodologías y de los soportes empleados en la morfología de las nanopartículas de Pt depositadas.

## 8.2. Síntesis de nanopartículas de Pt sobre soportes de $\text{SiO}_2$ – SBA-15

La deposición de nanopartículas de Pt sobre soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15 se llevó a cabo utilizando dos metodologías: a) **impregnación** del precursor y posterior descomposición del mismo en *forming gas* a alta temperatura y presión atmosférica y b) **deposición reactiva** utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor.

En la tabla 8.2 se recogen los datos más relevantes de las muestras obtenidas a partir de las metodologías empleadas y que se detallan a continuación. Se indican las condiciones de temperatura y presión para las etapas de impregnación y reducción, así como los reductores empleados en cada una de las metodologías, y las relaciones molares entre el Pt y el soporte y la carga máxima de Pt esperada en cada experimento. La etapa de impregnación se llevó a cabo en todos los casos a 333,2 K y 13,0 MPa. En estas condiciones, la solubilidad del precursor en  $\text{CO}_2$  es considerable,<sup>37</sup> a la vez que la densidad del  $\text{CO}_2$  es moderada, favoreciéndose la adsorción del precursor sobre el soporte.

### 8.2.1. Deposición de Pt sobre $\text{SiO}_2$ – SBA-15 por impregnación

Los experimentos de deposición de nanopartículas de Pt mediante impregnación de  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  sobre soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15 se llevaron a cabo en el reactor de alta presión de 60 mL a 333,2 K y 13,0 MPa durante periodos de tiempo de 1, 4 y 24 horas (muestras Pt-1, Pt-2 y Pt-3 de la tabla 8.2), empleando entre 50 y 60 mg de soporte y aproximadamente 10 mg de  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$ . En estas condiciones

**Tabla 8.2.** Experimentos de deposición de nanopartículas de Pt sobre soportes de  $SiO_2$  SBA-15 empleando  $scCO_2$ .

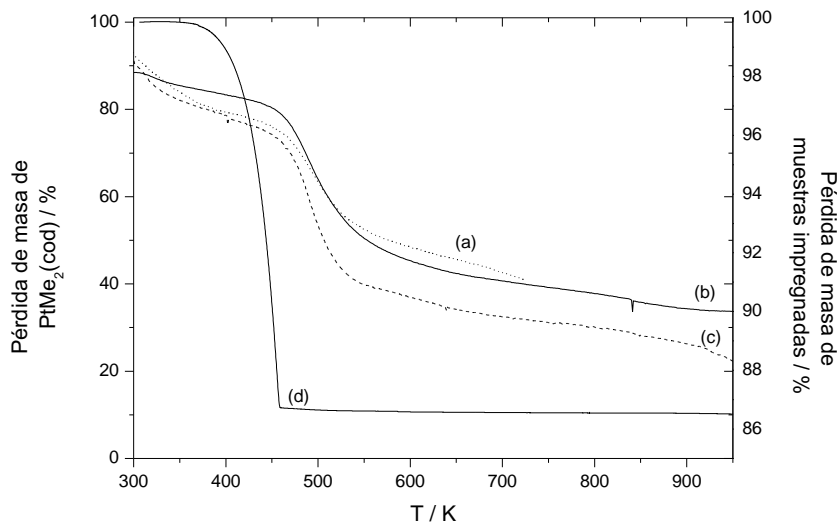
Muestra	Metodología	Precursor	Pt:SiO <sub>2</sub>	Impregnación			Reducción		Reductor	Carga máxima Pt (% en masa)
				T / K	P / MPa	t / h	T / K	t / h		
Pt-1	Impregnación CO <sub>2</sub>	PtMe <sub>2</sub> (cod)	0,18	333,2	13,0	1	473,2	4	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	10,7
Pt-2			0,21	333,2	13,0	4	473,2	4		10,0
Pt-3			0,20	333,2	13,0	24	473,2	4		9,9
Pt-4	Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	PtMe <sub>2</sub> (cod)	0,18	333,2	13,0	2	353,2	4	H <sub>2</sub>	10,5
Pt-5			0,17	333,2	13,0	2	333,2	4		10,2
Pt-6			0,17	333,2	13,0	2	353,2	1		9,9
Pt-7			0,026	333,2	13,0	2	353,2	4		1,5

de operación la solubilidad de este compuesto interpolada a partir de datos de la bibliografía es de  $y = 5,25 \times 10^{-4}$  mol PtMe<sub>2</sub>(cod)/mol CO<sub>2</sub>.<sup>37</sup> Para las cantidades de precursor organometálico y CO<sub>2</sub> empleadas en estos experimentos la solubilidad en estas condiciones es completa. Transcurrido el tiempo estipulado el sistema fue despresurizado a través de la válvula de salida en aproximadamente 30 minutos. Al abrir el reactor se obtuvo un material de color ocre, señal de que se ha producido la adsorción del precursor sobre el soporte.

Para determinar la cantidad de precursor impregnada en el soporte se llevaron a cabo análisis termogravimétricos de las muestras obtenidas para los diferentes tiempos de impregnación. Se utilizó un flujo de N<sub>2</sub> de 100 mL/min y una rampa de calentamiento hasta 973,2 K a razón de 10 K/min. En la figura 8.1 se representa la pérdida de masa en % frente a la temperatura para las muestras impregnadas a 333,2 K y 13,0 MPa durante periodos de tiempo de 1, 4 y 24 horas. Junto a ellas se ha representado el análisis termogravimétrico del precursor por separado.

Estudiando el comportamiento del precursor libre observamos que este compuesto presenta una caída de masa brusca entre los 373 y los 423 K aproximadamente. El residuo que se obtiene representa alrededor del 10 % de la masa total del compuesto, siendo menor que el porcentaje de Pt que contiene el precursor PtMe<sub>2</sub>(cod) (aproximadamente un 59 %), por lo que podemos atribuir esta pérdida de masa a la sublimación parcial del compuesto a esta temperatura que ocurre antes o acompaña al proceso de descomposición térmica.<sup>6</sup> Las muestras de SiO<sub>2</sub> – SBA-15 impregnadas con esta metodología muestran, sin embargo, distinto comportamiento, retrasándose la descomposición hasta los 500 K, lo que sugiere una fuerte interacción del precursor con el soporte.

A la vista de las pérdidas de masa observadas para estas tres muestras impregnadas se puede determinar la cantidad de precursor adsorbido en función del tiempo y cuándo se alcanza el equilibrio de adsorción, y por tanto la carga máxima de Pt que se puede depositar en los soportes de sílice SBA-15. Para cuantificar las pérdidas de masa de estas muestras se ha seleccionado un intervalo de temperatura entre 423 y 623 K. En este intervalo de temperaturas las pérdidas de masa observadas han sido de 5,5, 7,0 y 6,5 % para los tiempos de impregnación de 1, 4 y 24 horas, respectivamente. Estas



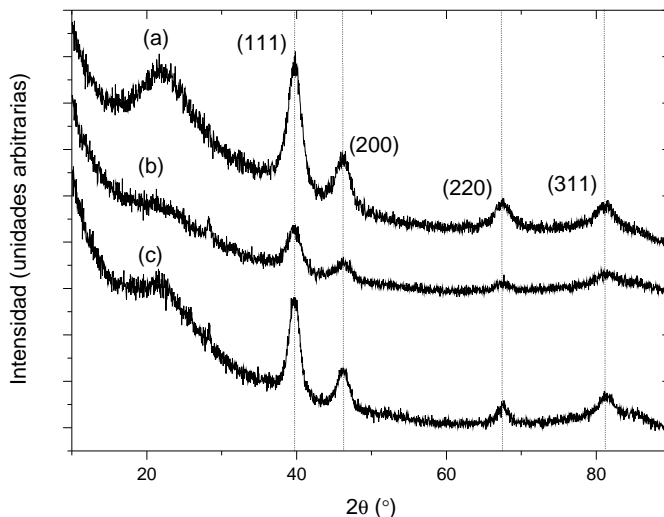
**Figura 8.1.** Análisis termogravimétrico de los soportes de  $\text{SiO}_2$  SBA-15 impregnados a 333,2 K y 13,0 MPa durante 1-(a), 4-(b) y 24 horas-(c) y del precursor  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$ -(d).-

pérdidas de masa corresponden con relaciones molares de  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  de 7,8, 10,0 y 9,1% en masa, respectivamente. Si comparamos estos valores con los valores teóricos que se muestran en la tabla 8.2, se observa que para un tiempo de 1 hora no se ha llegado a alcanzar el equilibrio y no se ha incorporado todo el precursor posible, mientras que a partir de 4 horas ya se ha producido la incorporación completa del precursor en el soporte. Por tanto, el tiempo idóneo de impregnación en este tipo de experimentos sería de 4 horas. En todos los casos la incorporación de  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  sobre el soporte de sílice SBA-15 es muy elevada, lo que indicaría la alta afinidad de este compuesto por el soporte estudiado.

Esto contrasta con los datos de adsorción de este precursor sobre otros soportes que encontramos en la bibliografía y que se han detallado en la introducción del capítulo. Todos los datos de adsorción previamente publicados han sido medidos a densidades de  $\text{CO}_2$  más altas, en las que la incorporación del precursor es mucho menor. En nuestro caso, trabajando a densidades más bajas la adsorción del precursor se ve favorecida, alcanzando una incorporación completa del mismo en el soporte.

Para descartar la posible reducción del precursor en las condiciones de impregnación de 333,2 K y 13,0 MPa se llevaron a cabo análisis por difracción de Rayos X de las muestras impregnadas (no mostrados). En ninguno de los casos se observa la aparición de ninguna reflexión correspondiente a Pt metálico, confirmando la ausencia de reducción del precursor en estas condiciones de impregnación, al menos en forma de nanopartículas de tamaño apreciable. Otra posibilidad es que el compuesto adsorbido sobre la sílice se descomponga parcialmente, quedando los ligandos adsorbidos sobre el mismo y favoreciendo el proceso de adsorción. En cualquier caso, resulta muy

interesante que la incorporación del precursor metálico en este proceso sea completa.

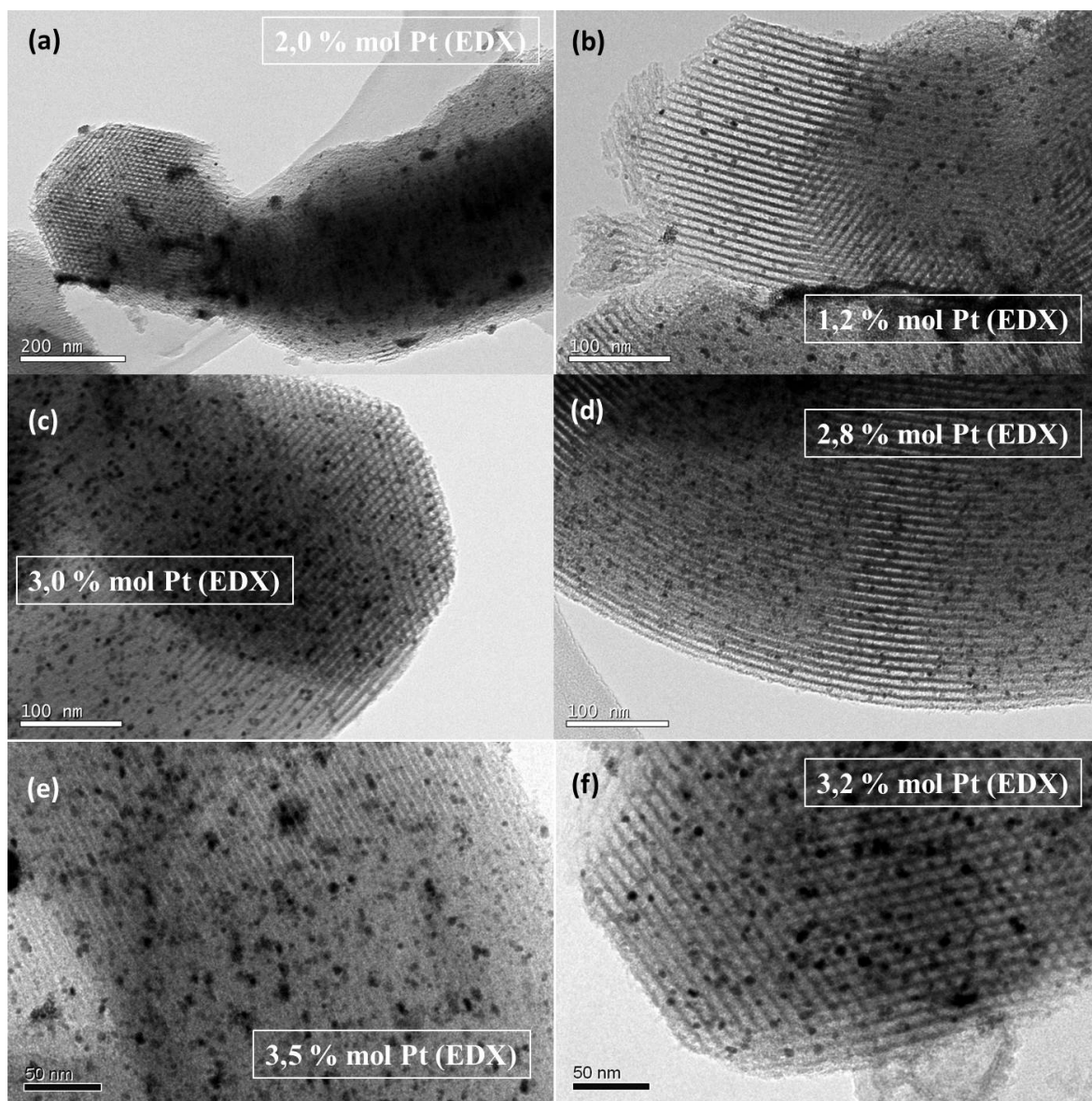


**Figura 8.2.** Difractogramas de las muestras obtenidas por impregnación de  $PtMe_2(cod)$  sobre  $SiO_2$  SBA-15 a 333,2 K y 13,0 MPa durante periodos de tiempo de 1-(a), 4-(b) y 24 horas-(c). Sobre la gráfica se indican los planos cristalográficos correspondientes al Pt metálico de simetría cúbica (PDF-040802).-

Las muestras impregnadas fueron reducidas en un horno tubular en corriente de *forming gas* a 573,2 K durante 4 horas. Se obtuvieron muestras de color negruzco al finalizar este proceso de reducción. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por difracción de Rayos X, tal y como se muestra en la figura 8.2.

En los difractogramas de estas muestras se observa una reflexión ancha e intensa para todas ellas en torno a  $2\theta$  de  $22^\circ$  correspondiente a la estructura amorfa del soporte de  $SiO_2$ . Los restantes picos a  $39,7$ ,  $46,2$ ,  $67,5$  y  $81,3^\circ$  se asignan a las reflexiones (111), (200), (220) y (311) del Pt metálico de simetría cúbica (PDF 040802). A partir del pico más intenso y aplicando la ecuación de Scherrer (ecuación 5.4) es posible estimar el tamaño promedio de las nanopartículas presentes en las diferentes muestras estudiadas. De este modo, el tamaño de partícula estimado para la muestra impregnada durante 1 hora ha sido de 5,0 nm, para la muestra impregnada durante 4 horas el tamaño calculado ha sido de 4,8 nm y, finalmente, para la muestra impregnada durante 24 horas el tamaño estimado ha sido de 6,4 nm.

En la figura 8.3 se presentan imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para estas muestras. Se observan nanopartículas de Pt de forma esférica depositadas en el interior de los canales del soporte en todas las muestras estudiadas, independientemente del tiempo de impregnación empleado. En todos los casos las distribuciones de tamaño de las partículas son bastante homogéneas, aunque en determinadas zonas de las muestras aparecen algunos agregados de mayor tamaño fuera del soporte y regiones de las mismas mucho más vacías que el resto de la muestra.



**Figura 8.3.** Imágenes-TEM-de-las-muestras-obtenidas-por-impregnación-de- $\text{PtMe}_2(\text{cod})$ -sobre- $\text{SiO}_2$  SBA-15-a-333,2-K-y-13,0-MPa-por-periodos-de-tiempo-de-1-(a-y-b),-4-(c-y-d)-y-24-horas-(e-y-f).-Sobre-las-imágenes-se-indica-el-contenido-de-Pt-(en-%-en-mol)-analizado-por-EDX.-

La muestra impregnada durante 1 hora presenta una cantidad de nanopartículas ligeramente inferior al del resto de muestras observadas y una distribución menos homogénea, tal y como se aprecia en las imágenes de la figura 8.3.a y b. Una hora de impregnación parece ser un tiempo insuficiente para que el precursor se difunda y adsorba de manera homogénea sobre este soporte. Este hecho estaría justificado por la menor incorporación de precursor al soporte que se ha observado por análisis termo-

gravimétrico de las muestras antes de ser reducidas.

El contenido de Pt de las muestras observadas por TEM fue determinado por análisis por dispersión de energías de Rayos X (EDX). Estos valores representan un contenido local de Pt en las muestras y se han obtenido del promedio de varias medidas en zonas diferentes de la muestra. La muestra Pt-1 obtenida por impregnación durante 1 hora presenta un contenido de Pt entre 1-2% en mol de Pt, lo que corresponde con una incorporación del metal entre 3,3-6,5% en masa de Pt, por debajo del valor teórico para la carga máxima de esta muestra que es de 10,7% en masa de Pt. Por el contrario, la muestra Pt-2 obtenida por impregnación durante 4 horas muestra un contenido entre 2,8-3,0% en mol de Pt, correspondiente a una carga de 9,0-9,7% en masa de Pt. En esta situación, y comparando con la cantidad de precursor adsorbida en esta muestra mediante ATG, podemos afirmar que la incorporación del mismo ha sido completa. Lo mismo podemos decir de la muestra Pt-3 obtenida por impregnación durante 24 horas, cuyo contenido por EDX ha sido determinado entre 3,2-3,5% en mol, lo que corresponde con una carga de 10,3-11,3% en masa de Pt, algo superior a lo calculado para esta muestra como incorporación completa. En cualquier caso, dentro del error de esta técnica de cuantificación, podemos considerar que para esta muestra la incorporación ha sido igualmente completa.

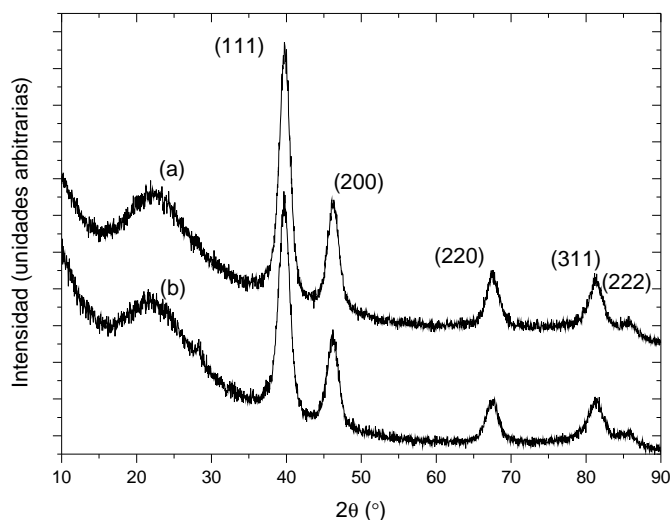
Se puede relacionar el tamaño de partícula promedio estimado mediante la ecuación de Scherrer, el tamaño de partícula observado en las imágenes de microscopia y la carga de metal determinada por EDX en función del tiempo de impregnación empleado. Como hemos visto, un tiempo de impregnación de 1 hora parece insuficiente para la adsorción completa del precursor, dando lugar a partículas pequeñas en el interior del soporte y a agregados más grandes fuera del mismo. A partir de las 4 horas, la incorporación del soporte parece ser completa y en el proceso de reducción se forman partículas de pequeño tamaño, todas ellas en el interior de los canales de la sílice. Por tanto, para esta metodología un tiempo de 4 horas de impregnación del precursor parece ser un tiempo óptimo de operación. Tiempos más largos de impregnación producen partículas más grandes.

Con esta metodología es posible controlar la carga y la morfología de las nanopartículas formadas con el tiempo del proceso de impregnación.

### 8.2.2. Deposición reactiva de Pt sobre $SiO_2$ – SBA-15 con $H_2$ como agente reductor

Los experimentos de deposición reactiva de Pt sobre soportes de  $SiO_2$  – SBA-15 utilizando  $H_2$  como agente reductor se llevaron a cabo en el reactor de alta presión de 60 mL. La disolución del precursor  $PtMe_2(cod)$  se llevó a cabo a 333,2 K y 13,0 MPa durante 1 hora y, tras la adición al reactor de 1,0 MPa de  $H_2$  a través de una celda

auxiliar de acero inoxidable de 30 mL (lo que supone añadir al sistema 0,013 moles de  $H_2$ , un exceso muy grande respecto al necesario para reducir todo el precursor), se emplearon temperaturas de hasta 353,2 K para iniciar la reducción. Esta temperatura se mantuvo entre 1 y 4 horas. Tras la finalización del experimento, el sistema fue despresurizado a través de la válvula de salida en aproximadamente 30 minutos. Se utilizaron cantidades de  $PtMe_2(cod)$  entre 3 y 20 mg y cantidades de soporte SBA-15 entre 30 y 200 mg. Además de variar la temperatura y el tiempo de la etapa de reducción, se manejaron cargas de Pt/SiO<sub>2</sub> entre el 1,5 y 10 % como variable adicional.

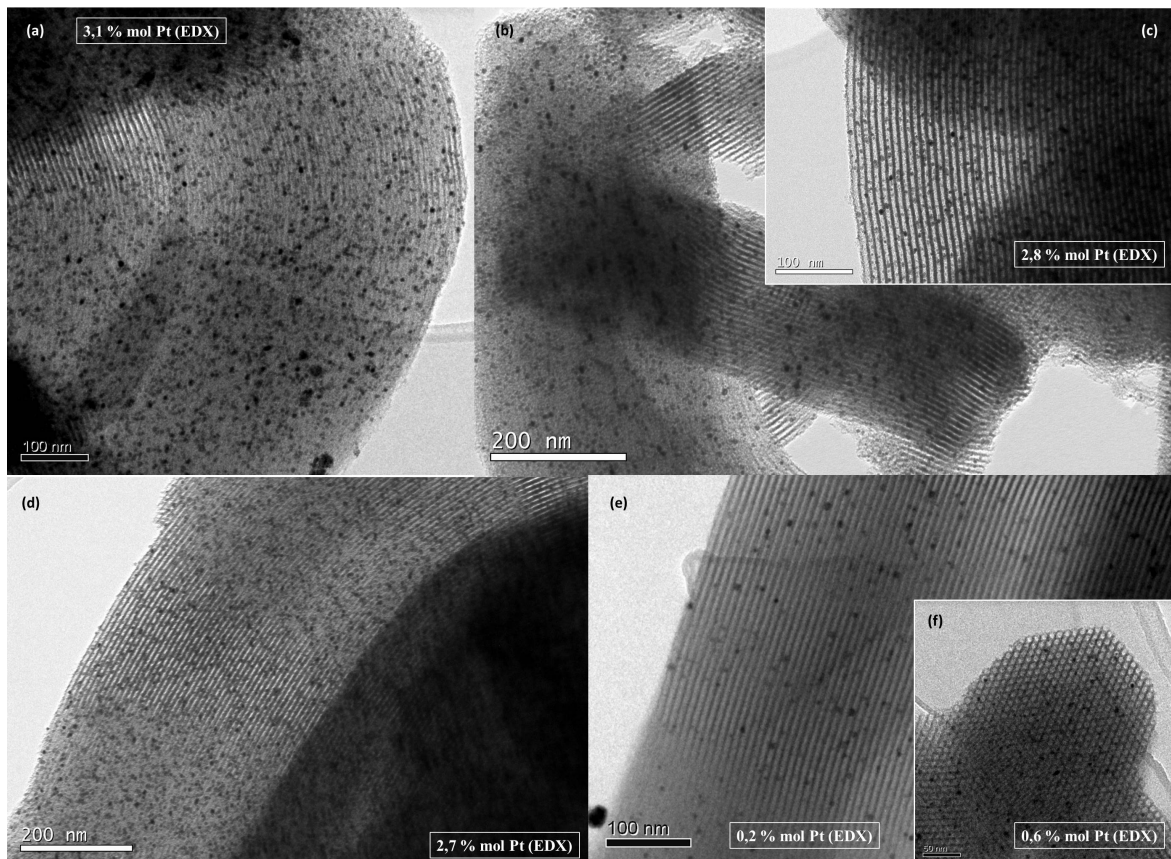


**Figura 8.4.** Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre SiO<sub>2</sub> SBA-15 con H<sub>2</sub> como agente reductor para temperaturas de reducción de 333,2 K (a) y 353,2 K (b). Sobre la gráfica se indican los planos cristalográficos correspondientes al Pt metálico de simetría cúbica (PDF-040802).-

La primera comparativa que se llevó a cabo fue el cambio de temperatura para la etapa de reducción. Se probaron temperaturas de reducción de 333,2 y de 353,2 K (muestras Pt-4 y Pt-5 en la tabla 8.2). Los difractogramas de Rayos X para las muestras obtenidas en estas dos condiciones se presentan en la figura 8.4. Se han identificado picos a valores de  $2\theta$  de 39,7, 46,2, 67,5, 81,3 y 85,7° correspondientes a las reflexiones (111), (200), (220), (311) y (222) características del Pt metálico de simetría cúbica (PDF 040802). Como se puede apreciar ambos difractogramas son muy parecidos en cuanto a la intensidad y anchura de los máximos de difracción característicos del Pt, lo que sugiere que los tamaños de las nanopartículas de Pt depositadas en el interior del soporte en ambas condiciones son muy semejantes. Los tamaños estimados mediante la utilización de la ecuación de Scherrer sobre el pico más intenso de cada muestra, son de 4,6 y 4,8 nm para las temperaturas de reducción de 333,2 y 353,2 K, respectivamente.

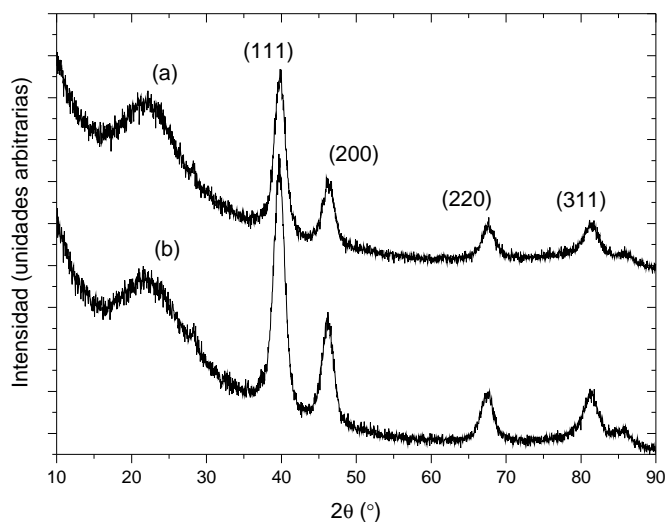
Para comprobar el aspecto de las nanopartículas depositadas en el interior del soporte de SBA-15, ambas muestras se observaron mediante TEM, tal y como se presenta

en la figura 8.5, subfiguras a, b y c. A la vista de las imágenes no podemos afirmar que exista ninguna clara dependencia de las temperaturas de reducción estudiadas con la morfología o la distribución de la nanopartículas de Pt depositadas en el interior del soporte. En ambos experimentos se han obtenidos buenas distribuciones de nanopartículas, siendo la mayor parte de ellas esféricas y depositadas en el interior de los canales del soporte. Además el contenido de Pt de estas muestras determinado por EDX fue de 3,1 y 2,8 % en mol, respectivamente. Estas cantidades corresponden aproximadamente con cargas de Pt de 10 y 9 % en masa, siendo la carga máxima de aproximadamente un 10 %, por lo que podemos afirmar que esta metodología para ambas temperaturas de reducción procede con incorporación completa del precursor.



**Figura 8.5.** Imágenes-TEM-de-las-muestras-obtenidas-por-deposición-reactiva-sobre-SiO<sub>2</sub> SBA-15-con-H<sub>2</sub> como-agente-reductor-con-distintas-condiciones-de-reducción-y-cargas-de-Pt:-reducción-durante-4-horas-a-353,2-K-con-una-carga-de-Pt-del-10%-en-masa-(a),-reducción-durante-4-horas-a-313,2-K-con-una-carga-de-Pt-del-10%-en-masa-(b-y-c),-reducción-durante-1-hora-a-353,2-K-con-una-carga-de-Pt-del-10%-en-masa-(d)-y-reducción-a-353,2-K-durante-4-horas-con-una-carga-de-Pt-del-1,5%-en-masa-(e-y-f).-Sobre-las-imágenes-se-indica-el-contenido-de-Pt-(en%-en-mol)-determinado-por-EDX.-

La siguiente variable estudiada fue el tiempo de la etapa de reducción a una misma temperatura. Se llevaron a cabo experimentos en las que la temperatura de reducción se fijó a 353,2 K y se varió el tiempo de esta etapa entre 1 y 4 horas (muestras Pt-6 y Pt-4 de la tabla 8.2, respectivamente). Los difractogramas de Rayos X de las muestras estudiadas se presentan en la figura 8.6.

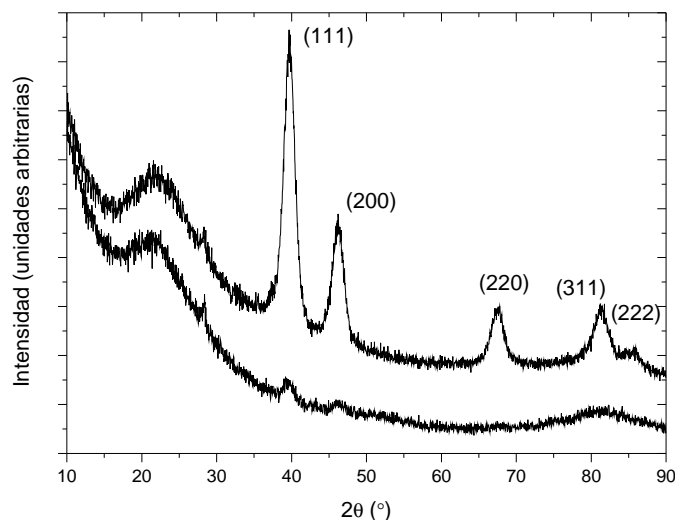


**Figura 8.6.** Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre  $\text{SiO}_2$  SBA-15 utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor con reducción a 353,2 K durante 1 (a) o 4 horas (b). Sobre la gráfica se indican las reflexiones características del Pt metálico de simetría cúbica (PDF-040802).

Ambos difractogramas siguen siendo muy parecidos. Para las dos muestras se han identificado picos a valores de  $2\theta$  de 39,7, 46,2, 67,5, 81,3 y 85,7° correspondientes a las reflexiones (111), (200), (220), (311) y (222) características del Pt metálico de simetría cúbica (PDF 040802). La única diferencia apreciable es la intensidad relativa de los reflexiones presentes, siendo ésta menor en el caso de la muestra reducida durante 1 hora. El tamaño de las nanopartículas de Pt estimado mediante la ecuación de Scherrer para ambas muestras es de 4,8 nm.

Si comparamos las imágenes obtenidas por TEM de la figura 8.5, subfiguras a y d, correspondientes a estas dos muestras, no apreciamos grandes diferencias entre ambas, por lo que el tiempo de reducción no es una variable que tenga mucha influencia en la morfología de las nanopartículas de Pt depositadas. Además, el contenido de Pt en ambas muestras es muy similar, dentro del error experimental, y de la misma forma que en el caso anterior, la incorporación del precursor parece ser completa.

Por último se ha comparado el efecto de la carga máxima de Pt para dos muestras. Se han llevado a cabo experimentos en los que se ha variado la carga máxima de Pt desde 1,5 a 10 % en masa (muestras Pt-7 y Pt-4 de la tabla 8.2).



**Figura 8.7.** Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre  $SiO_2$  SBA-15 empleando  $H_2$  como agente reductor con reducción a 353,2 K durante 4 horas y diferentes cargas de Pt: 1,5 % (a) y 10 % en masa (b). Sobre la gráfica se indican los planos cristalográficos correspondientes al Pt metálico de simetría cúbica (PDF-040802).-

En la figura 8.7 se presentan los difractogramas obtenidos para estas dos muestras. Se puede apreciar que la muestra con menor carga de Pt presenta reflexiones menos intensas que la muestra con la carga mayor, hecho que nos indicaría un menor contenido de Pt. Esta muestra tiene un tamaño estimado de partícula de 2,3 nm aplicando la ecuación de Scherrer, que es significativamente más pequeño que el obtenido para la muestra de mayor carga.

Observando las imágenes de TEM que se presentan en la figura 8.5, subfiguras a, e y f, podemos confirmar este hecho. Los resultados del análisis por EDX para cuantificar el contenido de Pt de la muestra con menor contenido de Pt (muestra Pt-7) fueron de 0,2-0,6 % en mol, lo que se traduce en un contenido promedio de un 1,3 % en masa de Pt. Adicionalmente esta muestra se analizó por Espectroscopia de Emisión por Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) para determinar el contenido de Pt. La cantidad resultante fue de  $(1,6 \pm 0,3)$  % en masa de Pt, un valor muy próximo a la carga máxima teórica del 1,5 % en masa, por lo que podemos corroborar que la incorporación de  $PtMe_2(cod)$  en el soporte de sílice SBA-15 ha sido completa al utilizar esta metodología de síntesis.

Podemos comparar los resultados obtenidos con trabajos previos de la bibliografía. Respecto a soportes de sílice, se han depositado nanopartículas de Pt sobre sílice mesoporosa tipo FSM-16<sup>3</sup>, y MCM-41<sup>33</sup>, y aerogeles de sílice<sup>4</sup>, mientras que utilizando soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15 se han sintetizado nanohilos de Pt, previa eliminación del soporte.<sup>14</sup> En la síntesis de nanopartículas se han utilizado cargas de

Pt por debajo del 3% en masa y las nanopartículas obtenidas han sido de tamaños entre 1,5 y 7,5 nm. Los soportes de sílice FSM-16 permiten obtener tamaños de partícula controlables al permitir este soporte regular el tamaño del poro del mismo. En cuanto a las metodologías utilizadas, en los primeros casos se han empleado  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  y  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  como precursores y distintos cosolventes (acetona, metanol o THF) y las condiciones de operación emplean temperaturas y presiones más elevadas que las que hemos utilizado en este trabajo tanto en la etapa de impregnación del precursor como en la reducción del mismo. Sin embargo, cuando se han sintetizado nanohilos de Pt utilizando como molde un soporte de  $\text{SiO}_2$  – SBA-15 se ha utilizado  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  como precursor y condiciones experimentales muy similares a las que se han presentado aquí, con cargas de Pt mucho más grandes para poder crecer bien los nanohilos. En este caso el soporte era eliminado en la etapa final para obtener los nanohilos libres.

En este trabajo se han depositado nanopartículas de Pt sobre soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15 empleando condiciones experimentales mucho más suaves que las que se presentan en la bibliografía en la mayor parte de los ejemplos. Las distintas metodologías utilizadas para la síntesis de las nanopartículas permiten controlar la morfología y el tamaño de las mismas, así como el contenido de Pt de las muestras. Se ha comprobado que para este soporte y utilizando  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  como precursor la incorporación del mismo es completa, lo que asegura un buen control de la carga metálica en los materiales compuestos. Para las aplicaciones catalíticas en las que se emplean estos materiales compuestos se requieren cargas pequeñas de Pt y una buena dispersión de partículas pequeñas en el interior del soporte, requisitos que pueden alcanzarse con este soporte para las metodologías estudiadas.

### 8.3. Síntesis de nanopartículas de Pt sobre aerogeles de carbón

Los experimentos de deposición de nanopartículas de Pt sobre aerogeles de carbón se llevaron a cabo siguiendo dos metodologías: a) **impregnación** del precursor y posterior descomposición del mismo en *forming gas* a alta temperatura y presión atmosférica y b) **deposición reactiva** utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor. Como en el apartado anterior, los experimentos se llevaron a cabo en el reactor de alta presión de 60 mL.

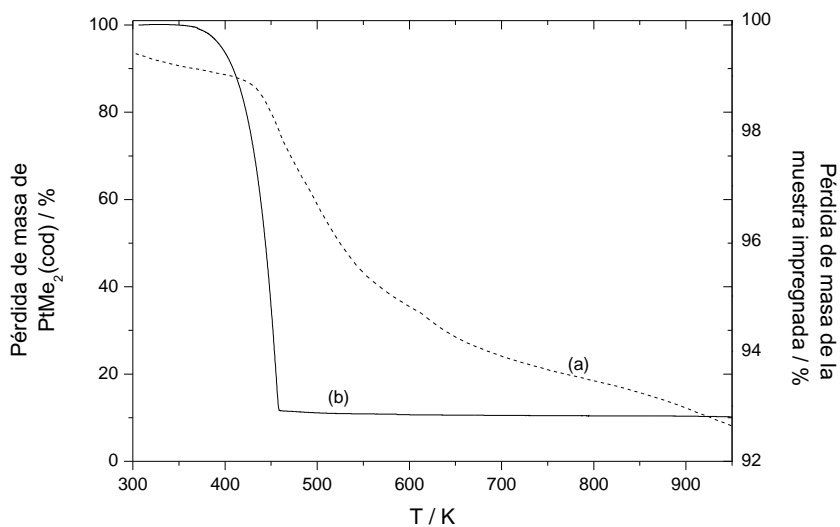
En este caso, el soporte de carbón empleado en estos experimentos fue un aerogel de carbón comercial (código CA-1). Se ha buscado obtener distribuciones homogéneas de partículas con la menor carga posible de Pt con el objetivo de abaratar el coste del material a emplear como catalizador. Los experimentos llevados a cabo y que se recogen en la tabla 8.3 permitieron estudiar la influencia de la metodología y del contenido de Pt en la morfología y el tamaño de la partículas depositadas en el interior del soporte.

**Tabla 8.3.** Experimentos de deposición de nanopartículas de Pt sobre aerogeles de carbón empleando  $scCO_2$ .

Muestra	Metodología	Precursor	Pt:SiO <sub>2</sub>	Impregnación			Reducción		Reductor	Carga máxima Pt (% en masa)
				T / K	P / MPa	t / h	T / K	t / h		
Pt-8	Impregnación CO <sub>2</sub>	PtMe <sub>2</sub> (cod)	0,0086	333,2	13,0	24	473,2	4	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,5
Pt-9			0,17	333,2	13,0	24	473,2	4		10,1
Pt-10	Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	PtMe <sub>2</sub> (cod)	0,025	333,2	13,0	1	353,2	1	H <sub>2</sub>	1,5
Pt-11			0,17	333,2	13,0	1	333,2	1		10,1

### 8.3.1. Deposición de Pt sobre aerogeles de carbón por impregnación

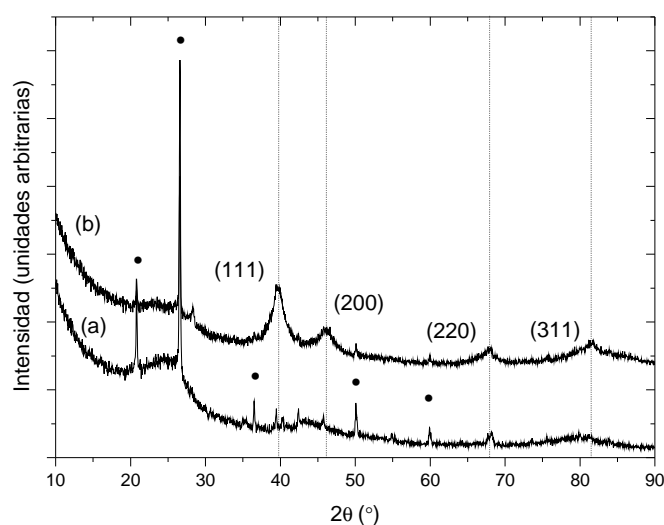
Los experimentos de deposición de nanopartículas de Pt mediante impregnación de PtMe<sub>2</sub>(cod) sobre aerogeles de carbón se llevaron a cabo en el reactor de alta presión de 60 mL a 333,2 K y 13,0 MPa durante 24 horas, empleando entre 100 y 2000 mg de soporte y 20 mg de PtMe<sub>2</sub>(cod), para conseguir cargas máximas de Pt entre 0,5 y 10 % en masa (muestras Pt-8 y Pt-9 de la tabla 8.3, respectivamente).

**Figura 8.8.** Análisis termogravimétrico de la muestra obtenida por impregnación de PtMe<sub>2</sub>(cod) sobre aerogel de carbón a 333,2 K y 13,0 MPa durante 24 horas (a) y del precursor PtMe<sub>2</sub>(cod) (b).

Se determinó la cantidad de precursor impregnada en el soporte mediante análisis termogravimétrico en corriente de N<sub>2</sub> con un flujo de 100 mL/min y una rampa de calentamiento de 10 K/min hasta una temperatura de 973,2 K. En la figura 8.8 se ha representado la pérdida de masa en % frente a la temperatura para la muestra impregnada a 333,2 K y 13,0 MPa durante 24 horas. Junto a ella se ha representado el análisis termogravimétrico del precursor por separado. En el intervalo de temperatura entre 423 a 700 K se observa una pérdida de masa aproximada del 7 %, lo que corresponde con

una incorporación de Pt en el soporte del 9,5 % en masa, algo inferior a los 10,1 % en masa esperados teóricamente. Por otro lado destaca la pérdida de masa que se observa en esta muestra a temperaturas por encima de 900 K y que está asociada al soporte. A la vista de estos resultados parece que la incorporación del precursor sobre el soporte mediante esta metodología no es completa.

En la figura 8.9 se presentan los difractogramas obtenidos para estas dos muestras. Cabe destacar que estas reflexiones son muy poco intensas para la muestra con menor contenido de Pt debido a la pequeña cantidad de partículas de Pt presentes en ella.

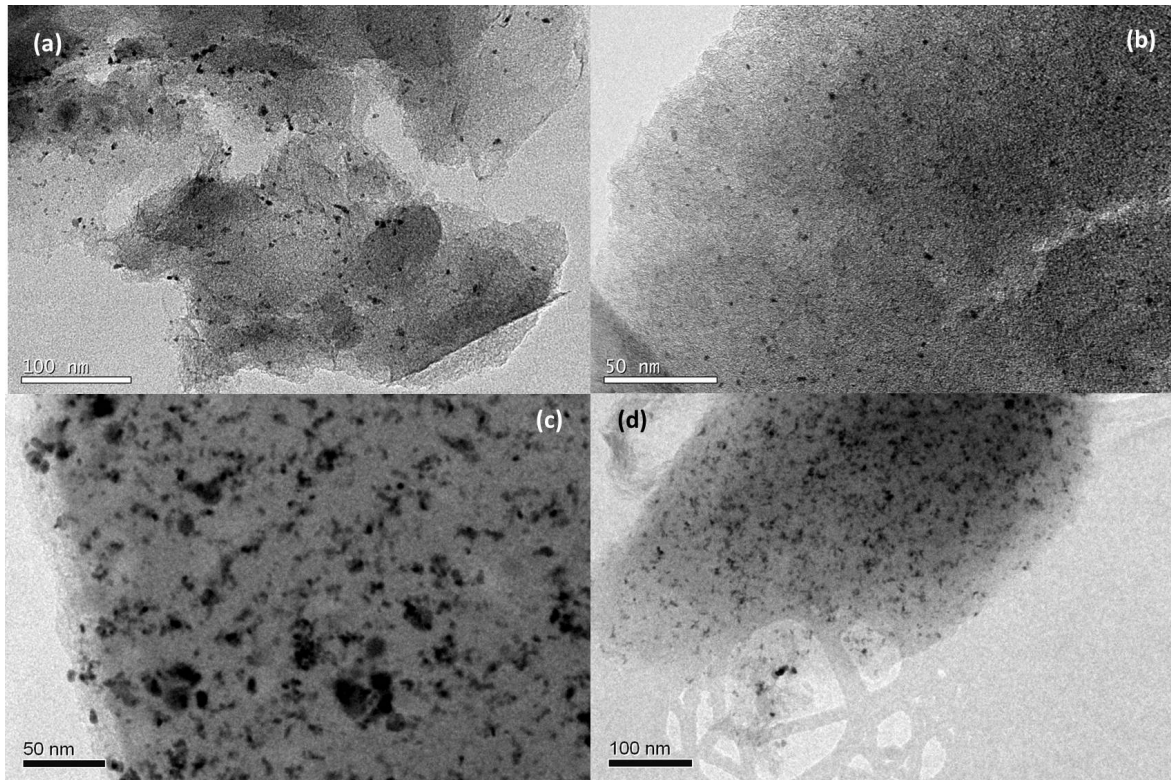


**Figura 8.9.** Difractogramas de las muestras obtenidas por impregnación de  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  sobre aerogeles de carbón a 333,2 K y 13,0 MPa durante 24 horas para diferentes cargas de Pt: 0,5 (a) y 10 % en masa (b). Sobre la gráfica se indican los planos cristalográficos correspondientes al Pt metálico de simetría cúbica (PDF-040802). Se han señalado con • las reflexiones correspondientes al soporte de carbón.

Para ambas muestras es posible asignar las reflexiones (111), (200), (220) y (311) características del Pt metálico de simetría cúbica (PDF 040802) a los picos con valores de  $2\theta$  de 39,7, 46,2, 67,5 y 81,3° en el difractograma. En la figura, además, se han señalado las reflexiones que corresponden con la estructura grafitica del soporte, que aunque amorfo presenta un cierto orden estructural. La estimación del tamaño de partícula para la muestra con mayor contenido de Pt haciendo uso de la ecuación de Scherrer fue de 4,3 nm.

Las imágenes de TEM de estas muestras se presentan en la figura 8.10. En la muestra con menor contenido de Pt se observan regiones en las que se ha depositado nanopartículas de Pt de forma esférica con una buena distribución sobre la superficie del soporte (figuras 8.10.a y b). La heterogeneidad en la composición química del soporte de carbón que se ha observado mediante análisis EDX por TEM no facilita

obtener distribuciones homogéneas de partículas sobre el mismo. Además se han observados pequeños agregados de Pt con formas irregulares, posiblemente formados por la adhesión de otras partículas más pequeñas. Las partículas depositadas en esta muestra son de unos 3,5-4 nm y en algunos puntos se han agregado ligeramente.



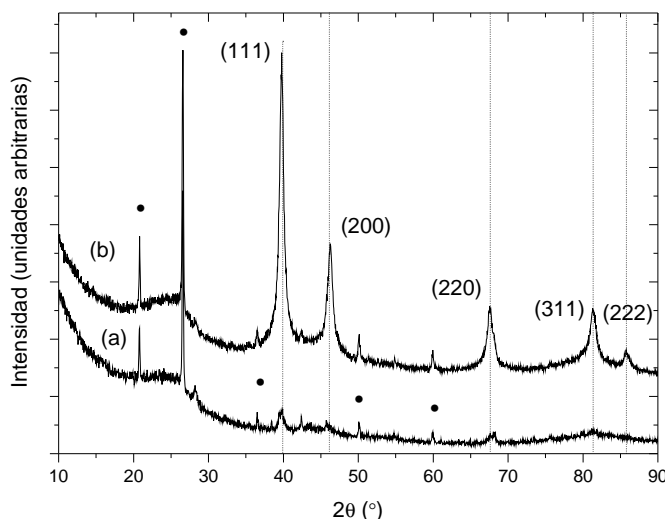
**Figura 8.10.** Imágenes-TEM-de-las-muestras-obtenidas-por-impregnación-sobre-aerogel-de-carbón-a-333,2-K-y-13,0-MPa-durante-24-horas-para-diferentes-cargas-de-Pt:-0,5-(a-y-b)-y-10%-en-masa-(c-y-d).-

Por el contrario, para la muestra con mayor contenido de Pt (figuras 8.10.c y d) observamos una mayor presencia de nanopartículas de Pt, con una distribución estrecha de tamaños, pero en muchos casos estas nanopartículas se han agregado entre ellas, dando lugar a nanopartículas de tamaño mucho mayor. Las partículas primarias son de unos 5 nm, tamaño bastante coincidente con el tamaño estimado con la ecuación de Scherrer.

Como ocurre en este tipo de muestras cuyo soporte es de carbono no es posible cuantificar el contenido de metal por EDX. La muestra cuyo contenido teórico de Pt fue fijado en 0,5% en masa fue analizada por Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). Los resultados del análisis arrojaron un valor de  $(0,54 \pm 0,03)$  % en masa de Pt, por lo que podemos afirmar que la incorporación de  $PtMe_2(cod)$  en el soporte es completa y también la conversión a su forma metálica en el proceso de reducción.

### 8.3.2. Deposición reactiva de Pt sobre aerogeles de carbón con $H_2$ como agente reductor

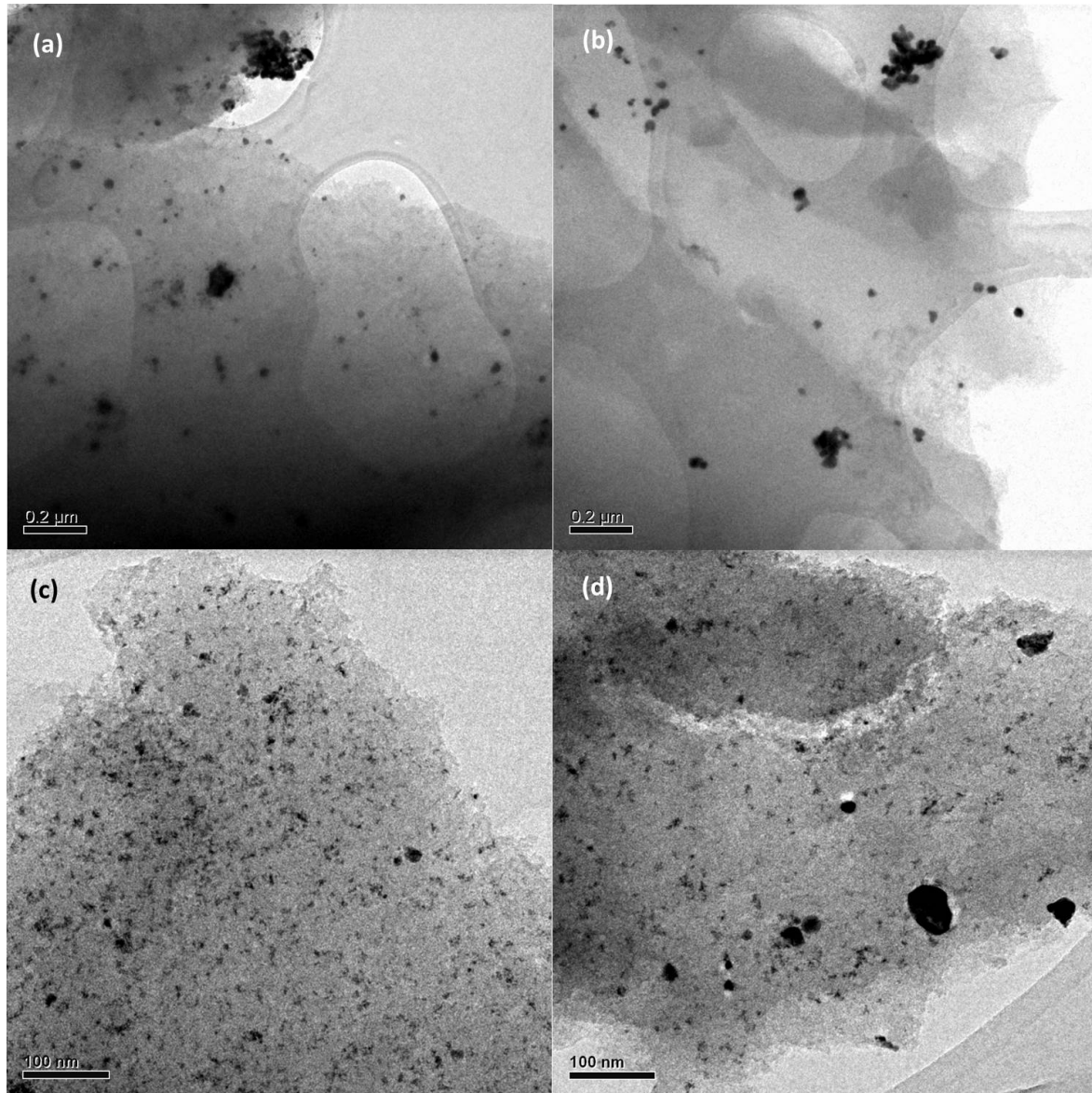
Los experimentos de deposición de nanopartículas de Pt sobre soportes de carbón poroso mediante deposición reactiva utilizando  $H_2$  como agente reductor se llevaron a cabo en el reactor de alta presión de 60 mL. La etapa de disolución del precursor  $PtMe_2(cod)$  se llevó a cabo a 333,2 K y 13,0 MPa durante 1 hora y, tras la adición de 1,0 MPa de  $H_2$  a través de una celda auxiliar de acero inoxidable, se subió la temperatura hasta 353,3 K para iniciar la etapa de reducción; esta temperatura se mantuvo durante 1 hora. Para finalizar el experimento, el sistema se despresurizó a través de la válvula de salida durante 30 minutos. Se emplearon cantidades de soporte entre 100 y 1000 mg de soporte de carbón poroso y entre 15 y 25 mg de precursor  $PtMe_2(cod)$ , para conseguir cargas máximas teóricas de Pt entre 1,5 y 10 % en masa (muestras Pt-10 y Pt-11 de la tabla 8.3, respectivamente).



**Figura 8.11.** Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre aerogel de carbón utilizando  $H_2$  como agente reductor con reducción de 353,2 K y diferentes cargas de Pt: 1,5 (a) y 10 % en masa (b). Sobre la gráfica se indican los planos cristalográficos correspondientes al Pt metálico de simetría cúbica (PDF-040802). Se han señalado con ● las reflexiones correspondientes al soporte de carbón.

Los difractogramas obtenidos para estas muestras se presentan en la figura 8.11. La muestra con el contenido mayor de Pt exhibe picos mucho más intensos para las reflexiones características del Pt metálico de simetría cúbica (PDF 040802). Las reflexiones de los planos (111), (200), (220), (311) y (222) aparecen a valores de  $2\theta$  de 39,7, 46,2, 67,5, 81,3 y 85,7° en el difractograma. Además se observan otros máximos de difracción que aparecen en el propio soporte de carbón. Haciendo uso de la ecuación de Scherrer en la reflexión más intensa del Pt se obtienen unos valores estimados de tamaño de las

nanopartículas presentes en las muestras de 10,3 y 12,5 nm, para los contenidos de 1,5 y 10 % en masa de Pt, respectivamente.



**Figura 8.12.** Imágenes-TEM-de-las-muestras-obtenidas-por-deposición-reactiva-sobre-aerogel-de-carbón-empleando- $H_2$  como-agente-reductor-para-cargas-máximas-de-Pt-de-1,5-(a-y-b)-y-10%-en-masa-(c-y-d).-

Estas muestras fueron observadas por TEM y las imágenes obtenidas se muestran en la figura 8.12. La muestra con un contenido menor de Pt presenta una baja concentración de partículas de tamaño de 10-20 nm en su superficie, muchas de ellas agregadas formando *clusters* de hasta 100-200 nm (figuras 8.12.a y b), incluso amplias regiones del soporte vacías. En general, esta muestra es muy heterogénea y la distribución de las

nanopartículas es bastante irregular, posiblemente debido al propio soporte. Lo observado en estas imágenes de microscopía electrónica de transmisión está en buen acuerdo con la baja intensidad de las señales que aparecen en el difractograma obtenido para esta muestra, como hemos visto anteriormente, y con el tamaño estimado a partir de la ecuación de Scherrer.

La muestra con un contenido mayor de Pt presenta un notable aumento del número de nanopartículas de Pt que observamos en las imágenes (figuras 8.12.c y d) como consecuencia de esta mayor carga de metal. La distribución de las nanopartículas en la superficie del soporte es muy buena en este caso, si bien es verdad que en algunas regiones se observan partículas agregadas (entre 20-50 nm) y zonas con una menor presencia de partículas. Posiblemente este hecho sea debido a la heterogeneidad en la composición química del soporte, como ya hemos visto para la muestra con menor contenido de Pt. El tamaño de partículas observado es de aproximadamente unos 10 nm, que está en buen acuerdo con el tamaño estimado haciendo uso de la ecuación de Scherrer.

Parece ser que con este soporte la tendencia a la agregación de las nanopartículas depositadas depende fuertemente de la cantidad de Pt que estemos depositando y en menor medida de la metodología empleada, ya que hemos visto que mediante impregnación sobre este soporte la partículas se distribuyen adecuadamente por el mismo sin apenas agregación.

Los principales soportes empleados en la bibliografía son soportes carbonosos, aerogeles de carbón,<sup>6-8</sup> nanotubos de carbono de diversa índole<sup>10-12, 15, 22, 27, 28</sup> u otro tipo de carbones amorfos y carbones activos.<sup>9, 15-17, 21, 23, 26, 28, 32</sup> Las nanopartículas de Pt que se obtienen en estos trabajos suelen ser pequeñas (entre 1-6 nm) y las cargas de Pt empleadas mucho más elevadas que las que hemos utilizado (a partir de 10-40 % en masa). Las condiciones experimentales que se han empleado para la síntesis de estas nanopartículas emplean temperaturas y presiones mucho más elevadas para la etapa de disolución del precursor en  $scCO_2$  y posterior impregnación del mismo en el soporte y etapas de reducción del material impregnado en atmósfera inerte a mayores temperaturas. La variación de esta temperatura de reducción en estas condiciones permite controlar el tamaño de las nanopartículas depositadas.

Para este soporte y empleando  $PtMe_2(cod)$  como precursor se ha comprobado que la incorporación del mismo en el soporte es completa, al igual que ocurriera en el soporte de sílice SBA-15. De este modo es posible controlar la carga de metal y la distribución de las nanopartículas en el interior del soporte. Se ha observado que cantidades grandes de Pt favorecen la formación de agregados, mientras que pequeñas cantidades de Pt dan lugar a mejores distribuciones de partículas por el soporte.

## 8.4. Síntesis de nanopartículas de Pt sobre láminas de grafeno

La deposición de nanopartículas de Pt sobre láminas de óxido de grafeno reducido (rGO) se llevó a cabo siguiendo dos metodologías diferentes: a) **impregnación** del precursor y posterior descomposición del mismo en *forming gas* a alta temperatura y presión atmosférica y b) **deposición reactiva** utilizando  $H_2$  como agente reductor.

En la tabla 8.4 se presentan los datos más relevantes de las muestras obtenidas a partir de estas metodologías y los experimentos que se detallan a continuación.

**Tabla 8.4.** Experimentos de deposición de nanopartículas de Pt sobre láminas de óxido de grafeno reducido empleando  $scCO_2$ .

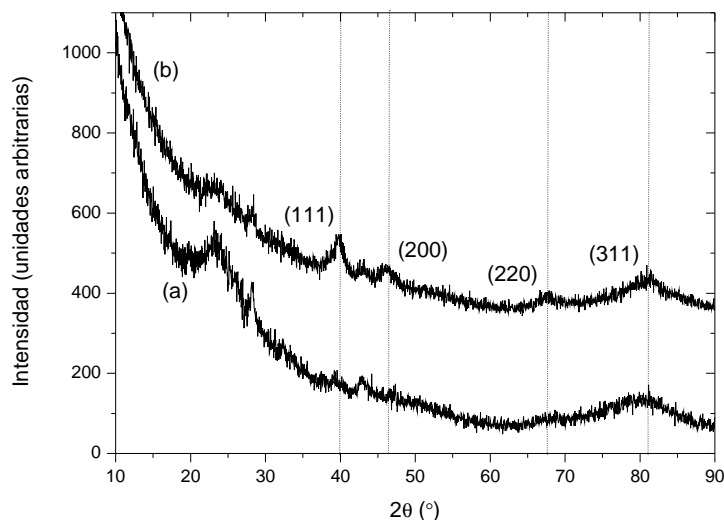
Muestra	Metodología	Precursor	Pt:SiO <sub>2</sub>	Impregnación			Reducción		Reductor	Carga máxima Pt (% en masa)
				T / K	P / MPa	t / h	T / K	t / h		
Pt-12	Impregnación CO <sub>2</sub>	PtMe <sub>2</sub> (cod)	0,025	333,2	13,0	1	473,2	4	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1,5
Pt-13			0,17	333,2	13,0	24	473,2	4		10,1
Pt-14	Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	PtMe <sub>2</sub> (cod)	0,047	333,2	13,0	1	353,2	1	H <sub>2</sub>	2,7
Pt-15			0,17	333,2	13,0	1	333,2	1		10,0

### 8.4.1. Deposición de Pt sobre rGO por impregnación

Los experimentos de deposición de nanopartículas de Pt por impregnación del precursor PtMe<sub>2</sub>(cod) sobre láminas de óxido de grafeno reducido se llevaron a cabo en el reactor de alta presión de 60 mL a 333,2 K y 13,0 MPa durante periodos de tiempo entre 1 y 24 horas, empleando entre 60 y 200 mg de soporte y entre 5 y 10 mg de PtMe<sub>2</sub>(cod), para conseguir cargas máximas teóricas de Pt entre 1,5 y 10 % en masa (muestras Pt-12 y Pt-13 de la tabla 8.4, respectivamente).

El análisis por difracción de Rayos X de estas muestras se presenta en la figura 8.13. Se observa que para la muestra con la carga mayor de Pt las señales que aparecen en el difractograma aún siendo débiles son algo más intensas que en la muestra con la carga menor. En ambas muestras se pueden identificar picos a valores de  $2\theta$  de 39,7, 46,2, 67,5 y 81,3° que corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311) del Pt metálico de simetría cúbica (PDF 040802). Se han señalado también los picos correspondientes a los planos (002) y (101) del propio soporte de grafeno. El tamaño de partícula estimado por Scherrer a partir de la reflexión más intensa para la muestra con el contenido mayor de Pt fue de 5,5 nm.

Las imágenes de TEM obtenidas para estas muestras se presentan en la figura 8.14. En la muestra que contiene una menor carga de Pt se observan pocas nanopartículas depositadas en la superficie del grafeno pero bien distribuidas y con una morfología esférica todas ellas (figuras 8.14.a y b). En comparación, la muestra con la carga mayor

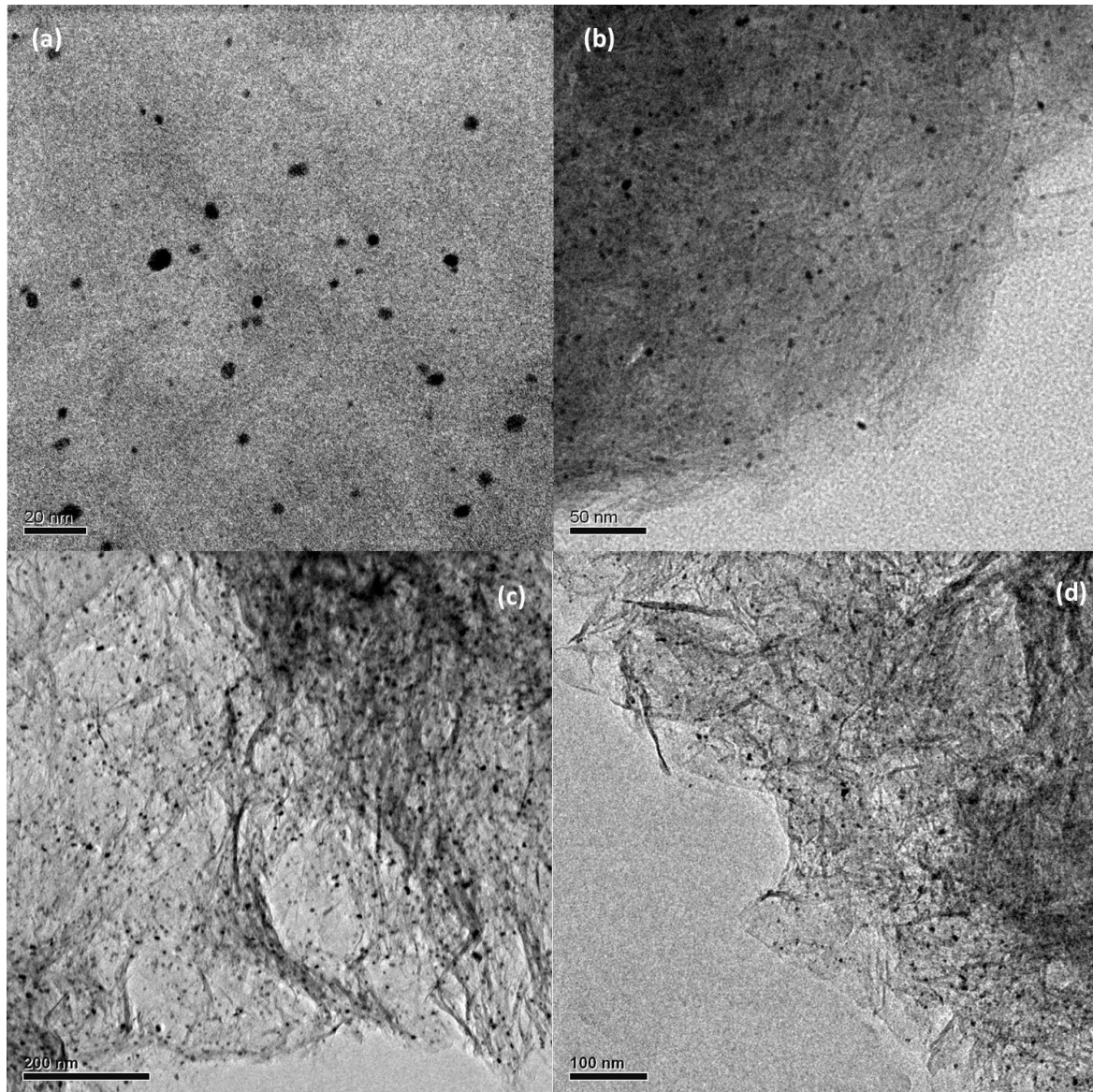


**Figura 8.13.** Difractogramas de las muestras obtenidas por impregnación de  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  sobre láminas de óxido de grafeno reducido a 333,2 K y 13,0 MPa durante periodos de tiempo entre 1 y 24 horas para diferentes cargas de Pt: 1,5% (a) y 10% en masa (b). Sobre la gráfica se indican los planos cristalográficos correspondientes al Pt metálico de simetría cúbica (PDF-040802).-

presenta un mayor número de nanopartículas en la superficie del grafeno – hay casi 10 veces más metal que en la muestra anterior – repartidas de forma muy homogénea y de tamaños muy similares (figuras 8.14.c y d). La muestra con un contenido menor de Pt presenta nanopartículas de un tamaño de 2-3 nm que se sitúan fundamentalmente en la superficie del grafeno cuando está expuesta o bien entre las láminas del mismo cuando se apilan en una estructura muy similar a la del grafito. Por el contrario, la muestra con un contenido mayor de Pt presenta nanopartículas de alrededor de 5 nm en una distribución muy estrecha de tamaños. A la vista de las imágenes observadas para ambos casos, la distribución de las nanopartículas en el soporte es muy regular y el tamaño de las nanopartículas observadas está en buen acuerdo con el tamaño estimado a partir de la ecuación de Scherrer. Como en los ejemplos anteriores se obtienen partículas mayores a mayor carga del metal.

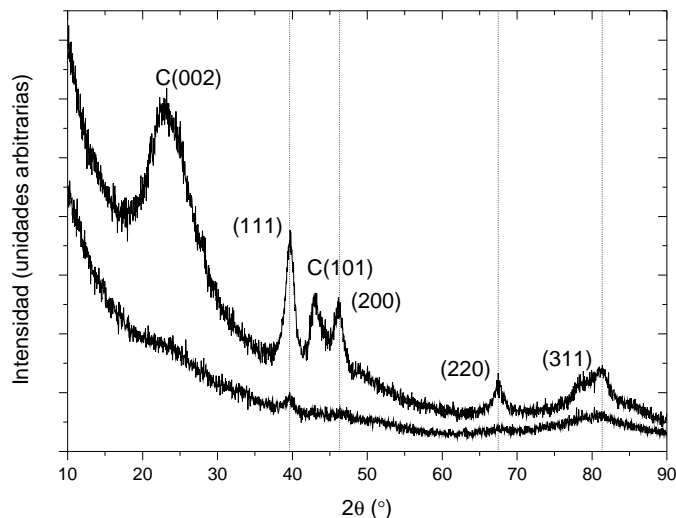
#### 8.4.2. Deposición reactiva de Pt sobre rGO con $\text{H}_2$ como agente reductor

Los experimentos de deposición de nanopartículas de Pt sobre láminas de óxido de grafeno reducido mediante deposición reactiva utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor se llevaron a cabo en el reactor de alta presión de 60 mL. La etapa de disolución del precursor  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  se llevó a cabo a 333,2 K y 13,0 MPa durante 1 hora y, tras la adición de 1,0 MPa de  $\text{H}_2$  a través de una celda auxiliar de acero inoxidable, se subió



**Figura 8.14.** Imágenes-TEM-de-las-muestras-obtenidas-por-impregnación-de- $PtMe_2(cod)$ -sobre-láminas-de-óxido-de-grafeno-reducido-a-333,2-K-y-13,0-MPa-durante-1-o-24-horas-para-diferentes-cargas-de-Pt:-1,5-(a-y-b)-y-10%-en-masa-(c-y-d).-

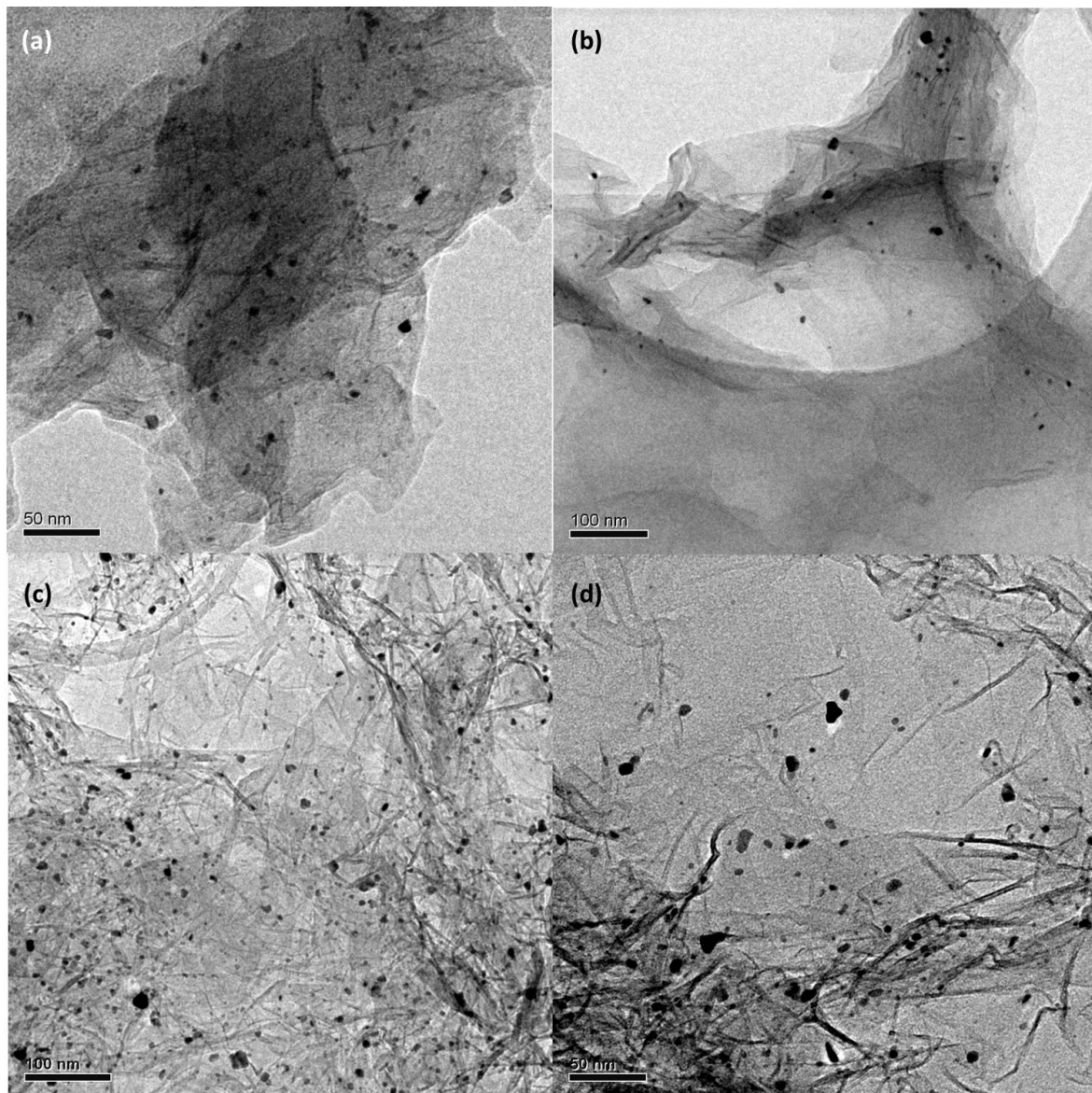
la temperatura hasta 353,3 K para iniciar la etapa de reducción; esta temperatura se mantuvo durante 1 hora. Para finalizar el experimento, el sistema se despresurizó a través de la válvula de salida durante 30 minutos. Se emplearon 60 mg de soporte de carbón poroso y entre 3 y 10 mg de precursor  $PtMe_2(cod)$ , para conseguir cargas máximas teóricas de Pt entre 3 y 10 % en masa (muestras Pt-14 y Pt-15 de la tabla 8.3, respectivamente).



**Figura 8.15.** Difractogramas de las muestras obtenidas por deposición reactiva sobre láminas de óxido de grafeno reducido empleando  $H_2$  como agente reductor. Sobre la gráfica se indican los planos cristalográficos correspondientes al Pt metálico de simetría cúbica (PDF-040802) y los propios del soporte de grafeno.

El análisis por difracción de Rayos X de estas muestras se presenta en la figura 8.15. En ambos casos podemos identificar las reflexiones (111), (200), (220) y (311) del Pt metálico de simetría cúbica (PDF 040802) a valores de  $2\theta$  de 39,7, 46,2, 67,5 y 81,3°. También están presentes las reflexiones (002) y (101) del propio soporte de grafeno a valores de  $2\theta$  de 23 y 43°, a consecuencia de la agregación parcial de las láminas de grafeno. Como ocurriera para la metodología anterior, la muestra con un contenido menor de Pt exhibe unas reflexiones debidas a la presencia de Pt metálico de poca intensidad, mientras que la muestra con un alto contenido de Pt muestra unos picos mucho más intensos. Los tamaños de partícula estimados a partir de la ecuación de Scherrer para estas muestras fueron de 2,5 y 6,6 nm, para las muestras con contenido del 3 y el 10% en masa de Pt, respectivamente. Mayores concentraciones producen mayores tamaños de partícula.

En cuanto al aspecto de las nanopartículas que observamos mediante TEM (figura 8.16) podemos decir que para las dos cantidades de Pt utilizadas la distribución de las mismas sobre la superficie del soporte es bastante homogénea, aunque en ocasiones éstas forman pequeños agregados. La muestra con menor contenido de Pt presenta un menor número de nanopartículas de tamaño bastante homogéneo de tamaño alrededor de los 5 nm, aunque algunas partículas alcanzan los 10 nm. Cabe mencionar que muchas zonas de la superficie parecen vacías. En la muestra con mayor contenido de Pt observamos una mayor cantidad de nanopartículas, bastante mejor distribuidas en el soporte y de mayor tamaño (por encima de los 10 nm todas, aunque sigue habiendo partículas más pequeñas entre ellas), muchas de ellas formando pequeños agregados de hasta 15 nm.



**Figura 8.16.** Imágenes-TEM-de-las-muestras-obtenidas-por-deposición-reactiva-sobre-láminas-de-óxido-de-grafeno-reducido-empleando- $H_2$  como-agente-reductor.-

Estos tamaños concuerdan con los valores estimados a partir de la ecuación de Scherrer. Para cargas similares, los tamaños de las nanopartículas de Pt obtenidos por esta vía son ligeramente superiores a los obtenidos por impregnación.

En la bibliografía encontramos algunos trabajos que detallan la deposición de nanopartículas de Pt sobre láminas de grafeno. En concreto, *Zhao et al.* han depositado nanopartículas de Pt empleando como precursores  $Pt(acac)_2$ <sup>26</sup>, y  $PtMe_2(cod)$ .<sup>31</sup> En el primer caso, debido a la baja solubilidad de  $Pt(acac)_2$  en  $scCO_2$ , requieren del empleo

de metanol como cosolvente. La etapa de impregnación se ha llevado a cabo a 473 K y 12,0 MPa para, tras la adición de  $H_2$  como agente reductor, subir la temperatura hasta las 573 K. Las nanopartículas depositadas tienen tamaños de alrededor de 3,3 nm, con distribuciones bastante estrechas de tamaños. Cuando emplean  $PtMe_2(cod)$  como precursor, llevan a cabo la etapa de impregnación de este compuesto a 343 K y 24,5 MPa y la etapa de reducción se realiza en corriente de  $N_2$  a 673 K. Las partículas depositadas con esta metodología presentan tamaños entre 1-5 nm. Los materiales compuestos fabricados en estos trabajos tienen cargas de Pt muy elevadas (entre 20-30 % en masa).

Por el contrario, las metodologías descritas anteriormente para sintetizar materiales compuestos Pt/rGO sintetizados permite trabajar en condiciones de temperatura y presión más bajas que las que se describen en la bibliografía, obteniéndose nanopartículas de Pt de tamaños comparables y con cargas más pequeñas. Haciendo uso de estas metodologías es posible controlar el tamaño de las partículas depositadas y la carga metálica al ser la incorporación del precursor completa.

## 8.5. Conclusiones

Se han depositado nanopartículas de Pt sobre sílice mesoporosa tipo SBA-15, carbones porosos y láminas de óxido de grafeno reducido mediante deposición con  $CO_2$  supercrítico utilizando  $PtMe_2(cod)$  como precursor metálico y haciendo uso de dos metodologías: impregnación de este precursor sobre el soporte y posterior reducción del mismo a alta temperatura y atmósfera reductora y deposición reactiva utilizando  $H_2$  como agente reductor. En todos los casos la deposición de las nanopartículas de Pt sobre los diferentes soportes ha sido exitosa.

La impregnación de  $PtMe_2(cod)$  sobre sílice mesoporosa tipo SBA-15 y posterior reducción del precursor a alta temperatura en corriente de *forming gas* permite depositar partículas pequeñas de tamaño ligeramente inferior a la anchura de los canales mesoporosos del soporte. Sin embargo, en algunas zonas de las muestras aparecen grandes agregados metálicos fuera del soporte. Un estudio del tiempo de impregnación para esta metodología indicó que un tiempo de 1 hora es insuficiente para lograr la máxima incorporación del precursor en el interior del soporte mientras que a partir de las 4 horas la incorporación ya es completa.

Por el contrario, mediante deposición reactiva sobre este mismo soporte empleando  $H_2$  como agente reductor es posible obtener una mejor distribución de las partículas en el interior del soporte de sílice. Se han probado distintas variables para esta metodología como el tiempo y la temperatura de la etapa de reducción o la carga inicial de Pt. No se ha observado ningún cambio significativo en la distribución, el tamaño o la morfología de las nanopartículas depositadas con los cambios estudiados. En todos los casos la incorporación del precursor parece completa. Los tamaños de las nanopartículas por

esta vía son, sin embargo, ligeramente superiores a los obtenidos por impregnación.

En el caso de los aerogeles de carbón, mediante la impregnación de  $PtMe_2(cod)$  y posterior reducción en horno en atmósfera de *forming gas* se obtienen nanopartículas de tamaño bastante mayor (por encima de los 5-10 nm) con tendencia a formar agregados de mayor tamaño (de hasta 25-30 nm o incluso más). Reduciendo la cantidad de Pt utilizada en los experimentos se pueden paliar estos efectos y obtener una buena distribución de nanopartículas de menor tamaño en el interior del soporte y reducir en gran medida la presencia de agregados más grandes.

Las partículas obtenidas mediante deposición reactiva sobre carbones porosos utilizando  $H_2$  como agente reductor son de tamaños ligeramente más grandes que los obtenidos por impregnación (alcanzando tamaños entre 10-15 nm). Además, la tendencia a la agregación de las partículas también es mayor como consecuencia del método de reducción empleado. La reducción de este tipo de precursores organometálicos con  $H_2$  procede de una forma autocatalítica y el control de la morfología de las nanoestructuras depositadas es menor. Incluso utilizando cargas de Pt mucho más pequeñas se obtienen grandes agregados en el interior del soporte y la distribución de las partículas es muy heterogénea.

Finalmente estas metodologías se han utilizado para depositar nanopartículas de Pt sobre láminas de óxido de grafeno reducido. Mediante impregnación de  $PtMe_2(cod)$  sobre este soporte obtenemos una muy buena distribución de partículas depositadas en las láminas del grafeno en cuanto a tamaños y dispersión de las mismas por la superficie. Además no se observa agregación de las partículas como ocurriría para esta metodología con el soporte de carbón poroso. La disminución del contenido de Pt en la muestra da como resultado una distribución muy buena de las partículas sobre el soporte.

Para la deposición reactiva sobre láminas de óxido de grafeno reducido con  $H_2$  como agente reductor las partículas que se obtienen son ligeramente más grandes que con la metodología anterior, apareciendo también pequeños agregados de partículas y siendo la distribución de partículas algo más heterogénea. La disminución de la cantidad de Pt en la muestra permite obtener un menor número de partículas, pero de tamaño bastante similar a la metodología anterior y con una distribución de partículas del mismo orden.

En todos los soportes empleados observamos una fuerte interacción del precursor con el soporte, lo que lleva a incorporaciones del mismo prácticamente completas. Esta es la principal aportación de este trabajo, que parece estar directamente relacionado con las condiciones de presión y temperatura elegidas. Como se comentó anteriormente, la posible descomposición parcial del precursor sobre los soportes utilizados debe ser considerada.

# Bibliografía

- [1] J.J. Watkins and T.J. McCarthy. Polymer/Metal Nanocomposite Synthesis in Supercritical CO<sub>2</sub>. *Chemistry of Materials*, 7:1991–1994, 1995.
- [2] J.J. Watkins, J.M. Blackburn, and T.J. McCarthy. Chemical Fluid Deposition: Reactive Deposition of Platinum Metal from Carbon Dioxide Solution. *Chemistry of Materials*, 11:213–215, 1999.
- [3] H. Wakayama, N. Setoyama, and Y. Fukushima. Size-Controlled Synthesis and Catalytic Performance of Pt Nanoparticles in Micro- and Mesoporous Silica Prepared Using Supercritical Solvent. *Advanced Materials*, 15:742–745, 2003.
- [4] S. Yoda, Y. Takebayashi, T. Sugeta, and K. Otake. Platinum-silica aerogels via supercritical drying and impregnation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350:320–325, 2004.
- [5] S. Yoda, A. Hasegawa, H. Suda, Y. Uchimarui, K. Haraya, T. Tsuji, and K. Otake. Preparation of a Platinum and Palladium/Polyimide Nanocomposite Film as a Precursor of Metal-Doped Carbon Molecular Sieve Membrane via Supercritical Impregnation. *Chemistry of Materials*, 16:2363–2368, 2004.
- [6] C.D. Saquing, Tai-Tsui Cheng, M. Aindow, and C. Erkey. Preparation of Platinum/Carbon Aerogel Nanocomposites Using a Supercritical Deposition Method. *Journal of Physical Chemistry B*, 108:7716–7722, 2004.
- [7] C.D. Saquing, D. Kang, M. Aindow, and C. Erkey. Investigation of the supercritical deposition of platinum nanoparticles into carbon aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80:11–23, 2005.
- [8] Y. Zhang, D. Kang, M. Aindow, and C. Erkey. Preparation and Characterization of Ruthenium/Carbon Aerogel Nanocomposites via a Supercritical Fluid Route. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(7):2617–2624, 2005.
- [9] Y. Zhang and C. Erkey. Preparation of Platinum-Nafion-Carbon Black Nanocomposites via a Supercritical Fluid Route as Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44:5312–5317, 2005.

- [10] Y. Lin, X. Cui, C.H. Yen, and C.M. Wai. Platinum/Carbon Nanotube Nanocomposite Synthesized in Supercritical Fluid as Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 109:14410–14415, 2005.
- [11] Z.Y. Sun, L. Fu, Z.M. Liu, B.X. Han, Y.Q. Liu, and J.M. Du. Synthesis of Noble Metal/Carbon Nanotube Composites in Supercritical Methanol. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6:691–697, 2006.
- [12] A. Bayrakçeken, U. Kitkamthorn, M. Aindow, and C. Erkey. Decoration of multi-wall carbon nanotubes with platinum nanoparticles using supercritical deposition with thermodynamic control of metal loading. *Scripta Materialia*, 56:101–103, 2007.
- [13] G.I. Garrido, F.C. Patcas, G. Upper, M. Türk, S. Yilmaz, and Kraushaar-Czarnezki. Supercritical deposition of Pt on SnO<sub>2</sub>-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foams: phase behaviour and catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 338:58–65, 2008.
- [14] C.S. Lin, F.L-Y Lam, X. Hu, W.T. Tam, and K.M. Ng. Synthesis of Metallic Nanostructures Using Chemical Fluid Deposition. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:10068–10072, 2008.
- [15] A. Bayrakçeken, A. Smirnova, U. Kitkamthorn, M. Aindow, L. Türker, I. Eroglu, and C. Erkey. Pt-based electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared by supercritical deposition technique. *Journal of Power Sources*, 179:532–540, 2008.
- [16] B. Cangul, L.C. Zhang, M. Aindow, and C. Erkey. Preparation of carbon black supported Pd, Pt and Pd-Pt nanoparticles using supercritical CO<sub>2</sub> deposition. *Journal of Supercritical Fluids*, 50:82–90, 2009.
- [17] A. Bayrakçeken, A. Smirnova, U. Kitkamthorn, M. Aindow, L. Türker, I. Eroglu, and C. Erkey. Vulcan-Supported Pt Electrocatalyst for PEMFCs Prepared using Supercritical Carbon Dioxide Deposition. *Chemical Engineering Communications*, 196:194–203, 2009.
- [18] J. Pelka, H. Gehrke, M. Esselen, M. Türk, M. Crone, S. Bräse, T. Müller, H. Blanck, W. Send, V. Zibat, P. Brenner, R. Schneider, D. Gerthsen, and D. Marko. Cellular Uptake of Platinum Nanoparticles in Human Colon Carcinoma Cells and Their Impact on Cellular Redox systems and DNA Integrity. *Chemical Research in Toxicology*, 22:649–659, 2009.
- [19] T. Machino, W. Takeuchi, H. Kano, M. Hiramatsu, and M. Hori. Synthesis of Platinum Nanoparticles on Two-Dimensional Carbon Nanostructures with and Ultrahigh Aspect Ratio Employing Supercritical Fluid Chemical Vapor Deposition Process. *Applied Physics Express*, 2:025001, 2009.

- [20] J. Liu, A. Ebert, M.F. Variava, F. Dehghani, and A.T. Harris. Surface modification and Pt functionalisation of multi-walled carbon nanotubes in methanol expanded with supercritical  $\text{CO}_2$ . *Chemical Engineering Journal*, 165:974–979, 2010.
- [21] S.Y. Ang and D.A. Walsh. Highly stable platinum electrocatalysts for oxygen reduction formed using supercritical fluid impregnation. *Journal of Power Sources*, 195:2557–2563, 2010.
- [22] M. Hiramatsu and M. Hori. Preparation of Dispersed Platinum Nanoparticles on a Carbon Nanostructured Surface Using Supercritical Fluid Chemical Deposition. *Materials*, 3:1559–1572, 2010.
- [23] Said-Galiyev, E.E., A. Y. Nikolaev, E.E. Levin, E.K. Lavrentyeva, M.O. Gallyamov, S.N. Polyakov, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, and A.R. Khokhlov. Structural and electrocatalytic features of Pt/C catalysts fabricated in supercritical carbon dioxide. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15:623–633, 2011.
- [24] S.E. Bozbag, N.S. Yasar, L.C. Zhang, M. Aindow, and C. Erkey. Adsorption of  $\text{Pt}(\text{cod})\text{me}_2$  onto organic aerogels from supercritical solutions for the synthesis of supported platinum nanoparticles. *Journal of Supercritical Fluids*, 56:105–113, 2011.
- [25] K. Mase, H. Kondo, S. Kondo, M. Hori, M. Hiramatsu, and H. Kano. Formation and mechanism of ultrahigh density platinum nanoparticles on vertically grown graphene sheets by metal-organic chemical supercritical fluid deposition. *Applied Physics Letters*, 98:193108, 2011.
- [26] J. Zhao, L. Zhang, T. Chen, H. Yu, L. Zhang, H. Xue, and H. Hu. Supercritical Carbon-Dioxide-Assisted Deposition of Pt Nanoparticles on Graphene Sheets and Their Applications as an Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 116:21374–21381, 2012.
- [27] P.J. Tsai, C.H. Yang, W.C. Hsu, W.T. Tsai, and J.K. Chang. Enhancing hydrogen storage on carbon nanotubes via hybrid chemical etching and Pt decoration employing supercritical carbon dioxide fluid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:6714–6720, 2012.
- [28] B. Kaya, S. Irmak, A. Hesenov, O. Erbatur, and C. Erkey. Effect of support materials on supported platinum catalyst prepared using supercritical fluid deposition technique and their catalytic performance for hydrogen-rich gas production from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 123:723–726, 2011.
- [29] I.V. Elmanovich, A.V. Naumkin, M.O. Gallyamov, and A.R. Khokhlov. Organometallic Pt precursor on graphite substrate: deposition from SC  $\text{CO}_2$ , reduction and morphology transformation as revealed by SFM. *Journal of Nanoparticle Research*, 14:733, 2012.

- [30] M. Hiramatsu, S. Mitsuguchi, T. Horibe, H. Kondo, M. Hori, and H. Kano. Fabrication of Carbon Nanowalls on Carbon Fibre Paper for Fuel Cell Application. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52:01AK03, 2013.
- [31] J. Zhao, H. Yu, Z. Liu, M. Ji, and G. Zhang, L. Sun. Supercritical Deposition Route of Preparing Pt/Graphene Composites and Their Catalytic Performance toward Methanol Electrooxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 118:1182–1190, 2014.
- [32] G. Bozkurt, F. Memioğlu, and A. Bayrakçeken. Pt nanoparticles over PEDOT/carbon composites prepared by supercritical carbon dioxide deposition. *Applied Surface Science*, 318:223–226, 2014.
- [33] S. Wolff, M. Crone, T. Muller, M. Enders, S. Bräse, and M. Türk. Preparation of supported Pt nanoparticles by supercritical fluid reactive deposition: Influence of precursor, substrate and pressure on product properties. *Journal of Supercritical Fluids*, 95:588–596, 2014.
- [34] S. Yoda, Y. Mizuno, T. Furuya, Y. Takebayashi, K. Otake, T. Tsuji, and T. Hiaki. Solubility measurements of noble metal acetylacetonates in supercritical carbon dioxide by high performance liquid chromatography (HPLC). *Journal of Supercritical Fluids*, 44:139–147, 2008.
- [35] O. Aschenbrenner, S. Kemper, N. Dahmen, K. Schaber, and E. Dinjus. Solubility of  $\beta$ -diketonates, cyclopentadienyls, and cyclooctadiene complexes with various metals in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 41:179–186, 2007.
- [36] O. Aschenbrenner, N. Dahmen, K. Schaber, and E. Dinjus. Adsorption of Dimethyl(1,5-cyclooctadiene)platinum on Porous Supports in supercritical Carbon Dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47:3150–3155, 2008.
- [37] M. Türk, M. Crone, and G. Upper. Effect of gas pressure on the phase behaviour of organometallic compounds. *Journal of Supercritical Fluids*, 58:1–6, 2011.

## Capítulo 9

# EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES METAL/SOPORTE FABRICADOS MEDIANTE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

### 9.1. Introducción

Una de las aplicaciones más importantes de las nanopartículas metálicas soportadas es su utilización como catalizadores heterogéneos. En concreto, los metales investigados en este trabajo Ru, Ni y Pt se emplean habitualmente como catalizadores en reacciones de hidrogenación. En este capítulo, los materiales compuestos metal/soposte sintetizados en CO<sub>2</sub> supercrítico se han probado en distintas reacciones de hidrogenación sencillas.

Los catalizadores de Ru han sido ampliamente utilizados en reacciones de hidrogenación. En comparación con otros catalizadores tradicionales de Pd, Pt o Rh, el Ru muestra una mejor eficacia en reacciones de hidrogenación selectivas.<sup>1</sup> Los catalizadores de rutenio sobre diversos soportes se han empleado en la hidrogenación parcial de compuestos aromáticos sencillos, principalmente benceno,<sup>2-10</sup> tolueno<sup>11, 12</sup>, o *p*-xileno,<sup>13</sup> la hidrogenación selectiva de grupos carbonilo en las inmediaciones de dobles enlaces (tanto conjugados como aislados) y anillos aromáticos<sup>1</sup> y la hidrogenación de otros compuestos de interés.<sup>14-17</sup> Los alcoholes  $\alpha$ - $\beta$ -insaturados preparados de esta forma son compuestos de gran interés comercial. Estos procesos son muy importantes tanto a nivel medioambiental como a nivel económico. Por ejemplo, la hidrogenación parcial de benceno a ciclohexeno proporciona una ruta más eficiente y de menor coste en la

producción de intermedios de reacción en la síntesis de Nylon.<sup>8</sup> Otro ejemplo interesante del uso de catalizadores de Ru es la hidrogenación selectiva de terpenos como el  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno, el 1,8-cineol, el citral y el limoneno.<sup>18-22</sup> Estos compuestos se pueden extraer a partir de fuentes renovables y son precursores muy baratos de fragancias, sabores y medicamentos. Los terpenos parcialmente hidrogenados tiene también interés en procesos de química fina.<sup>23</sup>

El caso de los catalizadores de Pt es similar al de los catalizadores de Ru. Ambos tipos de catalizadores son empleados con frecuencia en la hidrogenación selectiva de dobles enlaces o grupos carbonilos. El Pt es más activo mientras que el Ru generalmente muestra mejor selectividad.<sup>24</sup> Los catalizadores de Pt se han empleado en la hidrogenación selectiva de los grupos carbonilos del cinnamaldehído<sup>25-27</sup>, y en la hidrogenación selectiva de dobles enlaces del limoneno<sup>28, 29</sup>, y de la isoforona.<sup>30</sup> También se han utilizado en reacciones de oxidación de alcoholes<sup>31, 32</sup>, y de reducción de nitrobenzono<sup>33, 34</sup> y derivados clorados.<sup>35</sup>

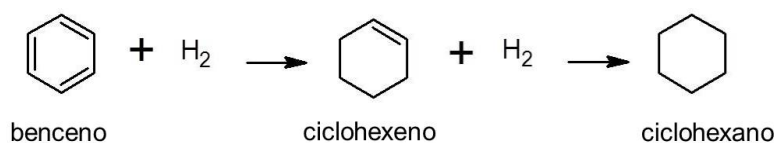
Como se ha comentado en capítulos anteriores, la actividad y selectividad de un catalizador depende de la concentración del metal, el tamaño de las partículas y su distribución,<sup>36</sup> así como de su naturaleza química y de la geometría del soporte y las interacciones metal-soporte.<sup>37</sup> De forma general una mejor dispersión del metal en el soporte tiende a aumentar la actividad del catalizador.

Los soportes con elevadas superficies internas son los más empleados como portadores y estabilizadores de los componentes catalíticamente activos (como son en nuestro caso las nanopartículas metálicas de Ru y Pt). Estos soportes previenen la aglomeración y la oxidación de las nanopartículas, y permiten mantener las morfologías y las propiedades intrínsecas de estas nanoestructuras. Los soportes también juegan un papel fundamental en el transporte de los productos y los reactivos hacia los sitios activos del catalizador. En algunos casos estos soportes pueden participar en la catálisis.

Aunque existen muchas formas de sintetizar nanopartículas soportadas, se ha comprobado que utilizando métodos convencionales es difícil controlar la distribución del metal en el soporte, el tamaño de las nanopartículas, la distribución de tamaño de las mismas, la carga del metal o la orientación de los nanocristales. Es por eso que en esta tesis doctoral hemos empleado la deposición con fluidos supercríticos como una alternativa a estos métodos convencionales.

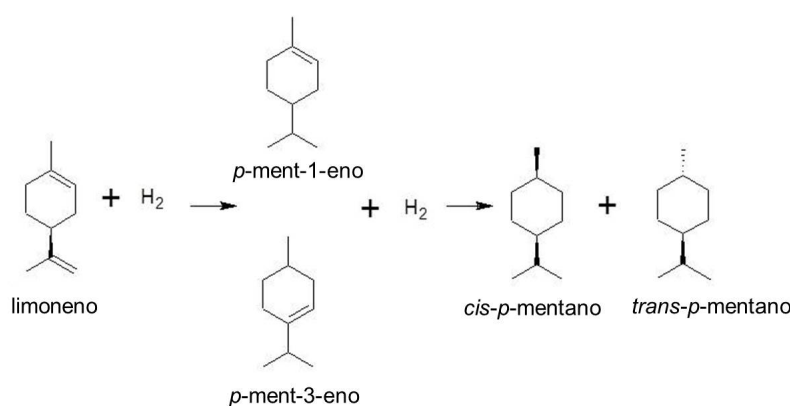
En este capítulo se evalúa la actividad catalítica de los materiales compuestos Ru/Soporte y Pt/Soporte fabricados en los Capítulos 5 y 8, respectivamente. Se utilizarán reacciones sencillas de hidrogenación, tales como la hidrogenación de benceno (figura 9.1) o la hidrogenación de limoneno (figura 9.2) como modelos, por la facilidad para seguir e identificar los productos de reacción con técnicas analíticas sencillas.

Para la hidrogenación de benceno se probaron dos metodologías, una empleando H<sub>2</sub> puro, que denominaremos «sin disolvente», y otra adicionando una disolución acuosa



**Figura 9.1.** Camino-de-reacción-para-la-hidrogenación-de-benceno.-

de ZnSO<sub>4</sub>. Según la bibliografía, esta sal se quimisorbe en la superficie de las nanopartículas de Ru aumentando la hidrofiliidad del catalizador y esto, unido a la presencia de agua, induce la desorción del producto parcialmente hidrogenado ciclohexeno, que es más hidrofóbico que el benceno, antes de completarse la hidrogenación, de modo que se mejora la selectividad en la producción de ciclohexeno.<sup>5, 38-40</sup>



**Figura 9.2.** Camino-de-reacción-principal-para-la-hidrogenación-de-limoneno.<sup>41</sup>

La hidrogenación de limoneno, sin embargo, se llevó a cabo utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como disolvente. En los últimos años, las aplicaciones de tecnologías de fluidos supercríticos en reacciones catalíticas multifase se han convertido en potenciales soluciones de los inconvenientes que presentan los métodos convencionales. Las reacciones que ocurren en una fase supercrítica se benefician enormemente de mayores transferencias de masa y calor,<sup>42</sup> mejores selectividades a los productos de interés<sup>33</sup>, y tiempos de vida de los catalizadores más largos.<sup>33, 43</sup> Además, la recuperación de los productos es más sencilla al llevarse a cabo por simple despresurización de la mezcla de reacción.

En la bibliografía nos encontramos con dos aproximaciones en cuanto al uso del CO<sub>2</sub> supercrítico como medio de reacción en catálisis heterogénea de limoneno. Se han comparado las velocidades de hidrogenación de este compuesto (y otros de naturaleza similar) cuando se lleva a cabo la reacción en una sola fase supercrítica y en condiciones bifásicas (líquido+gas).<sup>28, 41</sup> Empleando catalizadores de Pt o Pd y en una fase supercrítica como medio de reacción, Nunes da Ponte y colaboradores obtienen tras 5 minutos de reacción los productos de hidrogenación completa del limoneno. Con ese mismo catalizador y empleando un sistema bifásico en distintas condiciones de pre-

sión, obtienen selectividades de hasta el 70 % del producto parcialmente hidrogenado *p*-menteno tras 20 minutos de reacción, sin llegar a alcanzar conversiones totales. La selectividad en la hidrogenación de limoneno puede ser modificada en estos sistemas bifásicos, ya que la solubilidad tanto del H<sub>2</sub> en el CO<sub>2</sub> líquido como de los intermedios de reacción depende mucho de la presión.<sup>28</sup> Es importante, por tanto, conocer el equilibrio de fases, pues las velocidades de reacción dependen fuertemente de la distribución de H<sub>2</sub> entre el líquido y el gas.<sup>44</sup>

En este trabajo, sin embargo, como lo que se pretende evaluar es la actividad de los distintos catalizadores de manera comparativa, se han elegido condiciones de temperatura y presión tales que el sistema se encuentre en una sola fase. De esta manera se favorece también la reacción al evitarse las limitaciones propias de la interfase.

Nunes da Ponte y colaboradores han estudiado el diagrama de fases ternario CO<sub>2</sub>/limoneno/H<sub>2</sub>. A fracciones molares de limoneno moderadas a 323,2 K y 16,0 MPa, los componentes son totalmente miscibles.

## 9.2. Materiales y métodos

La hidrogenación de benceno fue llevada a cabo en una celda de alta presión de aproximadamente 10 mL construida a partir de tubo de acero inoxidable Swagelok de 3/4", conectada a un transductor de presión y una válvula de seguridad. Una cantidad dada del catalizador (30 mg de nuestro material o 50 mg del catalizador comercial) y 2 mL de benceno se introdujeron en la celda junto con un imán teflonado. La celda está situada sobre una placa agitadora que se fija a 700 r.p.m. La celda fue purgada varias veces con pequeñas cantidades de H<sub>2</sub> a baja presión. Tras ello, la celda fue termostatazada a 313,2 K utilizando una cinta calefactora de teflón (Omegalux SRT051-040) conectada a un controlador PID (Microomega, model CN77322) y un termopar tipo J adherido sobre la pared de la celda. Finalmente se añadió H<sub>2</sub> puro en el sistema hasta una presión de 2,0 MPa, condiciones que se mantuvieron durante los tiempos estudiados (entre 15 y 40 minutos). Para finalizar la reacción, la celda fue sumergida en un baño de hielo y despresurizada rápidamente.

Para mejorar la selectividad de la hidrogenación de benceno a ciclohexeno se probó la hidrogenación de benceno añadiendo una disolución acuosa de ZnSO<sub>4</sub>. Una determinada cantidad del catalizador (30 mg de nuestro catalizador o 50 mg del catalizador comercial) junto con 1 mL de benceno y 2 mL de una disolución 0,4 M de ZnSO<sub>4</sub> y un imán teflonado fueron introducidos en un reactor de acero inoxidable de alta presión de 60 mL (descrito en la Sección 3.2). El reactor fue purgado con pequeñas cantidades de H<sub>2</sub> a baja presión y, a continuación, fue termostatazado a 423,2 K con un bloque de aluminio provisto de unos cartuchos calefactores conectados a un controlador de temperatura PID (Omega mirar modelo). Finalmente se añadió H<sub>2</sub> puro en el sistema

hasta una presión final de 4,0 MPa. La reacción se mantuvo en estas condiciones con agitación durante 40 minutos. La reacción fue interrumpida sacando el reactor de su fuente calefactora y sumergiéndolo en un baño de hielo, despresurizando rápidamente el sistema.

La hidrogenación de limoneno fue llevada a cabo en CO<sub>2</sub> supercrítico en el reactor de acero inoxidable de alta presión de 60 mL descrito anteriormente. Una cierta cantidad de catalizador (unos 20 mg de nuestro material o 50 mg del catalizador comercial), 1 mL de limoneno y un imán teflonado se introdujeron en el reactor que se purgó con pequeñas cantidades de H<sub>2</sub> a baja presión. A continuación se termostató el sistema a 323,2 K como se ha descrito previamente y se introdujo CO<sub>2</sub> hasta una presión de 16,0 MPa utilizando una bomba de jeringa ISCO termostatóada a la misma temperatura (Isco Inc., modelo 260D). La reacción se inició al adicionar 4,0 MPa de H<sub>2</sub> puro en el reactor con agitación. Estas condiciones se mantuvieron entre 15 y 60 minutos. La reacción fue interrumpida al sacar el reactor de su fuente calefactora y sumergirlo en un baño de hielo.

La mezcla de reacción se recuperó añadiendo pequeñas cantidades de diclorometano o hexano para las reacciones de hidrogenación de benceno y limoneno, respectivamente. El catalizador sólido se separó de la mezcla de reacción por filtración y, cuando fue necesario, la fase orgánica se separó de la acuosa mediante un embudo de decantación.

Los productos de reacción se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2100 Plus equipado con una columna capilar Zebron ZB-1HT INFERNO (de dimensiones 20 m x 0,18 mm x 0,18  $\mu$ m) y un detector de ionización de llama (FID), empleando N<sub>2</sub> como gas portador. Para la hidrogenación de benceno el programa de temperatura del horno se estableció en 308 K durante 10 minutos, mientras que las temperaturas del inyector y el detector se fijaron en 553 K con un split de 150. La identificación de los productos se llevó a cabo por comparación con estándares de alta pureza. Para la hidrogenación del limoneno el programa de temperatura incluye una rampa entre 360 y 364 K a una velocidad de 0,5 K/min y otra rampa entre 364 y 513 K a una velocidad de 20 K/min, habiéndose fijado las temperaturas del inyector y el detector en 523 K y un split de 300. Para la identificación de los productos en este caso se hizo uso de los servicios del CAI de Espectrometría de Masas de la Universidad Complutense de Madrid. La identificación de los productos se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases equipado con una columna capilar Zebron ZB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m) acoplado a un espectrómetro de masas de trampa de iones Varian Saturno 2200, empleando He como gas portador con un flujo de 1 mL/min. La temperatura del horno se fijó en 328 K durante 2 horas, a continuación se subió a 353 K con una rampa de 3 °C/min y por último otra rampa hasta 563 K a una velocidad de 20 K/min.

Como productos de la reacción de hidrogenación del limoneno (figura 9.2) con la columna y el programa utilizados se separaron la mezcla de isómeros *p*-ment-1-eno y

*p*-ment-3-eno (que no se pudo resolver), *cis-p*-mentano y *trans-p*-mentano, además de limoneno.

La conversión total ( $C$ ), la selectividad ( $S_i$ ) y el rendimiento ( $R_i$ ) de los productos individuales  $i$  se calcularon utilizando las siguientes expresiones:

$$C(\%) = \frac{\sum C_p}{\sum C_p + C_R^{un}} \times 100\% \quad (9.1)$$

$$S_i(\%) = \frac{C_i}{\sum C_p} \times 100\% \quad (9.2)$$

$$R_i(\%) = \frac{\sum C_i}{\sum C_p + C_R^{un}} \times 100\% \quad (9.3)$$

donde  $C_i$  es la concentración del producto intermedio (ciclohexeno o *p*-menteno, dependiendo de la reacción estudiada),  $\sum C_p$  es la concentración total de productos hidrogenados y  $C_R^{un}$  es la concentración de los productos sin reaccionar. La cuantificación se llevó a cabo por integración normalizada del área de los picos del cromatograma.

La actividad del catalizador por mol de Ru se cuantificó haciendo uso del parámetro TOF (*Turnover Frequency*, de sus siglas en inglés) considerando el contenido de Ru obtenido por EDX para cada una de las muestras empleadas utilizando la siguiente expresión:

$$TOF = \frac{\text{moles de reactivo} \times C(\%)}{\text{moles de Ru} \times \text{tiempo(s)}} \quad (9.4)$$

### 9.3. Actividad catalítica de los materiales Ru/Soporte

En las tablas 9.1 y 9.2 se resumen los resultados obtenidos para las dos reacciones estudiadas empleando los materiales compuestos Ru/Soporte fabricados en el Capítulo 5. En todos los casos la cantidad de Ru presente en los catalizadores empleados fue cuantificada por EDX. Adicionalmente, algunas muestras fueron medidas por fluorescencia de Rayos X (XRF), obteniéndose en general buena concordancia. Por ejemplo, para una muestra cuyo contenido de Ru determinado por EDX fue de 0,9% mol. la medida por fluorescencia proporcionó un valor de 1,2% mol de Ru. Considerando los errores asociados para estas dos técnicas experimentales, se obtienen valores de Ru muy similares, por lo que se han utilizado los valores obtenidos por EDX para cuantificar el contenido de Ru en todas las muestras empleadas. La actividad catalítica de estos materiales compuestos de Ru fue comparada con la de un catalizador comercial

de Ru/carbón con un contenido del 5% en masa del metal proporcionado por Strem Chemicals.

**Tabla 9.1.** Experimentos de hidrogenación de benceno utilizando los materiales compuestos Ru/Soporte.

Método	Catalizador	%Ru <sup>a</sup>	Tiempo min	C (%)	S (%) <sup>b</sup>	R (%) <sup>b</sup>	Benceno:Ru <sup>c</sup>	TOF×10 <sup>-3</sup> (h <sup>-1</sup> )
Sin disolvente	Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (Ru-3)	7,8	15	<1%	0	0	1043	-
			40	64	2	1	990	94
	Ru/C Strem Chemicals	5,0	15	7	0	0	1040	27
			40	100	0	0	1120	170
ZnSO <sub>4</sub> (aq.)	Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (Ru-3)	7,8	40	17	100	17	1111	28
	Ru/C Strem Chemicals	5,0	40	30	0	0	500	22

<sup>a</sup>, porcentaje en masa; <sup>b</sup>, S y R para ciclohexeno; <sup>c</sup>, relación molar.

La tabla 9.1 muestra un resumen de los experimentos realizados para la hidrogenación de benceno. Los únicos productos obtenidos para la reacción fueron ciclohexeno y ciclohexano y se identificaron por GC/FID por comparación con patrones externos. Los experimentos se llevaron a cabo en ausencia de disolvente a 313,2 K y en presencia de una disolución acuosa 0,4 M de ZnSO<sub>4</sub> a 423,2 K para tiempos de 15 y 40 minutos. La reacción en ausencia de disolvente a 313,2 K utilizando el catalizador comercial es completa transcurridos 40 minutos, obteniéndose como único producto ciclohexano. En comparación, el catalizador preparado por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (muestra Ru-3 de la tabla 5.1) proporciona una conversión menor sin apenas selectividad a ciclohexeno. La difusión de los reactivos hacia la superficie interna del catalizador mesoporoso puede estar obstaculizada en la fase líquida a tan baja temperatura. Por otro lado, llevando a cabo la reacción en presencia de una disolución acuosa de ZnSO<sub>4</sub> a 423,2 K usando este mismo catalizador, si bien la conversión no es completa, se obtiene una selectividad total a ciclohexeno. La conversión fue mayor empleando el catalizador comercial de Ru/C, pero el proceso no fue en absoluto selectivo a ciclohexeno. En comparación con los rendimientos a ciclohexeno para esta misma reacción con catalizadores parecidos a conversiones similares que encontramos en la bibliografía observamos que cuando se lleva a cabo la reacción en presencia de una disolución acuosa de ZnSO<sub>4</sub> las selectividades a ciclohexeno son bastante mayores que en ausencia de ésta.<sup>5, 38-40</sup> Sin embargo, el catalizador sintetizado por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> presenta una selectividad total a ciclohexeno, si bien las conversiones que encontramos en la bibliografía son más altas a tiempos similares.

Los materiales compuestos Ru/SBA-15 obtenidos por deposición reactiva empleando RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O como precursor y etanol como agente reductor también fueron probados como catalizadores en esta reacción. Sin embargo las conversiones obtenidas fueron muy bajas, incluso para la muestra con un contenido mayor de Ru, posiblemente debido a la presencia de impurezas o restos de precursor, tal y como se ha discutido en el Capítulo

5.

Para evitar el uso de agua que puede dañar el soporte<sup>45</sup>, y mejorar el transporte de materia en el caso de los materiales compuestos Ru/SiO<sub>2</sub> – SBA-15, se decidió cambiar esta reacción en fase líquida por una reacción en una sola fase supercrítica. Se escogió la hidrogenación de limoneno en scCO<sub>2</sub> como reacción modelo para probar los materiales compuestos fabricados. En la tabla 9.2 se muestran los resultados obtenidos para esta reacción con los diferentes catalizadores de Ru probados. En todos los experimentos realizados la razón entre *cis-p*-mentano y *trans-p*-mentano que se obtuvo fue 4:5 de acuerdo con los valores obtenidos en la bibliografía para catalizadores de Ru.<sup>18</sup> La reacción se llevó a cabo a 15, 30 y 60 minutos empleando los catalizadores preparados por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (muestra Ru-3) y por impregnación sobre soportes de sílice mesoporosa SBA-15 (muestra Ru-1) , y por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sobre xerogeles de carbón (muestras Ru-9) y láminas de óxido de grafeno reducido (muestra Ru-11). Se utilizó el catalizador comercial de Ru/C con fines comparativos para las mismas condiciones de reacción. Los productos de reacción obtenidos incluyen el producto intermedio de la hidrogenación, *p*-menteno (tratado como una mezcla de los isómeros *p*-ment-1-eno y *p*-ment-3-eno) y los productos de la hidrogenación completa *cis-p*-mentano y *trans-p*-mentano en una proporción 4:5. Las razones molares de limoneno:Ru se mantuvieron en torno a 250 para todos los experimentos salvo los realizados con el catalizador de Ru preparado por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> que fueron de hasta 400.

**Tabla 9.2.** Experimentos de hidrogenación de limoneno con los materiales compuestos Ru/Soporte–

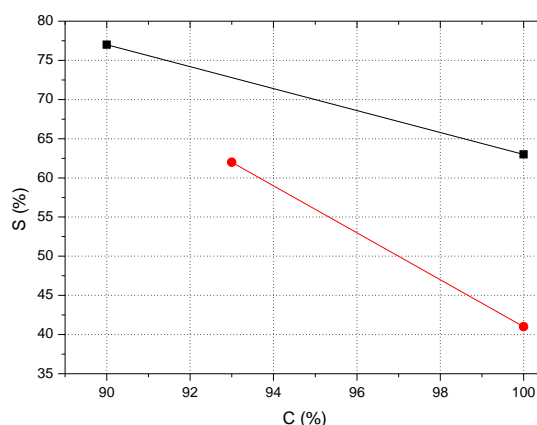
Catalizador	%Ru <sup>a</sup>	Tiempo (min)	C (%)	S (%) <sup>b</sup>	R (%) <sup>b</sup>	Limoneno:Ru <sup>c</sup>	TOF×10 <sup>-3</sup> (h <sup>-1</sup> )
Ru/SiO <sub>2</sub> Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (Ru-3)	7,8	60	100	4	4	339	34
		30	100	63	63	399	80
		15	90	77	69	393	168
Ru/SiO <sub>2</sub> Impregnación CO <sub>2</sub> (Ru-1)	2,5	15	100	0	0	239	96
Ru/XC Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (Ru-9)	8,3	60	93	62	58	246	23
		30	74	59	43	251	37
Ru/rGO Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (Ru-xx)	8,0	60*	77	87	67	253	19
		30	54	87	47	250	27
		15	47	87	41	250	47
Ru/C Strem Chemicals	5,0	60	100	6	6	238	24
		30	100	41	41	239	48
		15	93	62	57	252	111

<sup>a</sup>, porcentaje en masa; <sup>b</sup>, S y R para *p*-menteno; <sup>c</sup>, relación molar; \* condiciones utilizadas en ensayos de reciclabilidad.

En el caso del catalizador obtenido por deposición reactiva con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sobre SBA-15 (muestra Ru-3 de la tabla 5.1) la conversión fue total a partir de 30 minutos, al igual que ocurre con el catalizador comercial, mientras que a tiempos cortos las

conversiones siguen siendo elevadas pero la reacción no se lleva a cabo hasta el final. Las selectividades a *p*-menteno para ambos catalizadores disminuyen con el tiempo, siendo la selectividad con este catalizador algo mayor que para el catalizador comercial. Por el contrario, con el catalizador obtenido por impregnación en  $\text{scCO}_2$  se obtuvo una conversión del 100 % tras 15 minutos de reacción pero no se observó selectividad hacia el intermedio de reacción.

En la figura 9.3 se muestra como a conversión constante el catalizador Ru/SiO<sub>2</sub> obtenido por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (en negro) es más selectivo que el catalizador Ru/C comercial (en rojo).

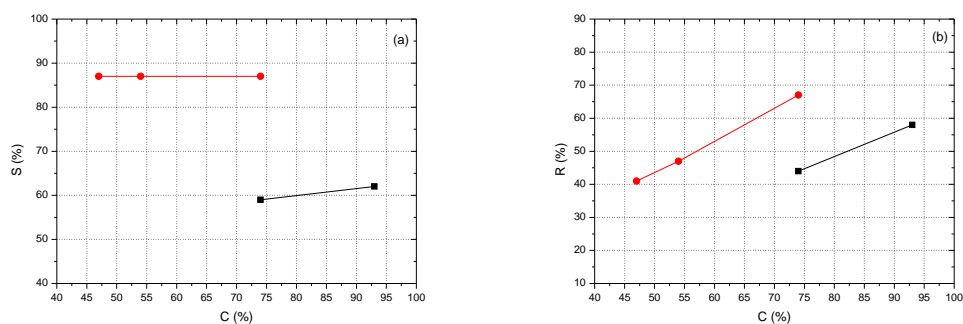


**Figura 9.3.** Representación de la conversión frente a la selectividad para el catalizador Ru/SiO<sub>2</sub> obtenido por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (en negro) y el catalizador comercial Ru/C (en rojo).-

Empleando el catalizador obtenido por deposición reactiva con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sobre xerogel de carbón (muestra Ru-9 de la tabla 5.3) observamos un comportamiento completamente diferente. Para este catalizador la conversión es un poco menor que sobre el soporte de sílice y aumenta con el tiempo, siendo casi completa a partir de los 60 minutos. La selectividad hacia el producto intermedio también es elevada con valores próximos al 60 % que son casi constantes con el tiempo.

El último catalizador empleado, obtenido por deposición reactiva con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sobre láminas de óxido de grafeno reducido, se observa que es un poco menos activo que los anteriores y cómo la conversión también aumenta con el tiempo de reacción. Para este catalizador, sin embargo, la selectividad hacia *p*-menteno es muy elevada y se mantiene constante con el tiempo de reacción. Resulta muy interesante que este tipo de soportes lleven a selectividades constantes. La presencia de grupos funcionales en la superficie de las láminas de óxido de grafeno reducido pueden interferir activamente en el proceso de hidrogenación y contribuir a aumentar la selectividad.<sup>46</sup>

Las figuras 9.4.a y 9.4.b comparan la selectividad y rendimiento a *p*-menteno de los catalizadores Ru/XC (en negro) y Ru/rGO (en rojo) a conversión constante. Se observa claramente como ambas magnitudes son mayores para la muestra soportada en grafeno.



**Figura 9.4.** Representación de la selectividad y el rendimiento frente a la conversión para el catalizador Ru/rGO (en rojo) y el catalizador Ru/C comercial (en negro).-

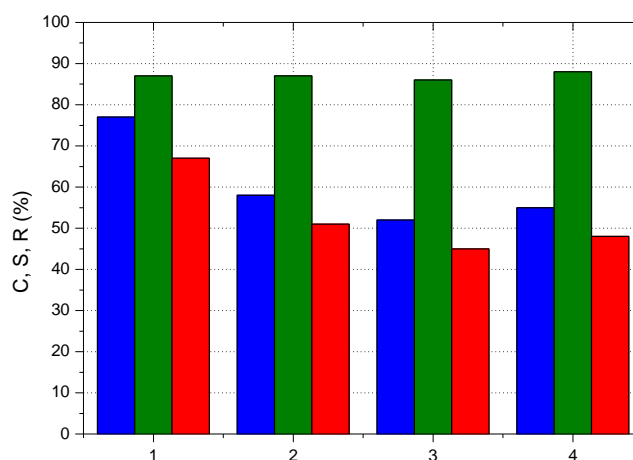
Adicionalmente, el experimento a 60 minutos (marcado con \* en la tabla 9.2) se repitió 4 veces para comprobar la reciclabilidad del catalizador de Ru/rGO. En estos experimentos – que se muestran en la tabla 9.3– se observa que la conversión disminuye ligeramente después del primer experimento a partir del cual se mantiene casi constante, mientras que la selectividad permanece constante (figura 9.5). Es posible que la disminución de la conversión sea debida a la pérdida de partículas depositadas en la superficie de la lámina de grafeno. Por otro lado, en estos experimentos no se ha llevado a cabo un proceso de preactivación del catalizador que podría ser necesario. A pesar de la ligera pérdida de actividad tras el primer uso estos resultados son muy satisfactorios.

**Tabla 9.3.** Experimentos de reciclabilidad del catalizador Ru/rGO en la hidrogenación de limoneno a 60 minutos-

Catalizador	%Ru <sup>a</sup> ,	Tiempo (min)	C (%)	S (%) <sup>b</sup> ,	R (%) <sup>b</sup> ,	Limoneno:Ru <sup>c</sup> ,	TOF×10 <sup>-3</sup> (h <sup>-1</sup> )
Ru/rGO Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	8,0	60	77	87	67	253	19
		60	58	87	51	251	15
		60	52	86	45	250	13
		60	55	88	48	250	14

<sup>a</sup>, porcentaje en masa; <sup>b</sup>, *S* y *R* para *p*-menteno; <sup>c</sup>, relación molar.

En la bibliografía encontramos algunos trabajos en los que se ha estudiado la reacción de hidrogenación de limoneno en CO<sub>2</sub> supercrítico utilizando tanto catalizadores de Ru<sup>18</sup>, como de Pd<sup>29, 41, 44</sup> o Pt.<sup>29</sup>, Por ejemplo, en la referencia [18] han utilizado



**Figura 9.5.** Histograma en el que se ha representado la conversión (azul), la selectividad (verde) y el rendimiento (rojo) a *p*-menteno para los experimentos sucesivos llevados a cabo para evaluar la reciclabilidad del catalizador Ru/rGO.

un catalizador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia y en ausencia de líquidos iónicos. En ausencia de líquido iónico se obtuvieron conversiones de limoneno próximas al 99,5% y bajas selectividades a *p*-menteno (alrededor del 10%) tras periodos de tiempo de hasta 300 minutos. Los dos isómeros *cis-p*-mentano y *trans-p*-metano como productos de la hidrogenación completa del limoneno se formaron en una relación 5:4. En presencia de diversos tipos de líquidos iónicos las conversiones a limoneno no llegan a alcanzar el 100%, oscilando entre el 30 y el 70%, para periodos de tiempo de 300 minutos. La selectividad a *p*-menteno alcanza valores entre el 25 y el 65% para estos mismos tiempos. Si comparamos la actividad catalítica de la mayoría de nuestros materiales en las mismas condiciones que estos autores, podemos afirmar que los materiales Ru/Soporte fabricados en esta tesis son más activos y se requieren menores tiempos para alcanzar la conversión total del limoneno, y más selectivos al producto intermedio que estamos interesado en obtener. El catalizador de Ru/SiO<sub>2</sub> – SBA-15 obtenido por impregnación, sin embargo, no es selectivo. Los materiales Ru/rGO presentan una baja conversión pero lo compensan como una elevada selectividad a *p*-menteno.

La reproducibilidad de estos experimentos se ha comprobado realizando repeticiones de un mismo experimento en las mismas condiciones y comparando los valores de rendimiento obtenido, tal y como se presenta en la tabla 9.4. En este caso, se eligió el catalizador comercial para realizar tres experimentos en las mismas condiciones. A los tiempos tan cortos elegidos, la conversión y la selectividad están fuertemente correlacionadas. Aunque se han encontrado desviaciones apreciables en la conversión y la selectividad en cada uno de los ensayos, el rendimiento permanece invariable. Estos

valores medios son los que se dan en la tabla 9.2.

**Tabla 9.4.** Reproducibilidad–

Catalizador	%Ru <sup>a</sup> ,	Tiempo (min)	C (%)	S (%) <sup>b</sup> ,	R (%) <sup>b</sup> ,	Limoneno:Ru <sup>c</sup> ,	TOF×10 <sup>-3</sup> (h <sup>-1</sup> )
Ru/C Strem Chemicals	5,0	15	100	56	56	544	22
		15	99	59	58	552	22
		15	80	71	57	546	17
	Valor medio	15	93±12	62±8	57±1	547	20

<sup>a</sup>, porcentaje en masa; <sup>b</sup>, *S* y *R* para *p*-menteno; <sup>c</sup>, relación molar.

Para un mismo soporte se puede sugerir una correlación entre la conversión, la selectividad y el tamaño de las partículas de rutenio. El tamaño de partícula del catalizador obtenido por impregnación en scCO<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub> – SBA-15 es muy pequeño y la dispersión del metal es muy buena, y como resultado la conversión total hacia el producto más hidrogenado es muy alta en tan solo 15 minutos. Por otra parte, el catalizador obtenido por deposición reactiva con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> en este mismo soporte no es tan activo pero es más selectivo hacia el producto intermedio. Para este catalizador las partículas de Ru son mayores y ligeramente elongadas. Otros autores han sugerido una relación similar entre la selectividad y el tamaño de partícula para otras reacciones de hidrogenación selectivas.<sup>47</sup> Sería interesante estudiar en mayor profundidad la relación entre el tamaño de partícula depositada sobre el soporte de sílice mesoporosa tipo SBA-15 y la selectividad hacia el producto intermedio en este tipo de reacciones de hidrogenación, sintetizando otras partículas de distinto tamaño.

## 9.4. Actividad catalítica de los materiales Pt/Soporte

De la misma manera se llevaron a cabo hidrogenaciones de limoneno en CO<sub>2</sub> supercrítico utilizando como catalizadores los materiales compuestos Pt/Soporte fabricados en el Capítulo 9. En la figura 9.5 se recogen los resultados obtenidos para los test catalíticos. Las razones molares *cis-p*-mentano y *trans-p*-metano en este caso fueron 1:1.<sup>28, 29</sup> Los resultados se han comparado con los obtenidos para los materiales Ru/Soporte discutidos en el apartado anterior.

Los catalizadores de Pt son siempre más activos que los de Ru en reacciones de hidrogenación dando conversiones más alta en tiempos menores y valores de TOF mayores. Por otro lado, cuando se lleva a cabo la hidrogenación de limoneno utilizando catalizadores soportados sobre sílice SBA-15, para cualquiera de las metodologías empleadas en su síntesis, las conversiones observadas son completas a tiempos de 15 minutos pero no hay selectividad ninguna hacia el producto intermedio de la reacción, tal y como ocurriera con el catalizador de Ru/SiO<sub>2</sub> – SBA-15 sintetizado por impregnación.

**Tabla 9.5.** Experimentos-de-hidrogenación-de-limoneno-con-los-materiales-compuestos-Pt/Soporte-

Catalizador	%Pt <sup>a</sup> ,	Tiempo (min)	C (%)	S (%) <sup>b</sup> ,	R (%) <sup>b</sup> ,	Limoneno:Pt <sup>c</sup> ,	TOF×10 <sup>-3</sup> (h <sup>-1</sup> )
Pt/SiO <sub>2</sub> Impregnación CO <sub>2</sub>	10,0	15	100	0	0	250	100
Pt/SiO <sub>2</sub> Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	10,0	15	100	0	0	249	99
Pt/CA Impregnación CO <sub>2</sub>	10,0	30	92	50	46	249	45
Pt/CA Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	10,0	30	99	58	57	250	50
Pt/rGO Deposición reactiva H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	10,0	30	86	78	67	249	43

<sup>a</sup>, porcentaje en masa; <sup>b</sup>, *S* y *R* para *p*-menteno; <sup>c</sup>, relación molar.

Los catalizadores de Pt soportados sobre aerogel de carbón o láminas de óxido de grafeno reducido, sin embargo, son algo menos activos que los obtenidos sobre sílice SBA-15 a las mismas razones limoneno:Pt. En comparación con los catalizadores de Ru soportados sobre xerogeles de carbón y láminas de grafeno, son sin embargo algo más activos con TOFs similares o superiores.

En el caso de los catalizadores de Pt sobre soportes de carbón poroso a partir de 30 minutos las conversiones se acercan ya al 100 % mientras que las selectividades hacia *p*-menteno empiezan a ser apreciables para ambas metodologías empleadas en su fabricación, siendo el catalizador obtenido por deposición reactiva con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> algo mejor en este sentido, aún siendo muy similares (selectividad de 50 y 58 %).

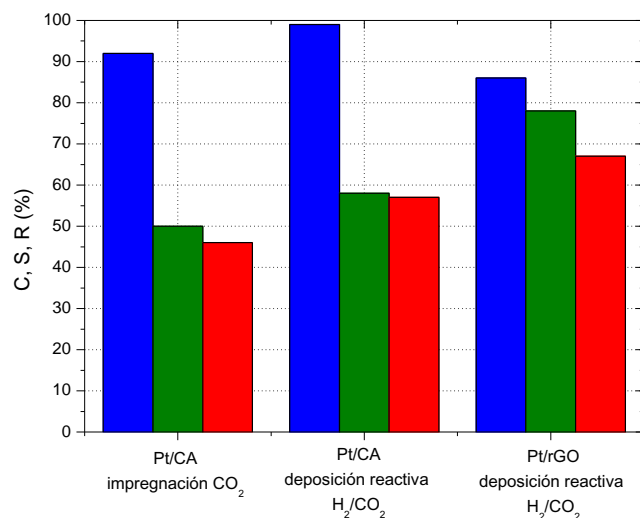
Si se comparan los catalizadores de Pt sobre carbón y sobre grafeno, se observa como la actividad es un poco menor sobre este último, pero la selectividad adquiere valores muy altos, alcanzándose rendimientos de hasta el 67 %, tal y como puede apreciarse en la tabla 9.5 y en la figura 9.6.

Estos catalizadores presentan conversiones mayores que las mostradas por los materiales de Ru/XC y Ru/rGO pero sus selectividades al compuesto parcialmente hidrogenado son algo inferiores.

## 9.5. Conclusiones

En este capítulo se ha evaluado la actividad catalítica de los materiales compuestos Ru/Soporte y Pt/Soporte fabricados mediante fluidos supercríticos en los Capítulos 5 y 8 de esta tesis doctoral en reacciones de hidrogenación selectiva de compuestos sencillos como benceno o limoneno.

La hidrogenación de benceno utilizando catalizadores de Ru se llevó a cabo por dos metodologías, una de ellas en H<sub>2</sub> puro y otra en una disolución acuosa de ZnSO<sub>4</sub>. La



**Figura 9.6.** Histograma en el que se ha representado la conversión (azul), la selectividad (verde) y el rendimiento (rojo) a *p*-menteno para los catalizadores Pt/CA obtenido por impregnación, Pt/CA obtenido por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> y Pt/rGO obtenido por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

primera metodología dio como resultado moderadas conversiones pero selectividades nulas al producto parcialmente hidrogenado ciclohexeno. Por el contrario, cuando la reacción se realiza en presencia de una disolución acuosa de ZnSO<sub>4</sub> las selectividades obtenidas a ciclohexeno son totales, pero con conversiones bajas. En estas condiciones se requeriría un proceso de optimización de las condiciones de reacción para maximizar el rendimientos a ciclohexeno.

Por otro lado, los catalizadores de Ru obtenidos por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> empleados en la hidrogenación de limoneno llevada a cabo en CO<sub>2</sub> supercrítico proporcionaron conversiones casi completas a partir de los 15 minutos de reacción y selectividades muy altas al producto parcialmente hidrogenado a tiempos cortos. La selectividad disminuye según aumenta la conversión y el tiempo de reacción. Los catalizadores Ru/XC y Ru/rGO, aunque presentan conversiones más modestas a tiempos cortos que van aumentando con el tiempo de reacción, tienen selectividades a *p*-menteno elevadas y casi constantes con el tiempo.

Los catalizadores de Pt empleados en la hidrogenación de limoneno en CO<sub>2</sub> supercrítico son más activos que los catalizadores de Ru, dando conversiones más altas en tiempos más cortos. Los catalizadores Pt/SBA-15 muestran conversiones totales a tiempos muy cortos pero apenas presentan selectividad a *p*-menteno. Por el contrario los catalizadores Pt/CA y Pt/rGO presentan conversiones completas y selectividades a *p*-menteno altas.

Estos resultados demuestran como los materiales fabricados en  $scCO_2$  son catalizadores eficientes en reacciones de hidrogenación. De entre los materiales sintetizados los más selectivos son los de Ru/SiO<sub>2</sub> y Ru/rGO obtenidos por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Los más activos, sin embargo, son los de Pt/SiO<sub>2</sub> obtenidos tanto por impregnación en CO<sub>2</sub> como por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, y los de Ru/SiO<sub>2</sub> obtenidos por impregnación en CO<sub>2</sub>.

La selectividad parece estar relacionada tanto con el tamaño y la forma de las nanopartículas depositadas como por el soporte utilizado. Destaca como soporte selectivo las láminas de óxido de grafeno reducido, pudiendo estar su selectividad relacionada con la presencia de grupos funcionales en su superficie.



# Bibliografía

- [1] P. Kluson and L. Cervený. Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 128:13–31, 1995.
- [2] P. Kluson, L. Cervený, and J. Had. Preparation and properties of ruthenium supported catalysts. *Catalysis Letters*, 23:299–312, 1994.
- [3] P. Kluson and L. Cervený. Hydrogenation of substituted aromatic compounds over a ruthenium catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 108:107–112, 1996.
- [4] M. Hronec, Z. Cvengrosová, M. Králik, G. Palma, and B. Corain. Hydrogenation of benzene to cyclohexene over polymer-supported ruthenium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 105:25–30, 1996.
- [5] Jianbo Ning, Jie Xu, Jing Liu, and Fang Lu. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over colloidal ruthenium catalyst stabilized by silica. *Catalysis Letters*, 109:175–180, 2006.
- [6] Z.Y. Sun, Z.M. Liu, B.X. Han, Y. Wang, J.M. Du, Z. Xie, and G.J. Han. Fabrication of Ruthenium-Carbon Nanotube Nanocomposite in Supercritical Water. *Advanced Materials*, 17(7):928–932, 2005.
- [7] S. D Miao, Z. Liu, Buxing Han, J. Huang, Z.Y. Sun, J.L. Zhang, and T. Jiang. Ru Nanoparticles Immobilized on Montmorillonite by Ionic Liquids: A Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for the Hydrogenation of Benzene. *Angewandte Chemie International Edition*, 45:166–269, 2006.
- [8] H. Liu, T. Jiang, B.X. Han, S. Liang, W. Wang, T. Wu, and G.Y. Yang. Highly selective benzene hydrogenation to cyclohexene over supported Ru catalyst without additives. *Green Chemistry*, 13:1106–1109, 2011.
- [9] Weitao Wang, Huizhen Liu, Tianbin Wu, Peng Zhang, Guodong Ding, Shuguang Liang, Tao Jiang, and Buxing Han. Ru catalyst on bentonite for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 355:174–179, 2012.

- [10] T. Wu, P. Zhang, J. Ma, H. Fan, W. Wang, T. Jiang, and Buxing Han. Catalytic activity of immobilized Ru nanoparticles in a porous metal-organic framework using supercritical fluid. *Chinese Journal of Catalysis*, 34:167–175, 2013.
- [11] Fabing Su, Lu Lv, Fang Yin Lee, Tao Liu, Andrew I. Cooper, and Xiu Song Zhao. Thermally Reduced Ruthenium Nanoparticles as a Highly Active Heterogeneous Catalyst for Hydrogenation of Monoaromatics. *Journal of the American Chemical Society*, 129:14213–14223, 2007.
- [12] P. Kluson, J. Had, Z. Belohlav, and L. Cerveny. Selective hydrogenation of toluene over ruthenium catalysts prepared by the sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*, 149:331–339, 1997.
- [13] C.H. Yen, H.W. Lin, The Duy Phan, and Chung-Sung Tan. Chemical Fluid Deposition of Monometallic and Bimetallic Nanoparticles on Ordered Mesoporous Silica as Hydrogenation Catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11:2465–2469, 2011.
- [14] C.H. Yen, H.W. Lin, and Chung-Sung Tan. Hydrogenation of bisphenol A – using a mesoporous silica based nano ruthenium catalyst Ru/MCM-41 and water as solvent. *Catalysis Today*, 174:121–126, 2011.
- [15] S.K. Xu, L.M. Li, R. Li, N.N. Guo, and P. Zhang. Characterization of Ru on Activated Carbon Catalysts Prepared by Supercritical Carbon Dioxide Impregnation. *Advances in Chemical Engineering*, 396-398:734–7383, 2012.
- [16] S.K. Xu, P. Zhang, H.B. Li, H.J. Wei, L.M. Li, B.J. Li, and W. Xiangyu. Ru nanoparticles confined in carbon nanotubes: supercritical CO<sub>2</sub> assisted preparation and improved catalytic performances in hydrogenation of D-glucose. *RSC Advances*, 4:7079–7083, 2014.
- [17] Yimin Zhang, Haoxi Jiang, Yanhui Wang, Guiming Li, and Minhua Zhang. The action mechanism of ethanol in preparation of supported nano-sized Ru catalyst via supercritical fluid deposition. *Catalysis Communications*, 56:86–91, 2014.
- [18] E. Bogel-Lukasik, Susana Santos, R. Bogel-Lukasik, and M. Nunes da Ponte. Selectivity enhancement in the catalytic heterogeneous hydrogenation of limonene in supercritical carbon dioxide by an ionic liquid. *Journal of Supercritical Fluids*, 54:210–217, 2010.
- [19] E. Bogel-Lukasik, Julia Wind, R. Bogel-Lukasik, and M. Nunes da Ponte. The influence of hydrogen pressure in the heterogeneous hydrogenation of  $\beta$ -myrcene in a CO<sub>2</sub>-expanded liquid. *Journal of Supercritical Fluids*, 54:46–52, 2010.

- [20] E. Bogel-Lukasik, M. Gomes da Silva, I.D. Nogueira, R. Bogel-Lukasik, and M. Nunes da Ponte. Study on selectivity of  $\beta$ -myrcene hydrogenation in high pressure carbon dioxide catalysed by noble metal catalysts. *Green Chemistry*, 11:1847–1856, 2009.
- [21] J. Alvarez-Rodriguez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, E. Gallegos-Suarez, and A. Arcoya. Influence of the nature of support on Ru-supported catalysts for selective hydrogenation of citral. *Chemical Engineering Journal*, 204:169–178, 2012.
- [22] P. Meric, Kai Man K. Yu, Adam T.S. Kong, and Tsang Shik Chi. Pressure-dependent product distribution of citral hydrogenation over micell-hosted Pd and Ru nanoparticles in supercritical carbon dioxide. *Journal of Catalysis*, 237:330–336, 2006.
- [23] P. Gallezot. Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis Today*, 121:76–91, 2007.
- [24] N. Yan, C.X. Xiao, and Y. Kou. Transition metal nanoparticles catalysis in green solvents. *Coordination Chemistry Reviews*, 254:1179–1218, 2010.
- [25] A.K. Prashar, S. Mayadevi, and R. Nandini Devi. Effect of particle size on selective hydrogenation of cinnamaldehyde by Pt encapsulated in mesoporous silica. *Catalysis Communications*, 28:42–46, 2012.
- [26] C.M. Piqueras, V. Gutiérrez, D.A. Vega, and M.A. Volpe. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde in supercritical CO<sub>2</sub> over Pt/SiO<sub>2</sub> and Pt/HS-CeO<sub>2</sub>: An insight about the role of carbonyl interaction with supercritical CO<sub>2</sub> or with ceria support sites in cinnamyl alcohol selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 467:253–260, 2013.
- [27] J.J. Shi, R.F. Nie, P. Chen, and Z.Y. Hou. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over reduced graphene oxide supported Pt catalyst. *Catalysis Communications*, 41:101–105, 2013.
- [28] E. Bogel-Lukasik, R. Bogel-Lukasik, and M. Nunes da Ponte. Phase equilibrium-driven selective hydrogenation of limonene in high-pressure carbon dioxide. *Green Chemistry*, 9:427–430, 2007.
- [29] E. Bogel-Lukasik, R. Bogel-Lukasik, and M. Nunes da Ponte. Pt- and Pd-catalysed limonene hydrogenation in high-density carbon dioxide. *Monatshefte für Chemie*, 140:1361–1369, 2009.
- [30] J.-D. Marty, E. Martinez-Aripe, A.-F. Mingotaud, and C. Mingotaud. Hyperbranched polyamidoamine as stabilizer for catalytically active nanoparticles in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326:51–54, 2008.

- [31] P. Maity, C.S. Gopinath, S. Bhaduri, and G.K. Lahiri. Applications of a high performance platinum nanocatalyst for the oxidation of alcohols in water. *Green Chemistry*, 11:554–561, 2009.
- [32] T. Wang, H. Shou, Y. Kou, and H. Liu. Base-free aqueous-phase oxidation of non-activated alcohols with molecular oxygen on soluble Pt nanoparticles. *Green Chemistry*, 11:562–568, 2009.
- [33] M.G. Hitzler, F.R. Smail, S.K. Ross, and M. Poliakoff. Selective Catalytic Hydrogenation of Organic Compounds in Supercritical Fluids as a Continuous Process. *Organic Process Research & Development*, 2:137–146, 1998.
- [34] R.F. Nie, J.H. Wang, L. Wang, Y. Qin, P. Chen, and Z.Y. Hou. Platinum supported in reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitroarenes. *Carbon*, 50:586–596, 2012.
- [35] H. Cheng, C. Xi, X. Meng, Y. Hao, Y. Yu, and F. Zhao. Polyethylene glycol-stabilized platinum nanoparticles: The efficient and recyclable catalysts for selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene to o-chloroaniline. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336:675–678, 2009.
- [36] M. Boudart. Catalysis by Supported Metals. *Advances in Catalysis*, 20:153–166, 1969.
- [37] M.A. Vannice. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals. *Journal of Catalysis*, 37:449–461, 1975.
- [38] J. Struijk, R. Moene, T. van der Kamp, and J.J.F. Scholten. Partial liquid-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salt solution: II. influence of various salts on the performance of the catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 89:77–102, 1992.
- [39] Songhai Xie, Minghua Qiao, Hexing Li, Weijiang Wang, and Jing-Fa Deng. A novel Ru-B/SBA-15 amorphous catalyst used in benzene-selective hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 176:129–134, 1999.
- [40] E.V. Spinacé and J.M. Vaz. Liquid-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene catalysed by Ru/SiO<sub>2</sub> in the presence of water-organic mixtures. *Catalysis Communications*, 4:91–96, 2003.
- [41] E. Bogel-Lukasik, R. Bogel-Lukasik, and M. Nunes da Ponte. Effect of Flow Rate of a Biphasic Reaction Mixture on Limonene Hydrogenation in High Pressure CO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48:7060–7064, 2009.
- [42] G. Brunner. *Gas Extraction*. Steinkopff and Springer, 1994.

- [43] P.E. Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan, C.J. Martino, and E.E. Brock. Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals. *AIChE Journal*, 41:1723–1778, 1995.
- [44] E. Bogel-Lukasik, R. Bogel-Lukasik, K. Kriaa, I. Fonseca, Y. Tarasenko, and M. Nunes da Ponte. Limonene hydrogenation in high-pressure CO<sub>2</sub>: Effect of hydrogen pressure. *Journal of Supercritical Fluids*, 45:225–230, 2008.
- [45] A. Galarneau, M. Nader, F. Guenneau, F. Di Renzo, and A. Gedeon. Understanding the Stability in Water of Mesoporous SBA-15 and MCM-41. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:8268–8277, 2007.
- [46] M. Cano, A.M. Benito, E.P. Urriolabeitia, R. Arenal, and W.K. Maser. Reduced graphene oxide: firm support for catalytically active palladium nanoparticles and game changer in selective hydrogenation reactions. *Nanoscale*, 5:10189–10193, 2013.
- [47] A.K. Prashar, S. Mayadevi, and R. Nandini Devi. Effect of particles size on selective hydrogenation of cinnamaldehyde by Pt encapsulated in mesoporous silica. *Catalysis Communications*, 28:42–46, 2012.



# RESUMEN Y CONCLUSIONES

En esta tesis doctoral se describe la fabricación de materiales compuestos nanoestructurados de Ru, Ni y Pt sobre distintos soportes inorgánicos mediante deposición con fluido supercríticos. Se han empleado soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, xerogeles de carbón mesoporoso y láminas de óxido de grafeno reducido para todos los metales estudiados, obleas de silicio y soportes de cobre para la deposición de láminas finas de Ru y carbones amorfos porosos en el caso de la deposición de nanopartículas de Pt.

Para asegurar el éxito de la síntesis de estos materiales se llevaron a cabo diferentes estudios previos como medidas de solubilidad de distintos compuestos organometálicos e inorgánicos de Ru en CO<sub>2</sub> supercrítico o la determinación de la isoterma de adsorción de estos precursores en algunos de los soportes empleados.

Finalmente, los materiales compuestos sintetizados fueron probados como catalizadores heterogéneos en reacciones parciales de hidrogenación.

A continuación se describen en detalle las conclusiones más importantes que se pueden extraer de este trabajo.

En el **Capítulo 4** se ha estudiado la solubilidad de dos precursores organometálicos de Ru, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)(1,5-ciclooctadieno) rutenio (II), [Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod)] y acetilacetonato de rutenio (III), [Ru(acac)<sub>3</sub>], en CO<sub>2</sub> supercrítico a temperaturas entre 313,2 y 353,2 K y presiones hasta 20,0 MPa.

- La solubilidad en fracción molar ( $y$ ) medida para Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) oscila entre  $2,47 \times 10^{-4}$  a 313,2 K y 9,2 MPa y  $9,22 \times 10^{-4}$  a 353,2 K y 19,4 MPa, mientras que la solubilidad de Ru(acac)<sub>3</sub> varía entre  $1,91 \times 10^{-5}$  a 313,3 K y 8,9 MPa y  $12,70 \times 10^{-5}$  a 353,2 K y 19,3 MPa, casi un orden de magnitud inferior. Estos datos de solubilidad obtenidos para ambos sistemas se han correlacionado satisfactoriamente con dos modelos semi-empíricos, el modelo de Chastil y el modelo de Méndez-Santiago y Teja. Los datos de solubilidad para este sistema completan los datos publicados en la bibliografía y resuelven las inconsistencias de datos anteriores. Dados estos valores de solubilidad se decidió emplear Ru(tmhd)<sub>2</sub>(cod) como precursor metálico en los experimentos de síntesis de materiales compuestos Ru/Soporte debido a su buena solubilidad.

- Por otro lado, en este mismo capítulo, se ha estudiado el comportamiento del precursor inorgánico, cloruro de rutenio, [RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O], en un sistema formado por un líquido expandido (en este caso etanol) en CO<sub>2</sub>. Se ha explorado la solubilidad de este compuesto en el sistema y la estabilidad térmica del mismo. A  $y_{Ru} = 5 \times 10^{-5}$  y

concentraciones de etanol en  $\text{CO}_2$  entre el 5-10 % en mol estudiadas se observó que la presencia de esta sal inorgánica no afecta significativamente a las transiciones líquido-vapor esperadas para el sistema  $\text{CO}_2 + \text{etanol}$  entre 313,2 y 383,2 K. En cuanto a las temperaturas de descomposición de este compuesto en presencia de una fase expandida de etanol en  $\text{CO}_2$ , vemos que al aumentar la concentración de etanol aumenta también la temperatura a la que se observa la descomposición del compuesto, actuando el etanol como estabilizante. Se comprueban que el sistema  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{CO}_2$  es estable a temperaturas menores de 353,2 K.

La finalidad de este estudio fue evaluar la posibilidad de emplear este compuesto como precursor metálico en la síntesis de materiales compuestos Ru/Soporte. El empleo de este tipo de compuestos inorgánicos, bien sean cloruros o nitratos, presenta diversas ventajas respecto al empleo de sus contrapartidas organometálicas, como el menor precio o la menor toxicidad.

En el **Capítulo 5** se han sintetizado materiales compuestos Ru/Soporte empleando  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  como precursor organometálico, y  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor inorgánico mediante deposición con  $\text{CO}_2$  supercrítico. La deposición de las nanopartículas de Ru se ha llevado a cabo sobre soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, xerogeles de carbón mesoporoso y láminas de óxido de grafeno reducido. Se han empleado diversas metodologías de síntesis para obtener las nanopartículas soportadas: disolución del precursor en  $\text{scCO}_2$  e impregnación sobre el soporte y posterior descomposición del mismo a alta temperatura y atmósfera reductora, deposición reactiva empleando  $\text{H}_2$  como agente reductor en  $\text{scCO}_2$  y deposición reactiva utilizando etanol como agente reductor en  $\text{scCO}_2$ . La metodología empleada determina la morfología, la cantidad y la distribución de las nanopartículas de Ru depositadas en estos soportes. Para todas las metodologías y soportes empleados se han depositado satisfactoriamente nanopartículas de Ru en el interior de los soportes.

- Como paso previo se ha estudiado la isoterma de adsorción de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  en  $\text{scCO}_2$  sobre los distintos soportes. La cantidad de precursor que se incorpora en el interior de los soportes viene determinada por el equilibrio de adsorción entre el precursor disuelto en la fase supercrítica y el propio soporte. La incorporación de  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  sobre el xerogel de carbón es superior a la incorporación sobre el soporte de sílice.

- La impregnación del precursor  $\text{Ru}(\text{tmhd})_2(\text{cod})$  disuelto en  $\text{scCO}_2$  sobre soportes de sílice SBA-15 y posterior descomposición del mismo a alta temperatura y *corriente de forming gas* dio lugar a nanopartículas de pequeño tamaño (entre 3 y 5 nm) homogéneamente distribuidas por el interior del soporte con cargas de 1,5 y 0,9 % mol de Ru. Dos condiciones de impregnación (temperaturas de 353,2 K y presiones de 13,5 MPa y 19,3 MPa) fueron estudiadas. Se observó que la cantidad adsorbida, y por tanto la carga del metal, aumentaba al disminuir la presión de trabajo. En el caso de los xerogeles de carbón, las partículas de Ru depositadas son ligeramente más pequeñas (en torno a 2 nm) pero la distribución de las mismas en el interior del soporte es igualmente homogénea.

- Materiales similares se han obtenido por deposición reactiva sobre soportes de

$\text{SiO}_2$  – SBA-15 con  $\text{H}_2$  como agente reductor en  $\text{scCO}_2$ . Las nanopartículas de Ru en el interior de los canales de la sílice mesoporosa son de tamaño algo mayor y ligeramente alargadas en comparación con los materiales obtenidos por impregnación. De forma análoga, en los soportes de carbón empleando esta metodología las nanopartículas de Ru son de 6-7 nm mientras que sobre láminas de óxido de grafeno reducido las partículas son de unos 5 nm y con una distribución muy estrecha de tamaños. La incorporación del precursor por esta vía de síntesis es completa, obteniéndose materiales con cargas de Ru de hasta el 6 % en mol, aunque los tamaños son algo más grandes.

- Se ha probado la utilización de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor inorgánico en la síntesis de nanopartículas de Ru sobre diversos soportes mediante deposición con fluidos supercríticos empleando etanol como cosolvente y agente reductor. Esta metodología incluye el uso de condiciones suaves de temperatura y presión en la etapa de disolución del precursor en la fase expandida de etanol en  $\text{CO}_2$  y temperaturas moderadas de reducción. Se obtuvieron cargas de Ru entre el 0,8 y el 7,4 % al variar la concentración de precursor y la temperatura de reducción. A 423,2 K las partículas depositadas se distribuyen homogéneamente por el interior de los canales pero la descomposición del precursor no es completa. Por el contrario, aumentando la temperatura de descomposición a 473,2 K la incorporación del precursor es completa, dando lugar a nanohilos que han crecido en el interior de los mesoporos al conectarse entre ellas las partículas depositadas. Sobre soportes de xerogeles de carbón se observa una mayor agregación de las partículas depositadas y la misma descomposición incompleta del precursor a 423,2 K. Estos resultados son muy prometedores pues abren la puerta al empleo de precursores inorgánicos, más baratos, menos tóxicos y más fáciles de manejar que los habituales compuestos organometálicos, en la síntesis de materiales compuestos metal/soporte mediante deposición con fluidos supercríticos.

La técnica de deposición con fluidos supercríticos empleando diversas metodologías de síntesis permite fabricar materiales compuestos Ru/Soporte controlando la morfología de las nanoestructuras depositadas, la carga de Ru y su distribución en el interior de los soportes.

El **Capítulo 6** aborda la deposición de películas finas de Ru sobre obleas de silicio y soportes planos de cobre utilizando  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Este trabajo se realizó durante una estancia breve realizada en el desarrollo de esta tesis doctoral y llevada a cabo bajo la supervisión del profesor James J. Watkins en el Departamento de Ciencia de Polímeros e Ingeniería de la Universidad de Massachusetts-Amherst (USA).

- Se han logrado depositar láminas finas de Ru sobre obleas de silicio y soportes de cobre haciendo uso de un reactor de paredes frías mediante deposición reactiva de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor y con etanol como cosolvente y agente reductor. Se ha estudiado la influencia en el espesor y calidad de la película depositada de las condiciones de presión y temperatura en la etapa inicial de disolución del precursor en la mezcla  $\text{CO}_2$ /etanol, así como de la temperatura a la que se lleva a cabo la descomposición del mismo. Mediante esta metodología hemos sido capaces de depositar láminas de Ru, en algunos casos de buena homogeneidad y calidad y espesores controlados.

Se requieren más experimentos para comprender el papel que juega el equilibrio de fases del sistema  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{CO}_2$  en la formación de la lámina metálica, el mecanismo de formación de la misma y la estructura cristalina que adopta sobre el soporte. Estos materiales tienen interesantes aplicaciones en microelectrónica.

En el **Capítulo 7** se detallan los estudios exploratorios llevados a cabo para conseguir fabricar materiales compuestos Ni/Soporte mediante deposición con fluidos supercríticos. En este capítulo se han probado varios precursores organometálicos ( $\text{Ni}(\text{cp})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) y precursores inorgánicos ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en otras tantas metodologías de síntesis que ya habíamos probado con anterioridad para otros metales: disolución del precursor en  $\text{scCO}_2$  e impregnación sobre el soporte y posterior descomposición del mismo a alta temperatura y atmósfera reductora o bien descomposición térmica *in situ* en el propio reactor al aumentar la temperatura, deposición reactiva empleando  $\text{H}_2$  como agente reductor en  $\text{scCO}_2$  y deposición reactiva utilizando etanol como agente reductor en  $\text{scCO}_2$ . Se han empleado soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, xerogeles de carbón mesoporoso y láminas de óxido de grafeno reducido.

- La impregnación de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  en  $\text{scCO}_2$  sobre soportes de sílice SBA-15 y posterior reducción del mismo en corriente de *forming gas* a alta temperatura produjo partículas muy pequeñas (aproximadamente de 2 nm) en el interior de los canales del soporte, con incorporaciones de metal bajas. También se ensayó la descomposición térmica de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  sobre soportes de sílice SBA-15 a 573,2 K. Esta temperatura fue insuficiente para descomponer el precursor metálico.

- Por el contrario, cuando se lleva a cabo la deposición reactiva de  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  sobre este mismo soporte utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor a 423,2 y 473,2 K, nanopartículas de Ni se depositan mayoritariamente en el interior del soporte (con tamaños menores de 6 nm) junto con otras más grandes que lo hacen en la superficie externa. Con esta metodología se pueden fabricar materiales compuestos con cargas de metal elevadas. A 473,2 K parece, sin embargo, que la incorporación todavía no es completa. La deposición reactiva sobre sílice mesoporosa SBA-15 de este mismo precursor empleando etanol como agente reductor, debido al menor poder reductor del etanol, a las mismas temperaturas ocurre de manera incompleta y no se obtienen nanopartículas metálicas.

- La deposición reactiva empleando  $\text{H}_2$  como agente reductor en  $\text{scCO}_2$  sobre xerogeles de carbón mesoporoso permite depositar nanopartículas de Ni claramente en el interior del soporte de carbón y con un tamaño promedio de las nanopartículas que coincide con el del soporte (entre 14 y 20 nm). El tamaño de poro del soporte limita el crecimiento de las nanopartículas.

- Utilizando  $\text{Ni}(\text{cp})_2$  como precursor para depositar nanopartículas de Ni sobre óxido de grafeno reducido mediante deposición reactiva con  $\text{H}_2$  como agente reductor se han depositado nanopartículas en la superficie del grafeno de un tamaño algo mayor (aproximadamente 20 nm), pero con una distribución de tamaños bastante estrecha.

- Para estas mismas metodologías se ha probado el empleo de los precursores  $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  utilizando etanol como cosolvente. Este tipo de precursor

res forman aductos con etanol con mucha facilidad a alta temperatura y tiempos largos por lo que su aplicación se ve muy limitado y los resultados que se obtienen no son del todo satisfactorios. De hecho, utilizando estos precursores solamente se ha logrado depositar nanopartículas de Ni sobre xerogeles de carbón mesoporoso por deposición reactiva de los mismos con etanol como agente reductor, seguramente debido al ligero carácter reductor del propio soporte de carbón, obteniéndose nanopartículas de Ni de tamaño muy pequeño.

- Al igual que ocurriera para la síntesis de nanoestructuras de Ru, el uso de precursores inorgánicos como  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se ha demostrado muy prometedor para la fabricación de materiales compuestos de Ni en fluidos supercríticos. Se han depositado nanopartículas de Ni y otras nanoestructuras como nanohilos mediante impregnación de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  o  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  sobre soportes de  $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$  y posterior reducción de los precursores en corriente de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a alta temperatura. El uso de uno u otro precursor determina el tipo de nanoestructura.

- De forma similar, se han realizado experimentos de deposición reactiva de estos mismos precursores con etanol actuando como agente reductor sobre soportes de sílice mesoporosa. Sin embargo, en este caso se obtienen mezclas de fases cristalinas de Ni hexagonal y cúbico además de NiO en materiales poco homogéneos.

Se requiere un poco más de trabajo de optimización para conseguir controlar el tamaño, la carga y la morfología de las partículas de Ni depositadas.

En el **Capítulo 8** se ha estudiado la fabricación de materiales compuestos Pt/Soporte mediante deposición con fluidos supercríticos. Para este último metal se ha utilizado  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  como precursor y soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15, un aerogel de carbón y láminas de óxido de grafeno reducido. Se han empleado dos metodologías de síntesis: impregnación del precursor sobre el soporte y posterior reducción del mismo a alta temperatura y atmósfera reductora y deposición reactiva utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor. En todos los casos estudiados la deposición de las nanopartículas de Pt sobre los diferentes soportes ha sido exitosa.

- La disolución de  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  en  $\text{scCO}_2$  e impregnación sobre sílice SBA-15 y posterior reducción del precursor a alta temperatura en corriente de *forming gas* permite depositar partículas pequeñas de tamaño ligeramente inferior a la anchura de los canales mesoporosos del soporte (4-5 nm). El estudio del tiempo de impregnación indicó que a partir de las 4 horas la incorporación ya es completa.

- Mediante deposición reactiva sobre este mismo soporte empleando  $\text{H}_2$  como agente reductor es posible obtener una buena distribución de las nanopartículas en el interior del soporte de sílice, siendo las partículas de tamaños ligeramente superiores a los obtenidos por impregnación. Con esta metodología se aumenta la tendencia de las nanopartículas a agregarse, debido al método de reducción empleado. Se han estudiado distintas variables para esta metodología como el tiempo y la temperatura de la etapa de reducción o la carga inicial de Pt. No se ha observado ningún cambio significativo en la distribución, el tamaño o la morfología de las nanopartículas depositadas con los cambios estudiados. En todos los casos la incorporación del precursor parece completa.

- En el caso de los aerogeles de carbón, mediante la impregnación de  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  y posterior reducción en horno en atmósfera de *forming gas* se obtienen nanopartículas de tamaño bastante mayor que en  $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ , además de pequeños agregados. Esto podría estar relacionado con la mayor heterogeneidad química de la superficie observada por EDX. Reduciendo la cantidad de Pt utilizada en los experimentos se pueden paliar en parte estos efectos y obtener una buena distribución de nanopartículas de menor tamaño en el interior del soporte y reducir en gran medida la presencia de agregados más grandes.

- Las partículas obtenidas mediante deposición reactiva sobre aerogeles de carbón utilizando  $\text{H}_2$  como agente reductor son de tamaños todavía mayores (alcanzando tamaños entre 10-15 nm). Además, la tendencia a la agregación de las partículas también es mayor incluso utilizando cargas de Pt mucho más pequeñas.

- Finalmente, estas metodologías se han utilizado para depositar nanopartículas de Pt sobre láminas de óxido de grafeno reducido. Mediante impregnación de  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  sobre este soporte obtenemos una muy buena distribución de partículas depositadas en las láminas del grafeno en cuanto a tamaños y dispersión de las mismas por la superficie (entre 2 y 5 nm, en función de la concentración de precursor empleada). Además no se observa agregación de las partículas como ocurriera para esta metodología con el soporte de carbón poroso. La disminución del contenido de Pt en la muestra da como resultado una distribución mucho mejor de las partículas sobre el soporte.

- Para la deposición reactiva sobre láminas de óxido de grafeno reducido con  $\text{H}_2$  las partículas que se obtienen son ligeramente más grandes que con la metodología anterior, apareciendo también pequeños agregados de partículas y siendo la distribución de partículas algo más heterogénea. La disminución de la cantidad de Pt en la muestra permite obtener un menor número de partículas, pero de tamaño bastante similar a la metodología anterior y con una distribución de partículas del mismo orden.

En todos los soportes empleados con  $\text{PtMe}_2(\text{cod})$  como precursor observamos una fuerte interacción de este compuesto con el soporte, lo que lleva a incorporaciones del mismo prácticamente completas. Este hecho contrasta con estudios previos realizados sobre este tipo de sistemas en condiciones de presión y temperatura tales que la densidad del sistema es mayor que en estos experimentos que no tienen incorporación completa. Aunque no se ha podido determinar por XRD y ATG, la posible descomposición del precursor adsorbido con el tiempo debe ser considerada.

Por último, en el **Capítulo 9** se ha evaluado la actividad catalítica de los materiales Ru/Soporte y Pt/Soporte fabricados a lo largo de este trabajo en reacciones de hidrogenación selectiva de compuestos sencillos como benceno o limoneno.

- La hidrogenación de benceno utilizando catalizadores de Ru se llevó a cabo en  $\text{H}_2$  puro y en una disolución acuosa de  $\text{ZnSO}_4$ . La primera metodología dio como resultado moderadas conversiones pero selectividades nulas a ciclohexeno. Por el contrario, cuando la reacción se realiza en presencia de una disolución acuosa de  $\text{ZnSO}_4$  las selectividades obtenidas a ciclohexeno son totales, pero con conversiones bajas. En estas condiciones se requeriría un proceso de optimización de las condiciones de reacción

para maximizar el rendimientos a ciclohexeno.

- Los catalizadores de Ru empleados en la hidrogenación de limoneno llevada a cabo en CO<sub>2</sub> supercrítico proporcionaron conversiones casi completas y selectividades muy altas al producto parcialmente hidrogenado a tiempos cortos. La selectividad disminuye al aumentar la conversión y el tiempo de reacción. Los catalizadores de Ru/SiO<sub>2</sub> – SBA-15 obtenidos por reducción en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> fueron los más selectivos, mientras que los obtenidos por impregnación los más activos. Los catalizadores Ru/XC y Ru/rGO, aunque presentan conversiones más modestas a tiempos cortos que van aumentando con el tiempo de reacción, tienen selectividades a *p*-menteno elevadas y casi constantes con el tiempo. Para el catalizador de Ru/rGO se ha comprobado su reciclabilidad realizando hasta cuatro experimento con la misma muestra, manteniéndose la selectividad y la conversión casi constantes.

- Por el contrario, los catalizadores de Pt empleados en la hidrogenación de limoneno en CO<sub>2</sub> supercrítico son generalmente más activos que los catalizadores de Ru con mayores TOFs. Los catalizadores Pt/SBA-15 muestran conversiones totales a tiempos muy cortos pero apenas presentan selectividad a *p*-menteno. Por el contrario los catalizadores Pt/CA y Pt/rGO presentan conversiones completas y selectividades a *p*-menteno altas.

Estos resultados demuestran que los materiales fabricados mediante deposición con scCO<sub>2</sub> son catalizadores eficientes en reacciones de hidrogenación. De entre los materiales sintetizados los más selectivos son los de Ru/SiO<sub>2</sub> y Ru/rGO obtenidos por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Los más activos, sin embargo, son los de Pt/SiO<sub>2</sub> obtenidos tanto por impregnación en CO<sub>2</sub> como por deposición reactiva en H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, y los de Ru/SiO<sub>2</sub> obtenidos por impregnación en CO<sub>2</sub>.

La selectividad parece estar relacionada tanto con el tamaño y la forma de las nanopartículas depositadas como por el soporte utilizado. Destaca como soporte selectivo las láminas de óxido de grafeno reducido, pudiendo estar su selectividad relacionada con la presencia de grupos funcionales en su superficie.

A la vista de los resultados obtenidos en este trabajo para las diversas metodologías estudiadas se puede concluir que los materiales obtenidos mediante impregnación del precursor en CO<sub>2</sub> supercrítico y posterior reducción del mismo a alta temperatura y atmósfera reductora en general dan lugar a nanopartículas más pequeñas bien distribuidas por la superficie del soporte. Esta metodología permite depositar partículas pequeñas, pero la incorporación del precursor no es completa, al estar limitada la carga por el equilibrio de adsorción entre el precursor y el soporte. Además, si la adsorción es débil se puede producir la sublimación parcial del precursor durante el tratamiento térmico, por lo que se pierde una parte de la carga depositada. Por otro lado, en los materiales obtenidos mediante deposición reactiva utilizando H<sub>2</sub> como agente reductor las nanopartículas son más grandes, y en muchos casos éstas crecen hasta formar nanohilos. Para esta metodología, sin embargo, la incorporación del precursor es completa. La reducción de este tipo de precursores organometálicos con H<sub>2</sub> procede de una forma autocatalítica y el control de la morfología de las nanoestructuras depositadas

es menor. Por otro lado, la vía de descomposición reactiva con etanol requiere generalmente temperaturas superiores a la metodología que emplea  $H_2$  como reductor y una etapa adicional de lavado. A pesar de ello, el uso de etanol como reductor es mucho más sencillo y seguro y a la vez abre una nueva vía de introducir el precursor disuelto en el alcohol. Finalmente, se ha comprobado en este trabajo cómo el tipo de precursor empleado y su concentración y el tipo de soporte sobre el que se quieren depositar las nanoestructuras determina el tamaño, la morfología y la distribución de las nanoestructuras metálicas depositadas. Respecto a los distintos metales, las temperaturas de reducción de los precursores metálicos de Pt, Ru y Ni son crecientes. Las temperaturas más elevadas de reducción de los precursores de Ni dificultan en gran medida el control sobre el proceso de deposición.

Como trabajo futuro sería necesario profundizar en el estudio de la descomposición de los nitratos y cloruros metálicos hidratados a alta temperatura para poder optimizar y controlar la deposición de las nanoestructuras deseadas.

# Apéndice A

## Técnicas de caracterización

### A.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Los diagramas de difracción de Rayos X de los materiales sintetizados se realizaron en un difractómetro multipropósito PANalytical modelo X'Pert MPD equipado con tubo de Rayos X de Cu y dos goniómetros en configuración vertical  $\theta$ - $2\theta$ , con óptica Bragg-Brentano (rendijas fijas, monocromador secundario curvo y detector proporcional sellado de Xe). El intervalo de análisis empleado en valores de  $2\theta$  fue desde  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , con un paso de  $2\theta$  de  $0,04^\circ$  y un tiempo de medida de 0,5 seg/paso.

Los análisis de Rayos X de las muestras sintetizadas en esta tesis se realizaron en el CAI de Rayos X de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. La identificación de fases en los difractogramas obtenidos se realizó por comparación con las bases de datos disponibles.

### A.2. Difracción de Rayos X de bajo ángulo (SAXS)

Los difractogramas de rayos X de ángulo bajo de los soportes de  $\text{SiO}_2$  – SBA-15 se obtuvieron en una cámara SAXS basada en la cámara Krafty modificado y mejorada por Hecus-Braun entre valores de  $0,5$  y  $3^\circ$  en unidades de  $2\theta$ . Esta instrumento incorpora un detector sensible a la posición y la posibilidad de controlar la temperatura de la muestra y dispone de un generador de rayos X PANalytical PW3830.

Los análisis de difracción de rayos X de ángulo bajo se realizaron en el CAI de Rayos X de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

### A.3. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Las imágenes de TEM se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico JEOL-JEM 2100 que opera a 200 kV equipado con un portamuestra de inclinación única ( $\pm 42^\circ$ ) o doble inclinación ( $\pm 42^\circ/\pm 30^\circ$ ) y un microscopio electrónico JEOL-JEM 3000F

que opera a 300 kV equipado con un portamuestra de doble inclinación ( $\pm 25^\circ$ ). Ambos microscopios disponen de sistema de análisis por dispersión de energía de Rayos X (EDX). Las muestras fueron dispersadas en 1-butanol y a continuación unas gotas de esta dispersión se depositaron sobre una rejilla de cobre y se dejaron secar al aire.

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica "Luis Bru".

#### A.4. Adsorción de N<sub>2</sub> a baja temperatura

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se obtuvieron haciendo uso de un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Previamente a la realización de las medidas de adsorción-desorción, las muestras fueron desgasificadas a 383 K y  $10^{-1}$  Pa durante 3 horas. Las isothermas se analizaron con mediante el método BET para el cálculo de la superficie específica y el método *t-plot* para el cálculo de la superficie externa y el volumen de microporo. Las distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron a partir de la rama de adsorción de la isoterma mediante el método BJH suponiendo un modelo de poros cilíndricos.

#### A.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos de los soportes impregnados se realizaron en un equipo SDT-Q600 que combina análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Las medidas se llevaron a cabo entre 298 y 1000 K con rampas de calentamiento de 10 K/min empleando crisoles de Pt y corrientes de gas (aire, N<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) con flujos de 100 mL/min.

#### A.6. Fluorescencia de Rayos

La determinación del contenido de Ru con fines comparativos de las muestras sintetizadas en esta tesis se llevó a cabo en un Espectrómetro A $\chi$ ios de PANalytical de dispersión de longitud de onda (4Kw)

#### A.7. ICP-OES

La determinación del contenido de Ru o Pt de las muestras sintetizadas en esta tesis se llevó a cabo mediante esta técnica utilizando un equipo Perkin-Elmer 3300 disponible en el Centro de Espectrometría Atómica de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. Las muestras fueron previamente digeridas en medio ácido.

## **A.8. Profilometría**

La medida de los espesores de las láminas de Ru depositadas en el Capítulo 6 se realizó con un profilómetro de contacto Dektak 150. Para llevar a cabo la medida se realizaron dos surcos en la lámina con un objeto punzante entre los cuales se realiza la medida del espesor.

## **A.9. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

Las imágenes de SEM de las láminas de Ru obtenidas en el Capítulo 6 se obtuvieron en un microscopio FEI Magellan 400 XHR con fuente de emisión de campo térmico provisto de un espectrómetro de energías dispersivas de Rayos X Oxford X-MAX 80 mm<sup>2</sup> para mapeado y análisis elemental. Las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro antes de introducirlas en el equipo.

## **A.10. XPS**

La determinación de la pureza de las láminas de Ru depositadas en el Capítulo 6 se llevó a cabo en un equipo PHI Quantum 2000 Scanning ESCA con capacidad variable de barrido, formación de imágenes y pulverizado de la muestra.