

L'aportació de la nanotecnologia al disseny racional de catalitzadors

Discurs de presentació de Jordi Llorca Piqué com a membre numerari de la Secció de Ciències i Tecnologia, llegit el dia 8 d'abril de 2019



Institut
d'Estudis
Catalans

SECCIÓ
DE CIÈNCIES
I TECNOLOGIA

L'aportació de la
nanotecnologia al disseny
racional de catalitzadors

L'aportació de la nanotecnologia al disseny racional de catalitzadors

Discurs de presentació de Jordi Llorca Piqué
com a membre numerari de la Secció de Ciències
i Tecnologia, llegit el dia 8 d'abril de 2019

Barcelona, 2019



Institut
d'Estudis
Catalans

SECCIÓ
DE CIÈNCIES
I TECNOLOGIA

Biblioteca de Catalunya. Dades CIP

Llorca, Jordi, 1966- autor

L'Aportació de la nanotecnologia al disseny racional de catalitzadors. — Primera edició

Bibliografia

ISBN 9788499654614

I. Institut d'Estudis Catalans. Secció de Ciències i Tecnologia II. Títol

1. Catalísi 2. Catalitzadors — Disseny 3. Nanotecnologia 4. Nanopartícules

66.097.3:620.3

539.24

© Jordi Llorca Piqué

© 2019, Institut d'Estudis Catalans, per a aquesta edició

Carrer del Carme, 47. 08001 Barcelona

Primera edició: abril del 2019

Text revisat lingüísticament per la Unitat de Correcció del Servei Editorial de l'IEC

Disseny de la coberta: Azcunce | Ventura

Compost per fotocomposició gama, s. l.

Imprès a Service Point FMI, SA

ISBN: 978-84-9965-461-4

Dipòsit Legal: B 6198-2019

Són rigorosament prohibides, sense l'autorització escrita dels titulars del *copyright*, la reproducció total o parcial d'aquesta obra per qualsevol procediment i suport, incloent-hi la reprografia i el tractament informàtic, la distribució d'exemplars mitjançant lloguer o préstec comercial, la inclusió total o parcial en bases de dades i la consulta a través de xarxa telemàtica o d'Internet. Les infraccions d'aquests drets estan sotmeses a les sancions establertes per les lleis.

INTRODUCCIÓ

La catàlisi ens permet fer efectives moltes reaccions químiques des del punt de vista pràctic i podem dir que la nanotecnologia és l'art de fer les coses petites i que serveixin per a alguna cosa. Què tenen a veure l'una amb l'altra?

La catàlisi es coneix des de temps remots (Wisniak, 2010), i la indústria en fa un ús extens des del segle XIX. En més del 90 % dels processos que es duen a terme en la indústria química hi participa un catalitzador, el qual permet no només accelerar una reacció química i fer-la possible en condicions més suaus que les requerides en la seva absència, sinó també augmentar la selectivitat cap al producte desitjat quan hi ha més d'un producte possible. El fet d'accelerar una reacció i treballar en condicions més suaus vol dir estalviar temps i energia, mentre que aconseguir una selectivitat més gran implica que es generen menys residus. És evident, doncs, que la catàlisi té un impacte molt important tant en l'economia com en el medi ambient. La catàlisi industrial més habitual és l'heterogènia, dita així perquè el catalitzador i els reactius es troben en fases físiques diferents; típicament són reaccions entre gasos i/o líquids en què el catalitzador és un sòlid, cosa que permet separar el catalitzador dels productes de la reacció de manera molt senzilla. En aquest discurs em centraré exclusivament en la catàlisi heterogènia.

La preparació d'un catalitzador no és especialment difícil quan es coneixen els components necessaris per a fer efectiva una reacció determinada, però conèixer la naturalesa exacta del lloc de la superfície del catalitzador on es produeix la reacció, el que s'anomena *centre actiu*, és força més complicat perquè els catalitzadors mostren superfícies complexes i canviants en condicions de reacció. És

aquí on la nanotecnologia té un paper clau, perquè permet obtenir informació molt valuosa d'aquests centres actius i dissenyar-ne de nous. Això representa un pas molt important per aconseguir el somni de la catàlisi, que no és altre que establir relacions entre l'estructura i les propietats electròniques dels centres actius i la seva reactivitat per aconseguir dissenyar de manera racional catalitzadors millors.

La nanotecnologia ens ofereix noves eines de preparació de catalitzadors amb arquitectures ben definides perquè el seu objectiu principal és, precisament, manipular àtoms, organitzar àtoms de manera controlada i dissenyar materials estructurats a escala nanomètrica amb unes propietats físiques i químiques determinades, com ara les propietats catalítiques. En la seva famosa conferència, el 1959, a la Societat Americana de Física, Richard Phillips Feynman (1918-1988), premi Nobel de Física el 1965 pels seus treballs en electrodinàmica quàntica i figura pionera de la nanotecnologia, ho va anunciar: «What would happen if we could arrange the atoms one by one the way we want them?».

UNA MIRADA ALS ORÍGENS I FONAMENTS DE LA CATÀLISI

El científic que va introduir el mot *catàlisi* (del grec κατάλυσις, 'descomposició completa') va ser Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) el 1835 (Berzelius, 1835). Berzelius era l'encarregat de l'Acadèmia de Ciències d'Estocolm de redactar any rere any, des del 1821 i amb una periodicitat anual, els *Jahresberichte*, en què recopilava els descobriments de la química més importants al món. Per sorprenent que pugui semblar, en aquella època una sola persona era capaç de fer aquesta tasca, que, no cal dir-ho, avui exigiria tot un equip de documentalistes i científics que difícilment es posarien d'acord a l'hora d'escollir els avenços més rellevants de la química en un any. Però Berzelius no va treballar mai en el camp de la catàlisi; llavors, en quins descobriments es va inspirar per a proposar la «catàlisi» com una nova disciplina de la química?

Ja en el segle XVIII, Joseph Priestley (1733-1804, descobridor de l'oxigen) i Martinus van Marum (1750-1837) van fer les primeres observacions de l'efecte d'alguns metalls en algunes reaccions químiques, especialment la deshidrogenació de l'etanol a acetaldehid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$. El 1813, Louis Jacques Thénard (1777-1857) va observar que una altra substància corrent, l'amoníac, es descomponia en nitrogen i hidrogen quan es posava en contacte amb metalls calents (Robertson, 1975), $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$. Deu anys més tard, un col·laborador seu, Pierre Louis Dulong (1785-1838, conegut per l'anomenada *lleï de Dulong i Petit de la termodinàmica*), va trobar que hi havia metalls més actius que d'altres en la descomposició de l'amoníac: concretament, el ferro era més actiu que el coure, i aquest més que la plata, l'or i el platí, en aquest ordre.

Però el fet que una substància fos capaç d'accelerar una reacció química sense consumir-se en el procés va quedar palès en un altre treball de Thénard, el 1818, sobre la descomposició del peròxid d'hidrogen (Thénard, 1818), $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$, una substància que ell mateix va descobrir mentre provava d'electrolitzar els òxids dels metalls alcalinoterris. A més, Thénard va veure que la descomposició del peròxid d'hidrogen amb metalls esdevenia més ràpida a mesura que el metall s'esmicolava en bocins cada cop més petits. D'aquesta manera, va deduir que la reacció tenia lloc a la superfície del catalitzador (la relació entre la superfície i el volum d'un objecte augmenta a mesura que aquest es fa més petit), un aspecte que, com veurem més endavant, és fonamental per a entendre el fenomen catalític.

Gairebé al mateix temps, Humphry Davy (1778-1829) va arribar a les mateixes conclusions que Thénard mentre mirava de millorar els llums que utilitzaven els miners (Davy, 1817). Davy va observar que un fil de platí esdevenia incandescent quan, un cop calent, s'exposava a una mescla d'un gas combustible i aire. El que va observar va ser una oxidació catalítica, és a dir, el gas combustible i l'oxigen de l'aire reaccionaven sobre la superfície del fil de platí, i la calor que es despenia (l'oxidació és una reacció exotèrmica) feia que el fil de platí es tornés incandescent. Davy, ajudat per Michael Faraday (1791-1867, conegut sobretot per les seves contribucions en els camps de l'electroquímica i l'electromagnetisme), va veure que un fil de palladi funcionava igual de bé que un de platí, mentre que la reacció no es produïa amb fils de ferro, coure, plata, or o zinc. De la mateixa manera que Thénard va comprovar que els metalls eren més actius en la descomposició del peròxid d'hidrogen a mesura que s'esmicolaven en trossos cada cop més petits, Edmund Davy (1785-1857, cosí de Humphry Davy) va aconseguir dur a terme, el 1820, reaccions d'oxidació catalítiques a temperatura ambient amb un catalitzador de platí en forma de pols fina (Davy, 1820). Un cop més, el fenomen catalític esdevenia dependent de la superfície exposada pel catalitzador.

De manera similar, Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849, conegut sobretot pels seus treballs sobre la taula periòdica dels elements) va aconseguir produir aigua en fer reaccionar oxigen i hidrogen a temperatura ambient amb una esponja fina de platí, $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ (Döbereiner, 1823), i també va descobrir l'efecte catalític de l'òxid de manganès(IV) en la descomposició del clorat de potassi, que era el mètode habitual en aquell temps per a obtenir oxigen, $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \frac{3}{2} \text{O}_2$. En voler reproduir els experiments de Humphry Davy, Döbereiner també va observar que, amb platí, l'etanol es podia oxidar amb aire a àcid acètic, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Val a dir que el descobriment de Döbereiner sobre l'oxidació catalítica de l'hidrogen es va utilitzar durant tot un segle per a fer foc (l'anomenada *làmpada hidroplatínica*), abans no s'inventessin els llumins de fòsfor.

En aquell temps, la química era sobretot descriptiva i poc es podia saber de la naturalesa i el funcionament dels catalitzadors. Per exemple, Dulong i Thé-

nard van suggerir, sense massa èxit, que la catàlisi era un fenomen elèctric (Dulong i Thénard, 1823). Uns treballs particularment rellevants són els que va dur a terme William Henry (1775-1836, conegut per l'anomenada *lleï de Henry de solubilitat dels gasos*). Henry va ser el primer d'utilitzar un catalitzador amb nanopartícules de metall ancorades a un suport. Si els metalls eren més actius a mesura que s'utilitzaven bocins més petits, la manera més senzilla de mantenir els bocins separats els uns dels altres era fixar-los en un suport, i Henry va utilitzar argila (Henry, 1824). Henry va detectar que un catalitzador de platí actiu en la reacció d'oxidació de l'hidrogen esdevenia inactiu si aquest s'exposava primer a etilè. És a dir, que l'etilè bloquejava d'alguna manera la superfície del platí i, així, la reacció entre l'oxigen i l'hidrogen resultava impossible. Amb això, Henry va posar de manifest que la catàlisi era un fenomen de superfície complex. Avui sabem que hi ha molècules que s'uneixen tan fortament a la superfície dels sòlids que en bloquegen la reactivitat, és a dir, que enverinen la superfície i la desactiven.

La capacitat dels catalitzadors d'accelerar reaccions de seguida va ser percebuda per la indústria química com una oportunitat única per a sintetitzar productes nous i millorar els processos existents (Armor, 2011; Fehete *et al.*, 2012). El 1831, Peregrine Phillips (1800-1888) va fer la primera patent d'un catalitzador per a una aplicació industrial (Phillips, 1831). Es tractava d'un catalitzador de platí per a dur a terme l'oxidació de l'òxid de sofre(IV) en la síntesi de l'àcid sulfúric, $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$. Tot això va fer que Berzelius, amb molt d'encert, reconegués que el fenomen catalític mereixia ser destacat, tant des del punt de vista científic com d'aplicació industrial. Entendre el que passava a la superfície dels sòlids que presentaven propietats catalítiques era tota una novetat, sobretot tenint en compte les eines analítiques del moment, i saber aprofitar aquest fenomen per a desenvolupar nous processos químics representava un repte important.

Poc després, es van començar a utilitzar catalitzadors de platí per a l'oxidació de l'amoniac en la síntesi de l'àcid nítric, $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (Kuhlmann, 1838), i Paul Sabatier (1854-1941) va descobrir que no només el platí, sinó també altres metalls molt més barats (com el níquel) eren actius en reaccions d'hidrogenació, cosa que permetia fixar hidrogen a una gran varietat de molècules (Sabatier, 1897). Aquest descobriment obriria la catàlisi a la indústria petroquímica i va valer a Sabatier el Premi Nobel de Química de 1912. Precisament la síntesi de metà per hidrogenació d'òxids de carboni s'anomena, avui, *reacció de Sabatier*, $\text{CO}_x + (2+x)\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + x\text{H}_2\text{O}$, i representa un dels elements clau de la transició energètica perquè permet el que es coneix amb el nom de *tecnologia P2G* (*power to gas*, 'd'electricitat a gas'), en què a partir de diòxid de carboni (CO_2) i hidrogen generat amb energia renovable es produeix metà que s'injecta a la xarxa de gas natural (Bailera *et al.*, 2017). Una altra aplicació dels estudis de Sabatier és la síntesi Fischer-

Tropsch per a produir gasolina sintètica, $n \text{ CO} + (4n + 2) \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{ H}_2\text{O}$, que representa una via alternativa a l'ús dels combustibles fòssils (Iglesia, 1997).

Però, possiblement, la contribució més important de Sabatier a la catalisi va ser la seva visió molecular del procés catalític, el que avui s'anomena *principi de Sabatier*, segons el qual es relaciona l'activitat catalítica amb la força d'adsorció entre els reactius i el catalitzador. D'acord amb aquest principi, la velocitat de reacció esdevé màxima quan la força d'adsorció és òptima (figura 1). Si la força d'adsorció entre els reactius i el catalitzador és massa feble, el fenomen catalític no té lloc perquè la densitat electrònica de les molècules no es veu pertorbada per la presència del catalitzador; en canvi, si aquesta és massa forta, el que succeeix és l'enverinament del catalitzador per acumulació de molècules de reactiu que resten unides fortament a la seva superfície. Aquesta força d'adsorció depèn del reactiu i de la naturalesa del catalitzador, motiu pel qual hi ha un conjunt de catalitzadors òptims per a cada reacció química. El principi de Sabatier, a més, permet dividir el fenomen catalític en etapes elementals, com són la difusió dels reactius cap al catalitzador, l'adsorció dels reactius, la difusió de les espècies adsorbides a la superfície del catalitzador, la reacció química i la desorció dels productes (figura 2). Així, la catalisi esdevé un fenomen cíclic format per passos elementals que es poden estudiar de manera separada.

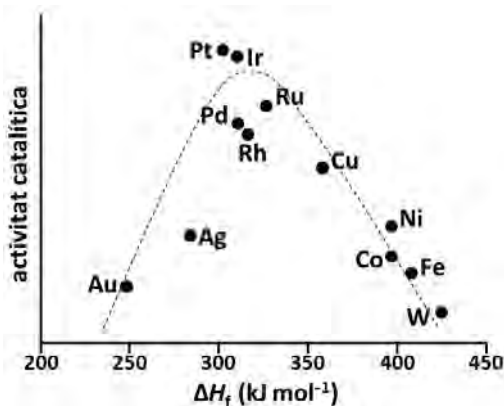


FIGURA 1. Diagrama de Sabatier per a la descomposició catalítica de l'àcid fòrmic. L'entalpia de formació dels formiats metàl·lics (ΔH_f) s'ha pres com a mesura de l'energia d'adsorció entre l'àcid fòrmic i cada metall, atès que l'intermedi de la reacció és un formiat de la superfície del catalitzador. L'eix vertical representa l'activitat catalítica, és a dir, la quantitat d'àcid fòrmic que es descompon per una superfície determinada de metall i per unitat de temps. Els millors catalitzadors per a aquesta reacció són el platí (Pt), l'iridi (Ir) i el ruteni (Ru).

FONT: Elaboració pròpia.

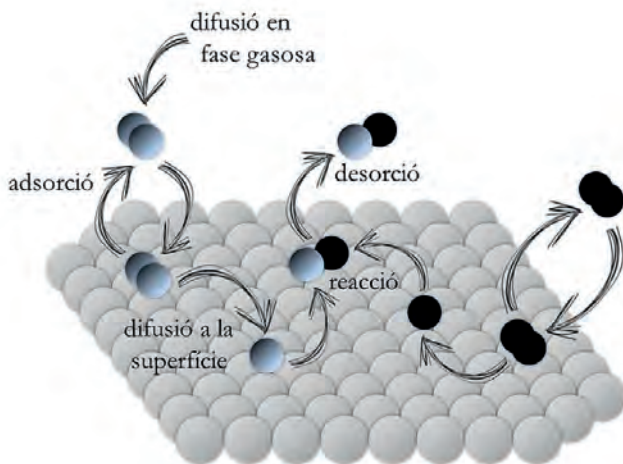


FIGURA 2. Etapes elementals en un procés catalític en fase gasosa.
 FONT: Elaboració pròpia.

Altres contribucions importants a l'estudi de la catàlisi les van fer Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), el primer guanyador del Premi Nobel de Química (1901), que va estudiar la relació entre la constant de velocitat d'una reacció química i la temperatura, i Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), que va rebre el Premi Nobel de Química el 1909 pels seus estudis sobre catàlisi i cinètica química. Ostwald va demostrar que la catàlisi no afectava la termodinàmica de la reacció i, per tant, no alterava la constant d'equilibri dels processos ni la concentració màxima de producte que es podia assolir en unes condicions determinades, sinó que el catalitzador només augmentava la velocitat de la reacció (Ostwald, 1902). Posteriorment, Irving Langmuir (1881-1957), que va rebre el Premi Nobel de Química el 1932, i Michael Polanyi (1891-1976) van ser pioners en relacionar les característiques de les superfícies amb el seu comportament catalític.

Una contribució especialment remarcable va ser la de Hugh Stott Taylor (1890-1974), quan el 1925 va introduir el concepte de centre actiu (Taylor, 1925). Fins llavors, es considerava que tota la superfície d'un catalitzador era activa per a accelerar una transformació química, però Taylor va veure que no tots els àtoms a la superfície d'un catalitzador es comportaven de la mateixa manera. Els àtoms que es trobaven als defectes de la superfície i, en particular, els que es trobaven al vèrtex i a les arestes de les dislocacions que presenten tots els sòlids mostraven una activitat molt superior a la resta. Taylor va entendre que aquests àtoms es trobaven en una situació d'«estrès geomètric» i presentaven unes característiques

electròniques diferenciades, i que per això eren més reactius. Aquests àtoms o grups d'àtoms més reactius són els que va anomenar *centres actius* del catalitzador. Amb la hipòtesi de Taylor resultava molt fàcil explicar, per exemple, l'enverinament d'un catalitzador, perquè només feia falta bloquejar-ne una petita part de la superfície (els centres actius) per tal que aquest esdevingués inert.

El desenvolupament de noves eines de caracterització de superfícies i els mètodes computacionals van permetre ben aviat confirmar la hipòtesi de Taylor, a més de descobrir nous fenòmens rellevants per a la catàlisi, com la reestructuració de les superfícies, la creació de dominis dinàmics sota condicions de reacció i la importància de la geometria de les cares cristal·logràfiques exposades (Boudart, 1969). Avui, fent ús de la microscòpia d'efecte túnel, per exemple, és possible visualitzar els defectes i les vacants de la superfície d'un catalitzador i estudiar l'adsorció i la reactivitat de les molècules mentre té lloc el fenomen catalític.

La nanotecnologia ens permet fabricar superfícies amb defectes de manera controlada i també dipositar àtoms i grups d'àtoms (clústers) de dimensions i geometria definides a una superfície, de manera que és possible estudiar la naturalesa dels centres actius que resulta més adequada per a cada reacció química. D'altra banda, els avenços dels mètodes computacionals i la capacitat de càlcul creixent dels supercomputadors estan ajudant a simular i calcular les energies i els estats electrònics de les diferents configuracions possibles dels centres actius. A més, disposem de tècniques *operando* amb les quals és possible estudiar la dinàmica dels centres actius mentre té lloc el fenomen catalític. En aquest sentit, resulten especialment útils les tècniques *operando* que fan ús de llum sincrotró perquè es poden fer mesures ràpides variant l'energia dels fotons, com el cas de l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X o l'espectroscòpia d'absorció de raigs X. A casa nostra, el sincrotró ALBA disposa d'aquestes tècniques i en els darrers anys ja s'hi han fet estudis amb diferents catalitzadors (Divins *et al.*, 2014).

DISSENY RACIONAL O APROXIMACIÓ EMPÍRICA? LA SÍNTESI DE HABER-BOSCH D'AMONÍAC

Un dels processos catalítics més importants al món és, sens dubte, la síntesi de l'amoníac, $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$. Amb l'amoníac es fabrica àcid nítric i fertilitzants sense els quals seria molt difícil alimentar-nos, tenint en compte la població humana i les terres de cultiu disponibles. Per a fer amoníac a partir dels seus components bàsics, nitrogen i hidrogen, cal un catalitzador que sigui capaç d'activar les molècules de H_2 i N_2 per tal que aquestes esdevinguin reactives. Com és ben sabut, trencar l'enllaç H–H de la molècula d'hidrogen és fàcil, però el nitrogen molecular té un enllaç triple entre els àtoms de nitrogen i és una de les molècules més estables que es coneixen. Així, doncs, en la síntesi de l'amoníac, la dissociació

del N_2 és l'etapa limitant del procés. Com ho fa el catalitzador per a trencar la molècula de N_2 ?

El 1909, Fritz Haber (1868-1934) va provar de sintetitzar amoníac amb un catalitzador d'osmi i, tot i que va reeixir, el rendiment va ser francament baix, no gaire més del 0,01 %. Al mateix temps, Walther Hermann Nernst (1864-1941, guanyador del Premi Nobel de Química el 1920 per haver formulat el tercer principi de la termodinàmica) va utilitzar un catalitzador de ferro i va obtenir un rendiment proper a l'1 % a 50 bar. Haber va continuar l'estudi a pressions més altes (175 bar) i va dissenyar un reactor amb recirculació per augmentar-ne el rendiment. El reactor de Haber va ser adaptat per Carl Bosch (1874-1940) per a treballar a pressions encara més altes a escala industrial. A causa del gran potencial industrial del descobriment (a més d'usar-se com a matèria primera per a fer fertilitzants, l'amoníac també s'utilitzava per a fer explosius), l'empresa alemanya BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) s'hi va interessar, i Haber i Bosch van posar-se a treballar en un projecte conjunt. Després de dos anys, el 1912, Haber va esdevenir el director de l'Institut Kaiser Wilhelm de Química Física i Electroquímica (des del 1953 és l'Institut Fritz Haber de la Societat Max Planck, a Berlín) i Bosch va continuar l'escomesa, ajudat per Alwin Mittasch (1869-1953), que s'encarregà de desenvolupar el millor catalitzador possible per al procés.

Com que els fonaments científics de la catàlisi encara no eren suficients per a planificar un disseny racional, Mittasch va optar per fer una aproximació de prova i error, i el seu equip va provar més de dos mil cinc-cents catalitzadors diferents en un any i mig! Els resultats, però, no van ser gaire bons i no es va trobar cap catalitzador que permetés realitzar la reacció amb un rendiment superior a l'1 %. Però per un desig de l'atzar, com sovint ha passat en alguns dels grans descobriments científics en la història de la humanitat, un dels col·laboradors de Mittasch va provar per error un mineral de ferro (magnetita, Fe_3O_4) provinent de Suècia (de la localitat de Gällivare) que es trobava oblidat en un pot al laboratori feia molts anys, i el rendiment de la reacció va arribar al 3%! Davant d'aquest resultat es van provar en la reacció una gran varietat de minerals d'òxid de ferro, la majoria dels quals, però, van resultar inactius en la síntesi d'amoníac. Després d'una anàlisi acurada dels minerals, es va veure que era la presència d'impureses en el mineral de Gällivare (Al_2O_3 , K_2O , CaO i SiO_2) el que feia que aquest fos particularment actiu. La producció industrial d'amoníac va començar el 1913 i va anomenar-se *procés de Haber-Bosch*. Per aquest treball, Haber va rebre el Premi Nobel de Química el 1918, i Bosch, el 1931. Avui, el catalitzador que s'utilitza en la fabricació de l'amoníac no és un mineral, sinó que es prepara a partir dels seus components, però la formulació segueix sent essencialment la mateixa que la de la magnetita de Gällivare, excepte que ara es parla d'additius i no pas d'impureses.

Han hagut de passar molts anys per a entendre el paper fonamental dels additius en el catalitzador per a la síntesi de l'amoníac. Una de les persones que més hi ha treballat és Gerhardt Ertl (1936-), que va rebre el Premi Nobel de Química el 2007 precisament pels seus estudis fonamentals sobre el catalitzador de ferro en la síntesi catalítica de l'amoníac (Ertl, 2008 i 2013) i també pels seus estudis fonamentals sobre l'oxidació catalítica del monòxid de carboni, $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, sobre platí (Llorca, 2016). Ertl i altres investigadors han estat pioners a utilitzar les superfícies de monocristalls per a esbrinar els principis fonamentals de la catàlisi a escala atómico-molecular. A la segona meitat del segle xx, la ciència de superfícies va fer avenços espectaculars, tant en la preparació i la manipulació de superfícies en condicions de molt alt buit ($<10^{-10}$ bar) per a evitar la presència de contaminants (a aquestes pressions hi ha unes poques desenes de molècules per cm^3) com en l'ús d'eines de caracterització poderoses (com l'espectroscòpia de fotoemissió, la difracció d'electrons i diferents tipus de microscòpies). L'avantatge d'estudiar monocristalls rau en la seva puresa i la disposició ordenada dels àtoms en una cara cristal·logràfica determinada.

Així, s'ha pogut comprovar que durant la síntesi catalítica de l'amoníac sobre el Fe_3O_4 aquest es redueix a Fe metàl·lic i que, a més, la reacció és sensible a l'estructura del Fe que es forma, és a dir, a la cara cristal·logràfica que en resulta. Les cares {111} del Fe són les més actives, seguides de les {100} i {110}. La diferència és important, perquè les cares {111} són unes quatre-cents trenta vegades més actives que les cares {110}. Llavors, és evident que les cares desitjades per a dur a terme la síntesi catalítica de l'amoníac són preferentment les de la família {111}. I aquí és on entra en joc el Al_2O_3 com a additiu, perquè s'ha comprovat que sota condicions de reacció aquest actua com a promotor estructural, fent que a mesura que transcorre la reacció, les cares {100} i {110} del Fe es transformin progressivament en cares {111}, perquè aquestes minimitzen l'energia en la interfície entre el Fe i el Al_2O_3 . A les cares {111} del Fe, l'energia d'activació per a la síntesi de l'amoníac és de només 13 kJ mol^{-1} , un valor molt inferior a l'energia necessària per a dur a terme la reacció en absència de catalitzador, uns 950 kJ mol^{-1} (figura 3).

I quin paper hi tenen els altres additius com el K_2O ? Quan la molècula de N_2 s'adsorbeix sobre el Fe, s'estableix un bescanvi electrònic entre el N_2 i el catalitzador. Els electrons dels orbitals π enllaçants del N_2 es deslocalitzen sobre el Fe metàl·lic i afebleixen, així, l'enllaç $\text{N}\equiv\text{N}$ (figura 4). Per la seva banda, els electrons dels orbitals més externs del Fe donen densitat electrònica als orbitals π^* antienllaçants del N_2 , cosa que encara afebleix més l'enllaç $\text{N}\equiv\text{N}$, i dona com a resultat la dissociació de la molècula en àtoms adsorbits. Doncs bé, com que el potassi és un metall alcalí, cedeix electrons al Fe, els quals reforcen la retrodonació electrònica del Fe als orbitals π^* antienllaçants del N_2 . El resultat final és que l'energia necessària per a escindir la molècula de N_2 , que ja hem vist que és l'etapa limitant del

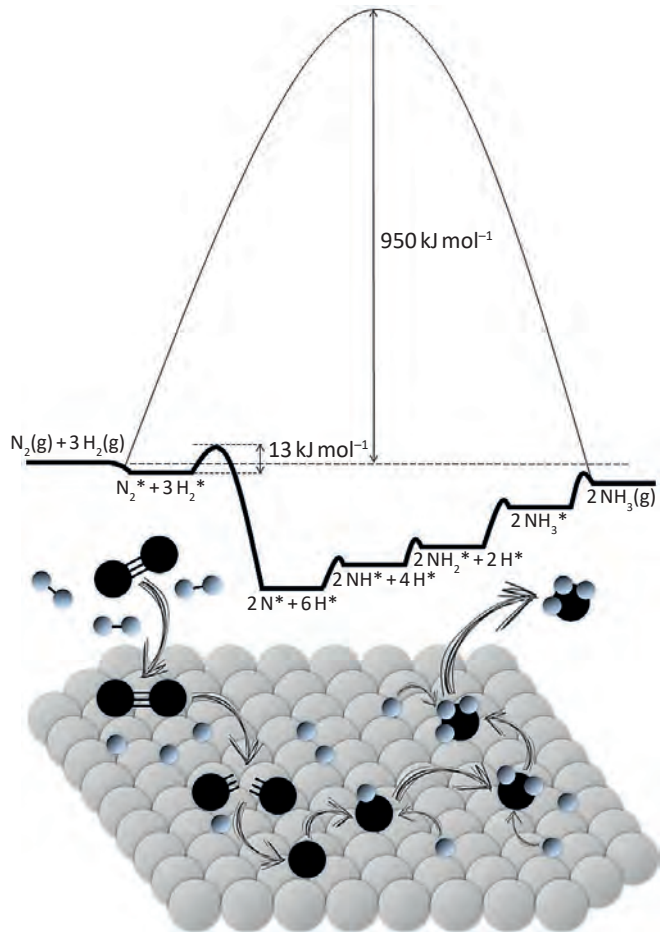


FIGURA 3. Perfil d'energies de les diferents etapes en la síntesi d'amoníac a partir de N_2 i H_2 en absència de catalitzador (línia fina) i sobre una superfície de Fe {111} (línia gruixuda). La reacció té lloc sobre el Fe {111} en diverses etapes. En primer lloc, les molècules de N_2 i H_2 s'adsorbeixen sobre el catalitzador, on es produeix la dissociació immediata del H_2 a àtoms adsorbits d'hidrogen, H^* . En canvi, la dissociació de la molècula de N_2 a àtoms de nitrogen, N^* , és energèticament més difícil i constitueix l'etapa limitant de la reacció. Les etapes següents corresponen a la unió progressiva d'àtoms H^* amb N^* per a donar NH^* , NH_2^* i, finalment, NH_3^* , que es desorbeix de la superfície del catalitzador.

FONT: Elaboració pròpia.

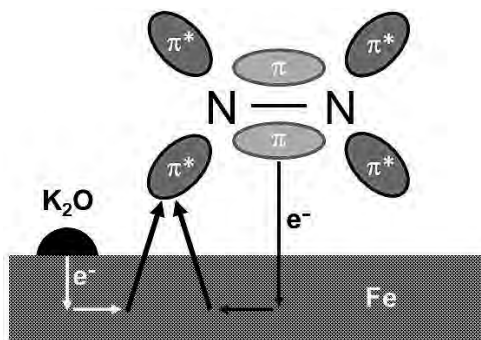


FIGURA 4. En adsorbir-se el nitrogen sobre una superfície de ferro metàl·lic, els orbitals π enllaçants del N_2 cedeixen densitat electrònica al Fe i aquest aporta densitat electrònica als orbitals π^* antienllaçants, fet que provoca la dissociació de la molècula de N_2 . La presència d'additius donadors d'electrons, com els elements alcalins i alcalinoterris, reforça la donació electrònica als orbitals π^* antienllaçants, cosa que afavoreix la dissociació del N_2 i la formació de l'amoníac.
 FONT: Elaboració pròpia.

procés, és molt més baixa en presència d'additius donadors d'electrons com el K_2O i la reacció té lloc de manera més ràpida i efectiva.

Comprendre el mecanisme pel qual un catalitzador orchestra una reacció química és una tasca apassionant i al mateix temps molt útil. En el cas de la síntesi de l'amoníac, s'han introduït pocs canvis en el procés original, ja que el mineral de ferro que va provar Mittasch i el seu equip va resultar òptim, encara que fos per casualitat. Però el que és més habitual és que els catalitzadors es vagin millorant amb el pas del temps a mesura que se'n coneix més el funcionament i les causes que hi influeixen, com els additius o les cares cristal·logràfiques exposades. La tasca no és gens fàcil perquè cada reacció és diferent i requereix centres actius específics. Així, per exemple, hi ha reaccions sensibles a l'estructura de les cares cristal·logràfiques exposades pel catalitzador (com la síntesi de l'amoníac), però també n'hi ha d'altres que no ho són, com les reaccions d'hidrogenació. L'aproximació de Mittasch va ser precursora del que s'anomena *síntesi combinatòria de catalitzadors*. Però, tot i que en alguns casos aquesta metodologia ha demostrat ser útil, poc té a veure amb el disseny racional sobre bases científiques.

LA IMPORTÀNCIA DE LES CARES CRISTAL·LOGRÀFIQUES I ELS CATALITZADORS DE COTXE

De la mateixa manera que la síntesi catalítica d'amoníac representa un dels èxits més notables de la catàlisi en el progrés de la societat contemporània, el con-

trol de les emissions dels vehicles amb motor de combustió suposa una altra contribució molt remarcable. Al món hi ha més de mil milions de cotxes amb motor de combustió, a més d'altres vehicles com camions, motocicletes, etc. Sens dubte, el transport de persones i mercaderies per carretera ha representat un canvi en les relacions socials i té un paper important en l'economia. Però cremar el derivat d'un combustible fòssil en un motor de combustió, a més de sorollós i irresponsable (els combustibles fòssils són finits i es poden fer servir amb finalitats més interessants), té conseqüències per al medi ambient i la salut de les persones.

A més dels productes de la combustió completa, l'aigua i el CO_2 ($\text{C}_x\text{H}_y + (x + \frac{1}{4}y)\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + \frac{1}{2}y\text{H}_2\text{O}$), hi ha moltes altres substàncies a la sortida del tub d'escapament d'un vehicle. En particular, la combustió no completa dona lloc a monòxid de carboni, metà i altres hidrocarburs de cadena curta (HC), i sutge. A més, les altes temperatures del motor fan que el nitrogen de l'aire s'oxidi a òxids de nitrogen (NO_x). El gas a la sortida d'un motor de gasolina conté, típicament, un 71 % de N_2 , un 1 % de O_2 , un 18 % de CO_2 , un 9 % de H_2O , un 0,8 % de CO , un 0,05 % de CH_4 i un 0,08 % de NO_x . A més, hi ha sutge en forma d'aerosol. Els efectes nocius per a la salut del CO , els NO_x i el sutge són ben coneguts i constitueixen, avui, una de les preocupacions del sistema sanitari, sobretot en grans ciutats. La solució és tractar els gasos a la sortida del motor amb un catalitzador. Evidentment, hi ha altres solucions que passen per substituir els vehicles amb motors de combustió alimentats amb derivats fòssils per vehicles elèctrics equipats amb bateries o cel·les de combustible alimentades amb hidrogen.

Hi ha tres aspectes que cal tenir en compte a l'hora de tractar els fums d'un motor de combustió amb un catalitzador. Primer, el catalitzador no pot oferir resistència al pas dels gasos, perquè si augmenta la pressió dels gasos a la sortida del motor el seu rendiment disminueix de manera important. Segon, la velocitat lineal dels gasos a la sortida del motor és molt elevada, cosa que es tradueix en un temps de contacte entre els gasos i el catalitzador molt curt, de l'ordre de només 0,1 segons. Això vol dir que el catalitzador ha de ser molt actiu, perquè té molt poc temps per actuar. Tercer, òbviament cal complir amb la normativa vigent d'emissions (recordeu l'escàndol del dièsel de 2015), que en el cas d'Europa (des del setembre de 2014 és la norma Euro 6) és de, com a màxim, $0,5\text{ g CO km}^{-1}$, 90 mg HC km^{-1} i $80\text{ mg NO}_x\text{ km}^{-1}$ per als cotxes dièsel i 1 g CO km^{-1} , 100 mg HC km^{-1} i $60\text{ mg NO}_x\text{ km}^{-1}$ per als cotxes de gasolina. El límit màxim de sutge és de 5 mg km^{-1} tant per als cotxes dièsel com de gasolina.

Per a evitar la pèrdua de pressió, el que es fa és fixar el catalitzador a les parets d'un suport porós amb canals paral·lels a la direcció dels gasos, de manera que aquests passin sense oposició. Aquest suport acostuma a ser un material ceràmic (cordierita, $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) amb canals quadrats paral·lels o circulars disposats en forma de rusc d'aproximadament un mil·límetre de costat o diàmetre i uns vint

centímetres de llarg. Pel que fa a les altres restriccions, aquestes només es poden solucionar amb un catalitzador que sigui molt actiu. Això no és gens fàcil perquè l'eliminació del monòxid de carboni i del metà i altres hidrocarburs de cadena curta requereix oxidar-los a CO_2 , però en canvi l'eliminació dels òxids de nitrogen requereix una reacció de reducció per a obtenir N_2 inert. Com es poden fer en el catalitzador una oxidació i una reducció alhora en només 0,1 segons?

La ciència i l'enginyeria s'han posat d'acord per a trobar la solució d'una manera molt elegant, al meu entendre, en un dels millors exemples d'èxit de la química. Les dues úniques substàncies que entren al motor són el combustible (gasolina o dièsel) i l'aire per a dur a terme la combustió. L'aire és oxidant, mentre que el combustible (un hidrocarbur) es pot comportar com un reductor. Llavors, el que fa l'injector del motor és fer barreges de combustible i aire en les quals la proporció d'ambdues substàncies varia ràpidament en el temps al voltant de la relació estequiomètrica aire-combustible, que en un motor de gasolina és aproximadament d'un $14,7 \pm 0,3$ en pes. Quan la mescla és rica en aire, les condicions al catalitzador són oxidants i s'eliminen el CO i els hidrocarburs que no s'han oxidat completament al motor, mentre que quan la mescla és rica en combustible, les condicions al catalitzador són reductores i llavors el que s'elimina són els NO_x . Per a un bon control de la mescla, es col·loquen mesuradors de la concentració d'oxigen a l'entrada i la sortida del convertidor catalític, els quals envien el senyal a l'injector per tal que aquest adopti una oscil·lació determinada. Per a aconseguir l'eliminació efectiva de tots els gasos contaminants, l'oscil·lació en la composició de la mescla ha de ser ràpida; entre unes dues i deu vegades per segon. L'eliminació del sutge és més difícil perquè es tracta d'un sòlid (normalment d'unes desenes de micròmetres) i cal un altre dispositiu que el que fa primer és actuar com un filtre per a retenir el sutge, i així poder oxidar-lo amb més temps. Aquest és el funcionament bàsic dels catalitzadors de cotxe, tot i que cada fabricant hi afegeix nous elements per a augmentar-ne l'eficiència.

Pel que fa al catalitzador, un dels components més importants és l'òxid de ceri, CeO_2 . L'òxid de ceri té característiques que el fan únic, com ara la facilitat amb què el ceri pot canviar entre els estats d'oxidació III i IV sense que canviï l'estructura cristal·lina de l'òxid i la facilitat que té per a alliberar àtoms d'oxigen de l'estructura i restituir-los a partir de l'oxigen molecular, $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}^{\text{III,IV}}\text{O}_{2-x} + x\frac{1}{2}\text{O}_2$ (Trovarelli, 1996). D'aquesta manera, l'òxid de ceri és un catalitzador ideal per a dur a terme reaccions d'oxidació, perquè primer el CeO_2 cedeix àtoms d'oxigen de la seva xarxa cristal·lina de manera molt efectiva a la substància que es vol oxidar i, després, el CeO_{2-x} recupera l'oxigen a partir de la molècula de O_2 molecular. Aquest mecanisme es coneix amb el nom de Mars van Krevelen. A més, quan l'oxigen molecular s'adsorbeix a les vacants d'oxigen s'originen espècies molt reactives, com peròxids (O_2^{2-}) i superòxids (O_2^-), els quals són oxidants molt po-

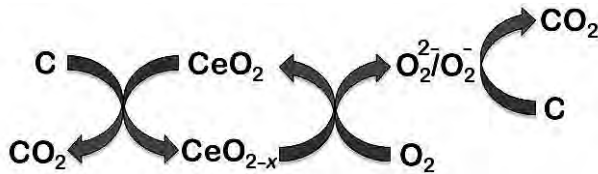


FIGURA 5. Esquema de les etapes en l'oxidació del sutge (C) catalitzada per òxid de ceri.
FONT: Elaboració pròpia.

derosos (Soler *et al.*, 2016a). D'aquesta manera, l'òxid de ceri és molt efectiu, fins i tot en l'eliminació del sutge (figura 5). Sovint s'utilitzen solucions sòlides d'òxid de ceri amb altres elements que distorsionen lleugerament la xarxa cristal·lina del CeO₂ per a afavorir la capacitat de bescanvi d'oxigen, com el zirconi (Zr), el praseodimi (Pr) i el gadolini (Gd).

Si la primera etapa de l'oxidació és l'abstracció d'àtoms d'oxigen de la xarxa cristal·lina del CeO₂, resulta interessant comprovar si aquesta etapa és sensible a l'estructura, és a dir, si depèn de la cara cristal·logràfica exposada per l'òxid de ceri. La nanotecnologia ens ha donat les eines per a preparar selectivament nanopartícules d'òxid de ceri amb una morfologia determinada que exposin cares cristal·logràfiques ben definides. Per mitjà de mètodes de síntesi hidrotermal i/o utilitzant molècules encapsuladores, és possible preparar nanopartícules de CeO₂ en forma de cubs, octaedres, barres, poliedres, etc. (Trovarelli i Llorca, 2017). D'aquestes, resulten especialment interessants els cubs, perquè exposen exclusivament cares cristal·logràfiques de la família {100}, i els octaedres, perquè exposen exclusivament cares {111} (figura 6). No hi ha cap morfologia del CeO₂ que exposi només les cares {110}, tot i que les barres n'exposen més de les {111}. Doncs bé, si fem l'oxidació de CO amb octaedres de CeO₂, l'activitat catalítica que s'observa és molt inferior a la que s'obté amb cubs d'òxid de ceri (Aneggi *et al.*, 2005). Aquests resultats estan totalment d'acord amb els càlculs teòrics segons els quals l'energia necessària per a abstraure un àtom d'oxigen de la superfície d'una cara {100} de l'òxid de ceri és molt inferior a la de fer-ho en una cara {110} i {111} (Nolan *et al.*, 2005). Dit d'una altra manera, la cara {111} és la més estable termodinàmicament i és on és més difícil crear vacants d'oxigen. La nanotecnologia permet fer un pas molt important en el disseny racional de catalitzadors sensibles a l'estructura perquè ens dona la capacitat de sintetitzar nanopartícules amb una morfologia determinada, la qual defineix el tipus de plans cristal·logràfics exposats.

La capacitat d'intercanviar oxigen de l'òxid de ceri augmenta de manera molt significativa quan es dipositen nanopartícules de metalls nobles a la seva superfi-

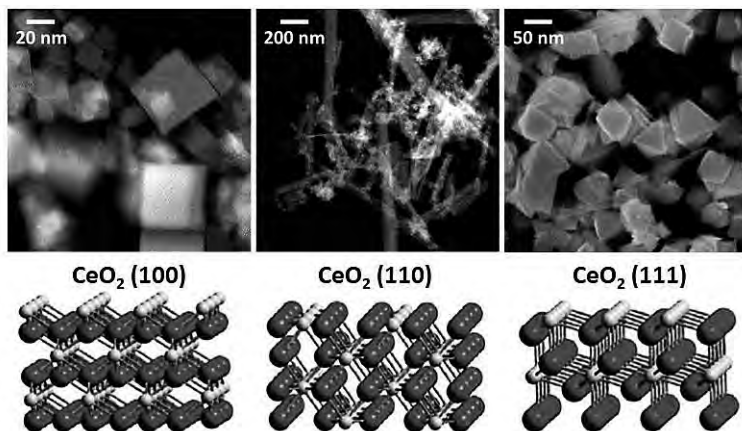


FIGURA 6. Imatges de microscòpia electrònica de partícules d'òxid de ceri amb una morfologia de cubs, barres i octaedres, i esquema de la disposició dels àtoms per a cada tipus de cara cristal·logràfica exposada.

FONT: Elaboració pròpia.

cie. Les nanopartícules interaccionen fortament amb el suport del CeO_2 i ofereixen centres actius molt reactius en els punts de contacte i en les zones properes de la superfície. La majoria dels catalitzadors emprats en la indústria química contenen nanopartícules suportades sobre òxids inorgànics (típicament Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , CeO_2 , ZnO ...), aluminosilicats o carbó actiu. Els suports permeten, a més de la manipulació física del catalitzador en reactors químics, que les nanopartícules es mantinguin aïllades les unes de les altres per a evitar-ne el creixement, de manera que no en minvi la superfície ni es perdi activitat catalítica amb el temps. El suport, a més, pot participar directament en la catàlisi en funció del seu caràcter àcid o bàsic i les seves propietats redox, com passa amb l'òxid de ceri. En el cas dels catalitzadors de cotxe, contenen nanopartícules d'uns dos o tres nanòmetres de platí (Pt), palladi (Pd) i rodi (Rh) suportades sobre òxid de ceri (o, com hem comentat abans, solucions sòlides d'òxid de ceri i algun altre element que faciliti l'intercanvi d'àtoms d'oxigen entre el sòlid i la fase gasosa) i òxid d'alumini, que dona estabilitat tèrmica i mecànica al catalitzador. El contingut en pes dels metalls nobles és de l'1-2% respecte al pes del suport. Tenint en compte la quantitat de vehicles amb motor de combustió que hi ha, això representa que aproximadament la meitat de la producció de platí i palladi al món i dues terceres parts de la producció de rodi es destinen als catalitzadors de cotxe.

NANOPARTÍCULES EN ACCIÓ

Les dimensions de les nanopartícules metàl·liques tenen una importància cabdal en el fenomen catalític. La mida determina el nombre d'àtoms que es troben a la superfície respecte al nombre d'àtoms totals de la partícula i el nombre d'àtoms en contacte amb el suport. A més, en reduir la seva grandària, les nanopartícules adopten geometries poc habituals per interacció amb el suport, com poliedres amb cares poc freqüents (per poc estables), estructures de baixa dimensionalitat, etc., i presenten distribucions electròniques particulars. Un exemple clàssic és el de l'or, que és molt estable en condicions normals (per això s'utilitza en joieria), però que, en canvi, esdevé molt reactiu quan es troba en forma de nanopartícules de mida inferior als cinc nanòmetres, tal com va veure per primer cop Masatake Haruta (1947-) que passava en l'oxidació del monòxid de carboni (Haruta *et al.*, 1989).

No hi ha cap dubte que la mida de les nanopartícules influeix en la catàlisi i, sovint, la baixa reproductibilitat en la preparació d'alguns catalitzadors es deu, precisament, a la manca de control en la mida de les nanopartícules metàl·liques que contenen. La manera convencional de preparar un catalitzador amb nanopartícules metàl·liques suportades sobre un òxid inorgànic és per mitjà del mètode d'impregnació, que consisteix a impregnar el suport amb una dissolució d'una sal del metall en qüestió (típicament clorurs, nitrats, acetats o complexos de coordinació) i després calcinar-la i/o reduir-la per eliminar els lligands i aconseguir que les nanopartícules quedin ben ancorades al suport. El mètode és fàcil i efectiu, però no garanteix cap mena de control sobre les dimensions de les nanopartícules metàl·liques resultants.

La nanotecnologia, en canvi, ens ofereix maneres d'obtenir nanopartícules metàl·liques de mida controlada que, un cop preparades, es poden utilitzar per a dissenyar catalitzadors (Lee *et al.*, 2010). Això és molt important perquè en un catalitzador convencional hi ha una distribució relativament àmplia en la mida de les nanopartícules, i resulta difícil determinar amb exactitud els centres actius en una reacció determinada. En canvi, si utilitzem nanopartícules preformades per a preparar un catalitzador, sabem exactament quines dimensions tenen i llavors podem estudiar en detall l'efecte de la seva mida en una reacció.

Per exemple, en la preparació convencional de catalitzadors d'or suportat sobre òxid de ceri amb diferents morfologies (cubs, octaedres, barres...) s'obtenen catalitzadors molt actius en l'oxidació del monòxid de carboni. Resulta, però, que les nanopartícules de Au preparades d'aquesta manera tenen mides diferents entre els diferents suports, per la qual cosa és impossible saber si les diferències en l'activitat catalítica es deuen a un efecte de les cares cristal·logràfiques exposades pel CeO₂ o a la mida de les nanopartícules de Au, o a ambdós factors. En canvi, si utilitzem nanopartícules de Au preformades amb les eines que ens proporciona la

nanotecnologia per a preparar els mateixos catalitzadors, estem descartant el possible efecte que la mida de les nanopartícules pot tenir en l'activitat catalítica, i les diferències que s'hi observen (l'or suportat sobre les cares {110} del CeO₂ és el més actiu i l'or suportat sobre les cares {100} és el menys actiu; Soler *et al.*, 2016b) ens permeten concloure, ara sí, quina cara cristal·logràfica és la més adequada per a dur a terme la reacció. Fixem-nos que abans hem vist que la cara més activa per a oxidar el CO amb l'òxid de ceri és la {100}, mentre que en un catalitzador Au/CeO₂ les nanopartícules de Au en contacte amb les cares {110} són les més actives. Això demostra la importància que tenen en el comportament catalític la interacció metall-suport i la geometria que en resulta. En els darrers anys s'han desenvolupat una gran quantitat de mètodes per a la síntesi de nanopartícules amb mida, geometria i composició controlades, sobretot en dissolució però també en fase gasosa, i la llista de materials estructurats a escala nanomètrica preparats no para d'augmentar any rere any (Wu *et al.*, 2014).

Un aspecte significatiu a tenir en compte és que les nanopartícules mostren un comportament dinàmic sota condicions de reacció. La geometria de les nanopartícules i els punts de contacte amb el suport, que és on es creu majoritàriament que té lloc la reacció catalítica, constitueixen un equilibri delicat entre la interacció metall-suport i l'adsorció dels reactius sobre les nanopartícules. És a dir, en funció de la força d'adsorció dels reactius, la geometria de la nanopartícula canvia i això té una influència enorme sobre la catàlisi (Yoshida *et al.*, 2012). Evidentment, l'energia necessària perquè l'adsorció dels reactius indueixi canvis en l'estructura de les nanopartícules i del contacte amb el suport depèn de la mida de les nanopartícules, ja que d'això depèn també l'energia requerida per a la mobilitat dels àtoms en la nanopartícula. Tot això té implicacions importants perquè hi pot haver una mida crítica a partir de la qual la nanopartícula perd aquesta capacitat dinàmica i esdevé inactiva, mentre que per sota d'un llindar determinat la mobilitat atòmica en la nanopartícula induïda per l'adsorció dels reactius és possible al mateix temps que es manté un bescanvi electrònic amb el suport i la nanopartícula esdevé molt activa (He *et al.*, 2018). Òbviament, això també és rellevant per a la selectivitat d'un procés catalític en què hi ha més d'un producte possible. Per tant, resulta molt important seleccionar bé la mida de les nanopartícules en un catalitzador per obtenir una activitat i especificitat altes.

Avui, la microscòpia electrònica de transmissió ens permet fer una anàlisi directa de la dinàmica de les nanopartícules mentre té lloc la reacció catalítica amb una resolució inferior a un àngstrom. En el cas dels catalitzadors Au/CeO₂ per a l'oxidació del monòxid de carboni, per exemple, s'ha vist que les nanopartícules inferiors a ~2 nm canvien d'una morfologia polièdrica a una d'esfèrica sota condicions de reacció per efecte de la coordinació de les molècules de CO en la seva superfície (figura 7). En una nanopartícula polièdrica hi ha cares cristal·logràfiques

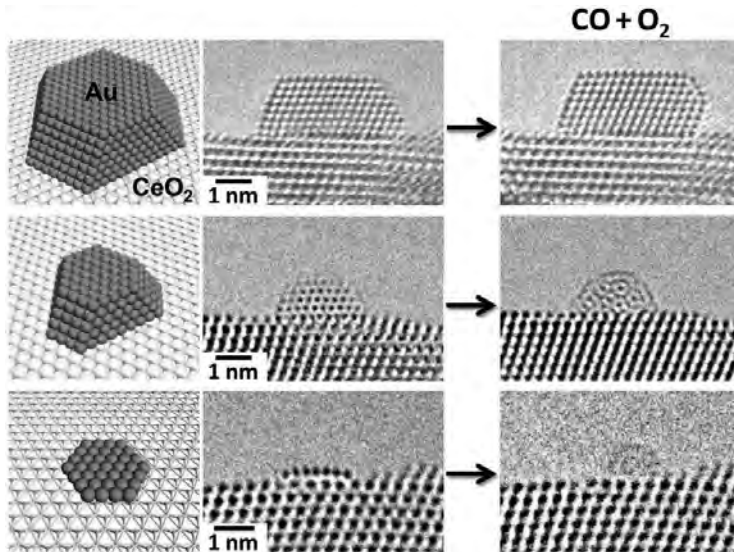


FIGURA 7. Imatges de microscòpia electrònica de transmissió de nanopartícules d'or suportades sobre òxid de ceri abans i durant l'oxidació catalítica del CO. Les nanopartícules d'or més petites perden les cares cristal·logràfiques i s'arrodoneixen en condicions de reacció, mentre que les partícules grans mantenen, essencialment, la mateixa geometria. El catalitzador amb les nanopartícules d'or més petites és molt més actiu que el catalitzador amb les nanopartícules grans. FONT: Adaptat de He *et al.*, 2018.

exposades ben definides per a disminuir l'energia dels àtoms en la superfície, mentre que en una partícula esfèrica els àtoms en la superfície estan molt estressats des del punt de vista de la coordinació respecte a la resta dels àtoms de la nanopartícula, motiu pel qual esdevenen especialment reactius.

Una altra aplicació força útil de la nanotecnologia és la síntesi controlada de nanopartícules bimetal·liques. Els catalitzadors que contenen nanopartícules bimetal·liques (amb dos metalls diferents) en general són més actius que els que contenen nanopartícules dels dos metalls per separat (Gross, 2006). Es creu que això es deu al bescanvi de densitat electrònica entre els dos metalls, o per l'efecte d'aïllament quàntic d'un element sobre l'altre. Un exemple clàssic és el de l'aliatge Pt_3Ni , que és molt més actiu en la reducció catalítica d'oxigen molecular que un catalitzador que conté només Pt (Stamenkovic *et al.*, 2007). Ara bé, en funció de quina sigui la geometria del sistema bimetal·lic s'obté un efecte electrònic o un altre. Així, el comportament catalític és molt diferent si els dos metalls formen un aliatge ordenat, si la partícula resultant conté dominis de cadascun dels metalls de manera aleatòria o si existeix una estructura amb dues capes diferen-

ciades, una per a cada metall i, si aquest és el cas, quin dels dos metalls es troba al nucli de la nanopartícula i quin es troba a la capa externa.

Els sistemes bimetal·lics poden arribar a ser molt complexos, sobretot mentre té lloc la reacció catalítica. Sovint, els sistemes bimetal·lics es reorganitzen sota condicions de reacció, i el que inicialment era una nanopartícula d'un aliatge ordenat pot transformar-se durant la catàlisi en una nanopartícula amb dues capes diferenciades per l'efecte de l'adsorció dels reactius a la seva superfície i/o pel canvi en l'estat d'oxidació d'un dels dos metalls sota condicions de reacció. Així, les nanopartícules de l'aliatge Pt₃Co amb una estructura ordenada canvien completament quan s'exposen a monòxid de carboni: els àtoms de platí se segreguen a la superfície de les nanopartícules perquè l'energia d'adsorció del CO sobre el platí és molt més gran que sobre el cobalt. El resultat són nanopartícules amb un nucli de cobalt recobertes per una capa de platí (Mayrhofer *et al.*, 2009). Un altre exemple són les nanopartícules de l'aliatge RhPd suportades sobre òxid de ceri en l'obtenció catalítica d'hidrogen a partir d'una mescla d'etanol i aigua, $C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 6 H_2 + 2 CO_2$. Sota condicions de reacció, les nanopartícules es reorganitzen i originen una capa enriquida en palladi oxidat a la superfície. El més interessant, però, és que en absència del suport les nanopartícules no pateixen aquesta reorganització i no són actives en la reacció (Divins *et al.*, 2014). Això vol dir que hi ha un equilibri delicat, no només dels àtoms dels diferents elements químics de les nanopartícules bimetal·liques entre ells i amb les molècules dels reactius, sinó també amb el suport, cosa que, de nou, posa de manifest la importància de tots els components del catalitzador per a definir l'arquitectura i les propietats electròniques dels centres actius en el fenomen catalític.

Si una cosa extraordinària té la nanotecnologia és que ens permet ser molt imaginatius i creatius. Un dels avenços més recents en el disseny de catalitzadors amb nanopartícules bimetal·liques és el creixement d'un metall sobre una nanopartícula d'un altre metall amb una morfologia determinada (cubs, esferes, etc.), de manera que resulti possible modular a voluntat la interacció electrònica entre els dos metalls. Així s'ha fet amb palladi sobre nanopartícules cúbiques de platí, que ha donat com a resultat un catalitzador extraordinàriament actiu en l'oxidació de l'àcid fòrmic (Lee *et al.*, 2008). Qui sap si el control de les propietats electròniques dels metalls a partir de les dimensions i de la geometria de les nanopartícules i la seva interrelació amb altres metalls i amb el suport acabaran aconseguint el somni de l'alquímia, la transformació dels elements químics entre ells; no des del punt de vista literal i macroscòpic que cercaven els alquimistes, sinó des del punt de vista de poder emular el comportament d'un metall car amb un altre de més barat en una reacció química. Les possibilitats que ofereix la nanotecnologia en el disseny dels sistemes bimetal·lics i multimetal·lics són certament molt grans.

CATÀLISI AMB ÀTOMS INDIVIDUALS SUPORTATS

Com que el control de la mida de les nanopartícules és una de les preocupacions més importants en el disseny de nous catalitzadors per raons d'activitat, selectivitat i també econòmiques, en els darrers anys s'han arribat a preparar catalitzadors amb àtoms aïllats i alhora a visualitzar aquests àtoms (Jinschek, 2012). Això està al límit de l'imaginable, perquè dipositar àtoms aïllats sobre un suport de manera controlada i estudiar-ne l'activitat catalítica representa treballar amb la unitat més petita possible, l'àtom. Visualitzar àtoms aïllats suportats ha estat des de fa temps un desig de la microscòpia aplicada a l'estudi dels catalitzadors, i això ara ja és possible gràcies a la darrera generació de microscopis electrònics de transmissió equipats amb correctors d'aberració (figura 8).

Un aspecte molt rellevant d'estudiar àtoms aïllats suportats és que resulta especialment fàcil dissenyar centres catalíticament actius, així com esbrinar-ne el mode d'actuació en una reacció determinada amb l'ajut de la química computacional (Wang *et al.*, 2018). L'ús d'àtoms individuals, fins ara exclusiu de la catàlisi homogènia, és ara també un camp d'estudi de la catàlisi heterogènia. Possiblement, la catàlisi heterogènia amb àtoms aïllats s'ha inspirat, de fet, en treballs previs sobre l'ús d'àtoms confinats en les cavitats ben definides de les zeolites, la sílice mesoporosa (Thomas *et al.*, 2005) o les estructures metal·loorgàniques (Qin *et al.*, 2018).

Però els catalitzadors amb àtoms aïllats no sempre donen els millors resultats. Hi ha reaccions en què s'ha vist que els àtoms individuals són molt més actius que les nanopartícules, com ara en la majoria de les reaccions d'oxidació i la reacció de

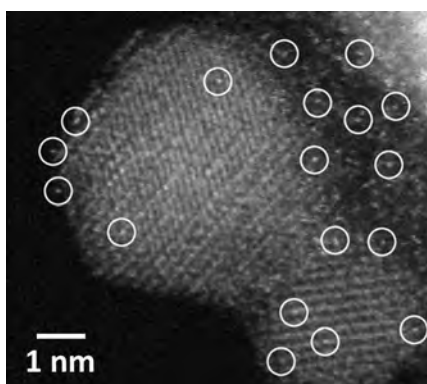


FIGURA 8. Imatge de microscòpia electrònica de transmissió amb correcció d'aberració d'àtoms de palladi (alguns d'ells indicats amb cercles) suportats sobre Fe_3O_4 , utilitzats en la hidrogenació selectiva d'alquens.

FONT: Adaptat de Rossell *et al.*, 2016.

desplaçament de gas d'aigua, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, molt important industrialment en l'obtenció d'hidrogen. En canvi, hi ha altres reaccions en les quals els àtoms s'han mostrat inactius, com en la hidrogenació d'alquens (Rossell *et al.*, 2016). Les propietats electròniques dels àtoms aïllats es veuen fortament afectades per la naturalesa de l'òxid inorgànic sobre el qual es troben suportats, i això fa que la seva reactivitat en depengui.

Com es prepara de manera controlada i reproducible a gran escala un catalitzador amb àtoms aïllats? Hi ha dues possibilitats: utilitzar mètodes físics de deposició en condicions d'alt buit (com el mètode de deposició de capes atòmiques) o utilitzar mètodes químics en dissolució. Si bé els mètodes físics donen molt bons resultats per a preparar àtoms aïllats suportats per a fer estudis fonamentals, els mètodes químics són els que generalment s'empren perquè no requereixen equipament sofisticat i perquè permeten la preparació de grans quantitats de catalitzador per a aplicacions industrials. Hi ha una gran diversitat de mètodes químics en dissolució, i la impregnació de petites quantitats de metall és la més habitual, tot i que està fortament limitada per la quantitat final de metall que es pot incorporar al catalitzador, que acostuma a ser inferior al 0,2 % en pes (Gates *et al.*, 2017).

Darrerament, s'ha vist que un mètode molt efectiu i senzill és escalfar un catalitzador convencional amb nanopartícules dipositades sobre un suport en el qual hi ha una interacció metall-suport feble al costat del suport on es vol preparar el catalitzador amb àtoms aïllats, si en aquest la interacció metall-suport és més forta. Amb la temperatura, les nanopartícules perden àtoms que queden atrapats en el suport on hi ha una interacció metall-suport forta. Així s'ha preparat un catalitzador d'àtoms aïllats de platí suportats sobre òxid de ceri. En escalfar a 800 °C una mescla física de CeO_2 i un catalitzador convencional amb nanopartícules de Pt suportades sobre Al_2O_3 , el Pt de les nanopartícules esdevé PtO_2 , que és volàtil a aquesta temperatura i migra cap al CeO_2 , on resta atrapat en forma atòmica (Jones *et al.*, 2016). Sigui quin sigui el mètode utilitzat, la presència exclusiva d'àtoms aïllats al catalitzador es pot assegurar emprant tècniques de purificació. És el cas, per exemple, dels catalitzadors amb àtoms d'or, on els possibles clústers d'or o les petites nanopartícules metàl·liques que s'hagin pogut formar s'eliminen fent un tractament amb cianur.

Un aspecte molt important a esbrinar, però, és si els àtoms mantenen la seva individualitat sota condicions de reacció o generen altres estructures més complexes. En ocasions, els àtoms individuals donen lloc a dímers, trímers o clústers d'una dimensió determinada, o fins i tot a nanopartícules sota condicions de reacció. Això té lloc, sovint, amb metalls electrofílics (com els metalls nobles) quan, per exemple, hi ha H_2 en el medi de reacció perquè els àtoms es redueixen i s'aglomeren amb facilitat. En canvi, amb metalls oxofílics (a l'esquerra de la taula periòdica) la interacció metall-suport és més forta i els àtoms aïllats romanen estables

encara que les condicions siguin reductores. El mateix passa quan en el medi de reacció hi ha O_2 , sigui quina sigui la naturalesa del metall; per això, els catalitzadors amb àtoms individuals de metalls nobles són particularment actius en reaccions d'oxidació catalítica. El fet que els àtoms suportats no siguin estables amb la temperatura o sota condicions de reacció té, en general, conseqüències negatives sobre la catàlisi, perquè es perd l'especificitat del catalitzador i la superfície de metall exposada (Caparrós *et al.*, 2018). Però també és cert que la formació controlada de dímers, trímers o clústers d'una dimensió determinada a partir d'àtoms a la superfície d'un catalitzador sota condicions de reacció fa que les propietats electròniques canviïn de manera precisa, i això pot tenir un impacte positiu en les propietats catalítiques (Liu i Corma, 2018).

Un camp encara poc explorat és el de la catàlisi amb nanopartícules metàl·liques suportades sobre òxids inorgànics i decorades amb àtoms aïllats d'altres metalls, és a dir, sistemes bimetàl·lics en què un dels metalls es troba en forma d'àtoms aïllats. Sens dubte, les propietats electròniques que en resulten poden oferir possibilitats interessants per a la catàlisi. Si, a més, els àtoms es poden col·locar a sobre de les nanopartícules en determinades posicions i de manera controlada, les possibilitats que s'obren són immenses. En aquest sentit, s'ha pogut preparar un catalitzador amb nanopartícules de palladi en què només els àtoms dels vèrtexs de les nanopartícules s'han substituït per àtoms aïllats d'or. El catalitzador mostra una activitat extraordinària en l'oxidació de glucosa (Zhang *et al.*, 2012).

CONCLUSIONS

La catàlisi heterogènia és una disciplina científica amb un component tecnològic molt rellevant en camps com l'energia, la química industrial i el medi ambient. La seva importància per al progrés i la salut és indiscutible. L'objectiu final de la catàlisi com a disciplina és entendre el fenomen catalític, és a dir, quins són els centres actius del catalitzador i quines són les etapes elementals de la reacció. Amb aquesta informació es pretén aconseguir la preparació racional de catalitzadors més eficaços.

Gràcies al desenvolupament de la nanotecnologia, ara estem més a prop d'aconseguir-ho a través del control precís en la composició, l'estructura i les propietats electròniques de les nanopartícules i dels suports que contenen la majoria dels catalitzadors. D'altra banda, amb l'ús de tècniques de caracterització *operando* que poden mesurar al mateix temps l'activitat catalítica i alguna propietat física dels centres actius del catalitzador amb una gran resolució espacial, temporal i en energia, es pot obtenir informació molt valuosa sobre la naturalesa i el dinamisme dels centres actius mentre té lloc el fenomen catalític, que és realment el que ens interessa.

Coneguts els aspectes fonamentals dels centres actius, el pas següent és aconseguir preparar catalitzadors que en continguin el màxim nombre, i aquí la nanotecnologia hi torna a tenir un paper important, perquè permet la síntesi controlada d'estructures a escala nanomètrica i, en ocasions, fins i tot a escala atòmica. Aquest control fi de l'estructura és rellevant perquè permet definir amb precisió els centres actius del catalitzador i conèixer en detall la seva estructura electrònica, de manera que és possible relacionar amb certesa les propietats catalítiques amb l'estructura.

Amb gairebé dos-cents anys d'existència, la catàlisi heterogènia ha passat de ser un «fenomen curiós» a un repte de la ciència i de l'enginyeria actuals. Les eines que ens ofereix la nanotecnologia en la preparació controlada de nous materials a escala nanomètrica i subnanomètrica i la possibilitat de caracteritzar i estudiar la superfície dels catalitzadors mentre té lloc el fenomen catalític constitueixen un pas endavant molt important per a comprendre el fenomen catalític i dissenyar nous catalitzadors.

BIBLIOGRAFIA

- ANEGGI, E.; LLORCA, J.; BOARO, M.; TROVARELLI, A. (2005). «Surface-structure sensitivity of CO oxidation over polycrystalline ceria powders». *Journal of Catalysis*, vol. 234, p. 88-95.
- ARMOR, J. N. (2011). «A history of industrial catalysis». *Catalysis Today*, vol. 163, p. 3-9.
- BAILERA, M.; LISBONA, P.; ROMERO, L. M.; ESPATOLERO, S. (2017). «Power to gas projects review: lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 69, p. 292-312.
- BERZELIUS, J. J. (1835). *Arsberättelsen om framsteg i fysik och kemi*. Estocolm: Reial Acadèmia Sueca de Ciències.
- BOUDART, M. (1969). «Four decades of active centers». *American Scientist*, vol. 57, p. 97-111.
- CAPARRÓS, F. J.; SOLER, L.; ROSSELL, M. D.; ANGURELL, I.; PICCOLO, L.; ROSSELL, O.; LLORCA, J. (2018). «Remarkable carbon dioxide hydrogenation to ethanol on a palladium/iron oxide single-atom catalyst». *ChemCatChem*, vol. 10, p. 2365-2369.
- DAVY, E. (1820). «On some combinations of platinum». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 110, p. 108-125.
- DAVY, H. (1817). «Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures, with an account of a method of preserving a continued light in mixtures of inflammable gases and air without flame». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 107, p. 77-85.
- DIVINS, N. J.; ANGURELL, I.; ESCUDERO, C.; PÉREZ-DIESTE, V.; LLORCA, J. (2014). «Influence of the support on surface rearrangements of bimetallic nanoparticles in real catalysts». *Science*, vol. 346, p. 620-623.
- DÖBEREINER, J. W. (1823). «Propriétés nouvelles et remarquables reconnues au sus-oxide de platine, au sulphure oxidé et à la poussiere du même métal». *Annales de Chimie et de Physique*, vol. 24, p. 91.

- DULONG, P. L.; THÉNARD, L. J. (1823). «Nouvelles observations sur la propriété dont jouissent certains corps de favoriser la combinaison des fluides élastiques». *Annales de Chimie et de Physique*, vol. 24, p. 380-387.
- ERTL, G. (2008). «Reactions at surfaces: from atoms to complexity». *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, p. 3524-3535.
- (2013). «Molecules at surfaces: 100 years of physical chemistry in Berlin-Dahlem». *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, p. 52-60.
- FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. (2012). «The past, present and future of heterogeneous catalysis». *Catalysis Today*, vol. 189, p. 2-27.
- GATES, B. C.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M.; DIXON, D. A.; KATZ, A. (2017). «Atomically dispersed supported metal catalysts: perspectives and suggestions for future research». *Catalysis Science & Technology*, vol. 7, p. 4259-4275.
- GROSS, A. (2006). «Reactivity of bimetallic systems studied from first principles». *Topics in Catalysis*, vol. 37, p. 29-39.
- HARUTA, M.; YAMADA, N.; KOBAYASHI, T.; IJJIMA, S. (1989). «Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide». *Journal of Catalysis*, vol. 115, p. 301-309.
- HE, Y.; LIU, J. C.; LUO, L.; WANG, Y. G.; ZHU, J.; DU, Y.; LI, J.; MAO, S. X.; WANG, C. (2018). «Size-dependent dynamic structures of supported gold nanoparticles in CO oxidation reaction condition». *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 115, p. 7700-7705.
- HENRY, W. (1824). «On the action of finely divided platinum on gaseous mixtures and its application to their analysis». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 114, p. 266-289.
- IGLESIA, E. (1997). «Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts». *Applied Catalysis A: General*, vol. 161, p. 59-78.
- JINSCHKE, J. R. (2012). «Atomic scale structure-function relationships of heterogeneous catalysts: investigation of gas-solid interactions by ETEM». *Microscopy and Analysis*, vol. 11, p. 5-10.
- JONES, J.; XIONG, H.; DELARIVA, A. T.; PETERSON, E. J.; PHAM, H.; CHALLA, S. R.; QI, G.; OH, S.; WIEBENGA, M. H.; HERNÁNDEZ, X. I. P.; WANG, Y.; DATYE, A. K. (2016). «Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping». *Science*, vol. 353, p. 150-154.
- KUHLMANN, F. (1838). Patents franceses núm. 11332 i 11333.
- LANGMUIR, I. (1916). «Constitution and fundamental properties of solids and liquids: I. Solids». *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, p. 2221-2295.
- LEE, H.; HABAS, S. E.; SOMORJAI, G. A.; YANG, P. (2008). «Localized Pd overgrowth on cubic Pt nanocrystals for enhanced electrocatalytic oxidation of formic acid». *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, p. 5406-5407.
- LEE, K.; KIM, M.; KIM, H. (2010). «Catalytic nanoparticles being facet-controlled». *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, p. 3791-3798.
- LIU, L.; CORMA, A. (2018). «Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles». *Chemical Reviews*, vol. 118, p. 4981-5079.
- LLORCA, J. (2016). «Sobre el Premi Nobel de Química concedit a Gerhard Ertl». A: *Els premis Nobel de l'any 2007: Cicle de conferències*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans. (Publicacions de la Presidència; 46), p. 41-75.

- MAYRHOFER, K. J. J.; JUHART, V.; HARTL, K.; HANZLIK, M.; ARENZ, M. (2009). «Adsorbate-induced surface segregation for core-shell nanocatalysts». *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, p. 3529-3531.
- NOLAN, M.; GRIGOLEIT, S.; SAYLE, D. C.; PARKER, S. C.; WATSON, G. W. (2005). «Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria». *Surface Science*, vol. 576, p. 217-229.
- OSTWALD, W. (1902). «Catalysis». *Nature*, vol. 65, p. 522-526.
- PHILLIPS, P. (1831). *Certain improvements in manufacturing of sulphuric acid, commonly called oil of vitriol*. Patent britànica núm. 6096.
- QIN, R.; LIU, P.; FU, G.; ZHENG, N. (2018). «Strategies for stabilizing atomically dispersed metal catalysts». *Small Methods*, vol. 2, 1700286.
- ROBERTSON, A. J. B. (1975). «The early history of catalysis». *Platinum Metals Reviews*, vol. 19, p. 64-69.
- ROSSELL, M. D.; CAPARRÓS, F. J.; ANGURELL, I.; MULLER, G.; LLORCA, J.; SECO, M.; ROSSELL, O. (2016). «Magnetite-supported palladium single-atoms do not catalyse the hydrogenation of alkenes but small clusters do». *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, p. 4081-4085.
- SABATIER, P. (1897). «Action du nickel sur l'éthylène». *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 124, p. 616-618.
- SOLER, L.; CASANOVAS, A.; ESCUDERO, C.; PÉREZ-DIESTE, V.; ANEGGI, E.; TROVARELLI, A.; LLORCA, J. (2016a). «Ambient pressure photoemission spectroscopy reveals the mechanism of carbon soot oxidation in ceria-based catalysts». *ChemCatChem*, vol. 8, p. 2748-2751.
- SOLER, L.; CASANOVAS, A.; URRICH, A.; ANGURELL, I.; LLORCA, J. (2016b). «CO oxidation and COPrOx over preformed Au nanoparticles supported over nanoshaped CeO₂». *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 197, p. 47-55.
- STAMENKOVIC, V. R.; FOWLER, B.; MUN, B. S.; WANG, G.; ROSS, P. N.; LUCAS, C. A.; MARKOVIC, N. M. (2007). «Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability». *Science*, vol. 315, p. 493-497.
- TAYLOR, H. S. (1925). «A theory of the catalytic surface». *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 108, p. 105-111.
- THÉNARD, L. (1818). «Nouvelles recherches sur l'eau oxigénée». *Annales de Chimie*, vol. 9, p. 441-443.
- THOMAS, J. M.; RAJA, R.; LEWIS, D. W. (2005). «Single-site heterogeneous catalysts». *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, p. 6456-6482.
- TROVARELLI, A. (1996). «Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials». *Catalysis Reviews*, vol. 38, p. 439-520.
- TROVARELLI, A.; LLORCA, J. (2017). «Ceria catalysts at nanoscale: how do crystal shapes shape catalysis?». *ACS Catalysis*, vol. 7, p. 4716-4735.
- WANG, A.; LI, J.; ZHANG, T. (2018). «Heterogeneous single-atom catalysis». *Nature Reviews*, vol. 2, p. 65-81.
- WISNIAK, J. (2010). «The history of catalysis. From the beginning to Nobel Prizes». *Educación Química*, vol. 21, p. 60-69.
- WU, Y.; WANG, D.; LI, Y. (2014). «Nanocrystals from solutions: catalysts». *Chemical Society Reviews*, vol. 43, p. 2112-2124.
- YOSHIDA, H.; KUWAUCHI, Y.; JINSCHK, J. R.; SUN, K.; TANAKA, S.; KOHYAMA, M.; SHI-

- MADA, S.; HARUTA, M.; TAKEDA, S. (2012). «Visualizing gas molecules interacting with supported nanoparticulate catalysts at reaction conditions». *Science*, vol. 335, p. 317-319.
- ZHANG, H.; WATANABE, T.; OKUMURA, M.; HARUTA, M.; TOSHIMA, N. (2012). «Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster». *Nature Materials*, vol. 11, p. 49-52.

