



CATALIZADORES METALICOS CON ESTRUCTURA CORE@SHELL

GINA PECCHI SÁNCHEZ

Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

16 noviembre 2022



Universidad
de Concepción



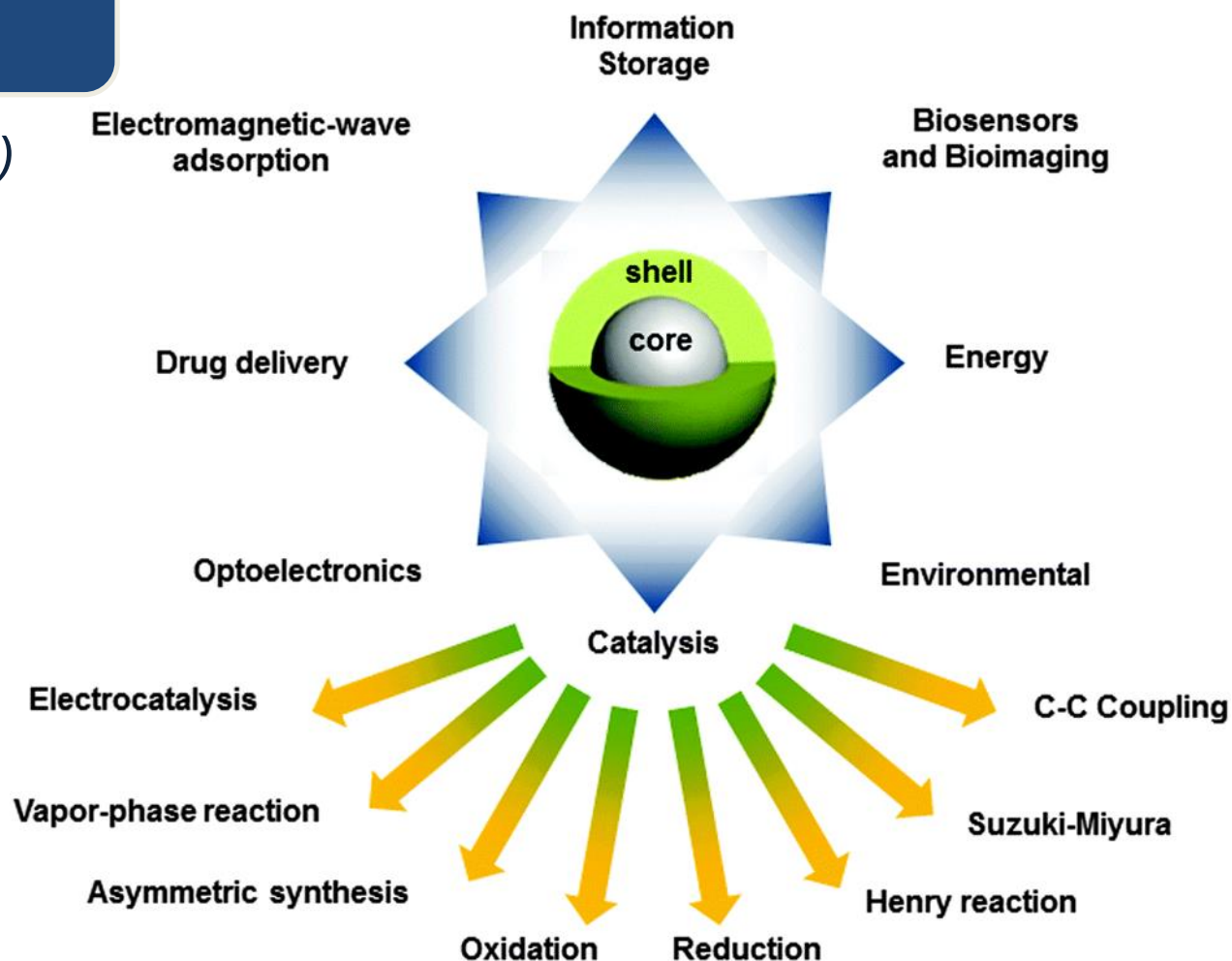
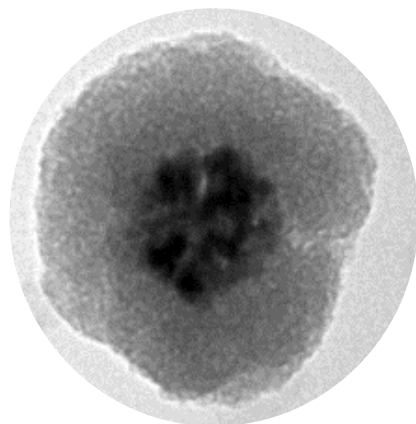
Catalizador

- Aumenta la velocidad de la reacción
- Composición química definida
- Actúa en concentración muy baja
- No modifica la TD de la reacción
- Se recupera al final de la reacción



Estructura core@shell

- Una estructura *core@shell* posee un núcleo (*core*) recubierto por una o más capas (*shell*) generando una única unidad



¿Qué es lo mas relevante para un catalizador metálico heterogéneo?



Actividad

Mejorar a un metal transicion?

Selectividad

Modificar a un metal noble?

Vida útil

Estabilidad

Estructura

1	1 H	2											13	14	15	16	17	18 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 Lantánidos	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89-103 Actínidos	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

57 La	58 Ce	59 Pr	69 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Actividad

Su estado más estable es oxidado!



Mejorar la actividad de un metal de transición?

- Conseguir una reducción parcial del metal de transición



Selectividad

Su estado más estable es reducido!



Mejorar la selectividad de un metal noble?

- Modificar el entorno electrónico del metal reducido





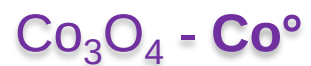
Actividad

Su estado más estable es oxidado!



Mejorar la actividad de un metal de transición?

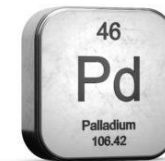
- Conseguir una reducción parcial del metal de transición





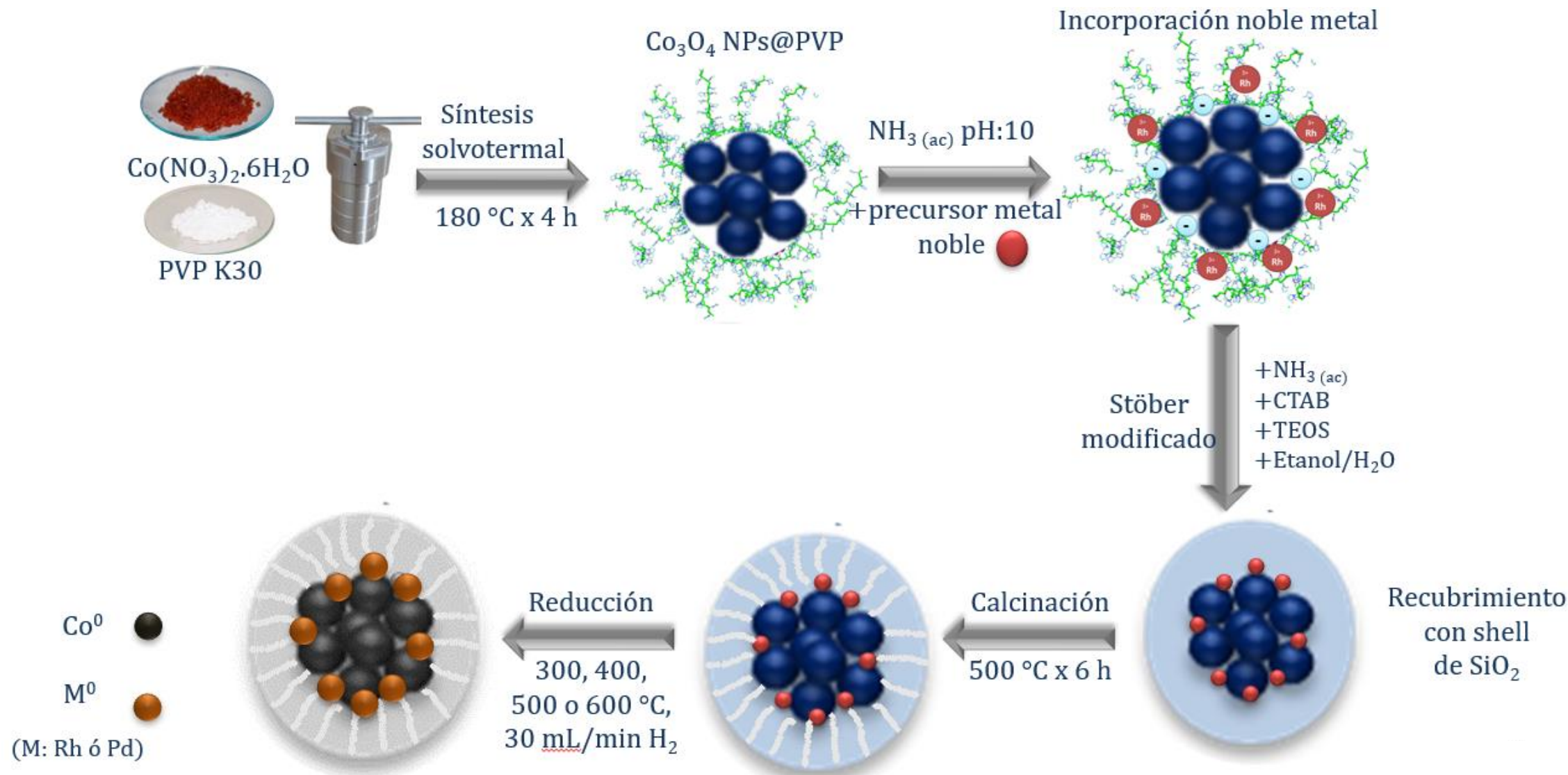
- Aumenta la dispersión del Co

Rh es un promotor estructural



- Aumenta la dispersión del Co y modifica las propiedades electrónicas del Co (sinergia)

Pd es un promotor electrónico

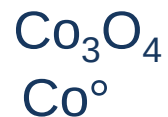
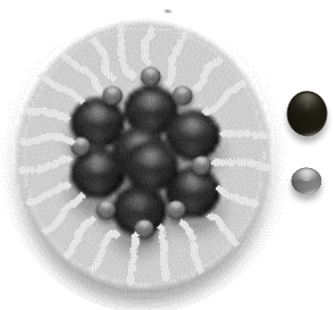




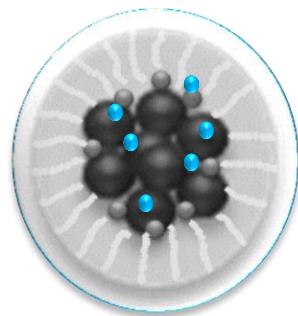
Dr. Cristian Campos



Dra. Tatiana Bustamante



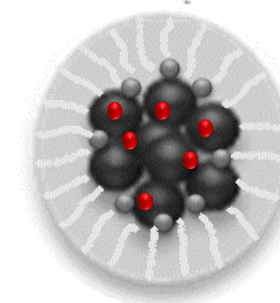
Co₃O₄@SiO₂



0.5Pd/Co₃O₄@SiO₂

1.0Pd/Co₃O₄@SiO₂

3.0Pd/Co₃O₄@SiO₂



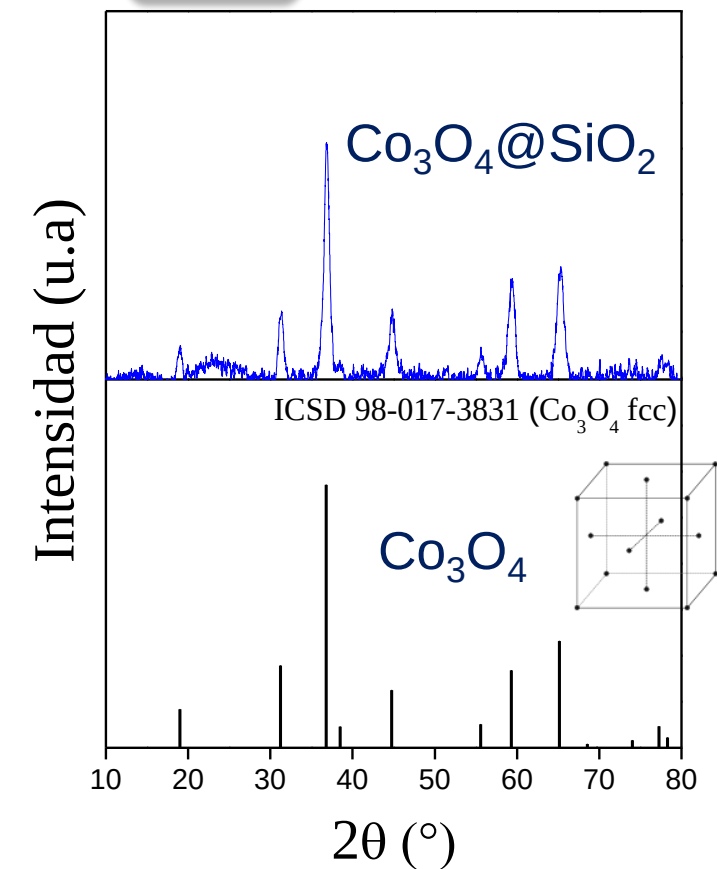
0.5Rh/Co₃O₄@SiO₂

1.0Rh/Co₃O₄@SiO₂

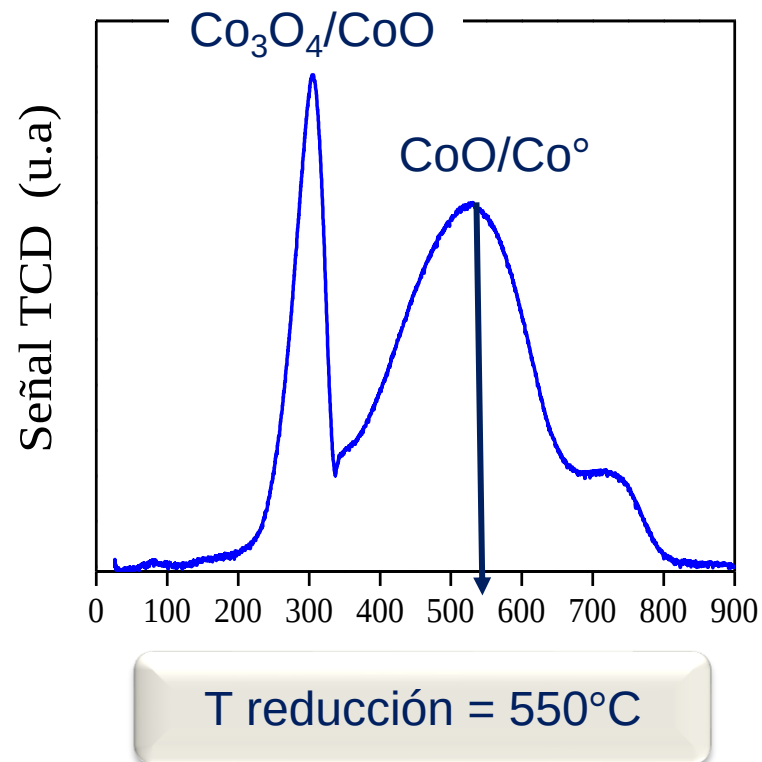
3.0Rh/Co₃O₄@SiO₂

Porque recubrir con SiO₂? • para evitar la sinterización y el leaching

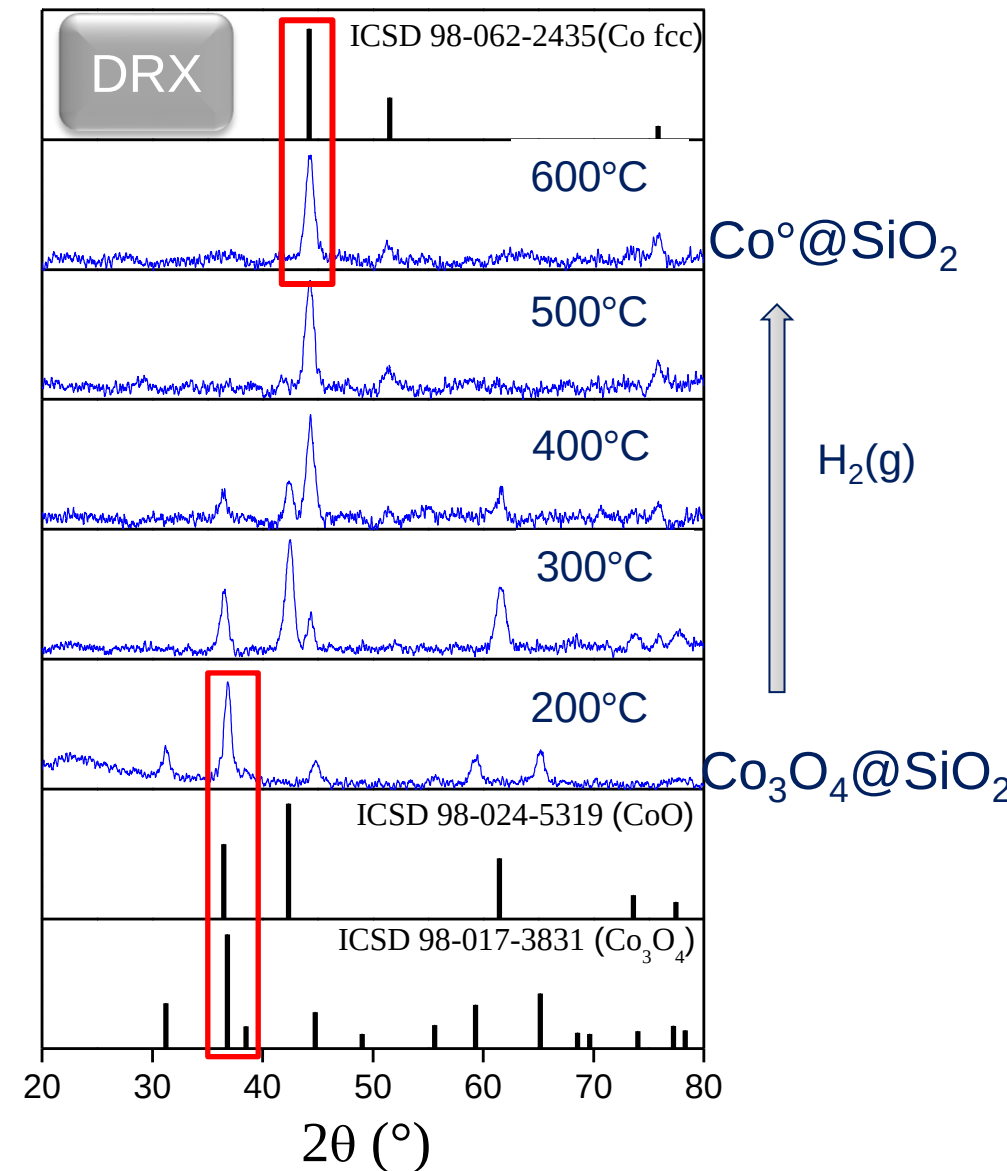
DRX



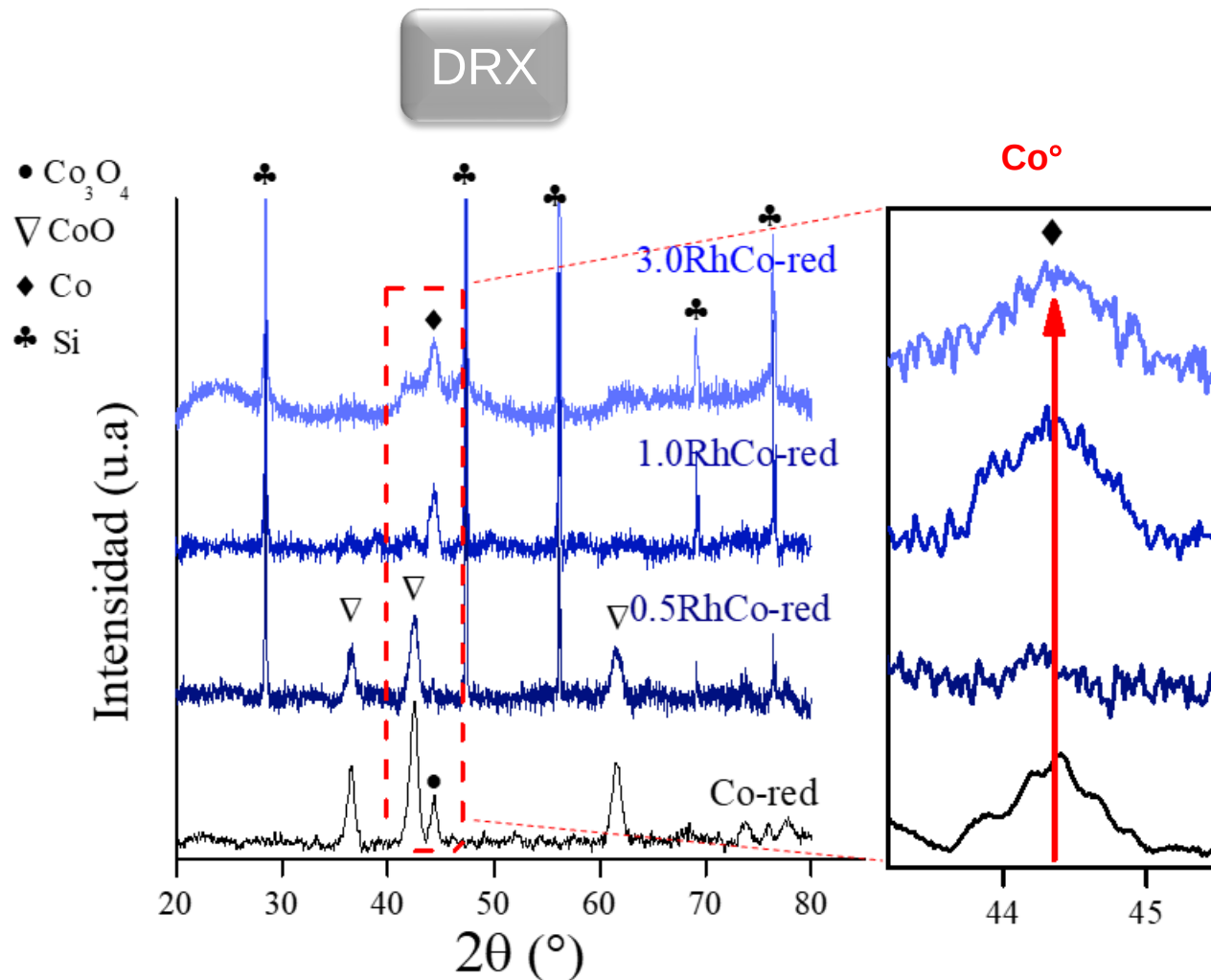
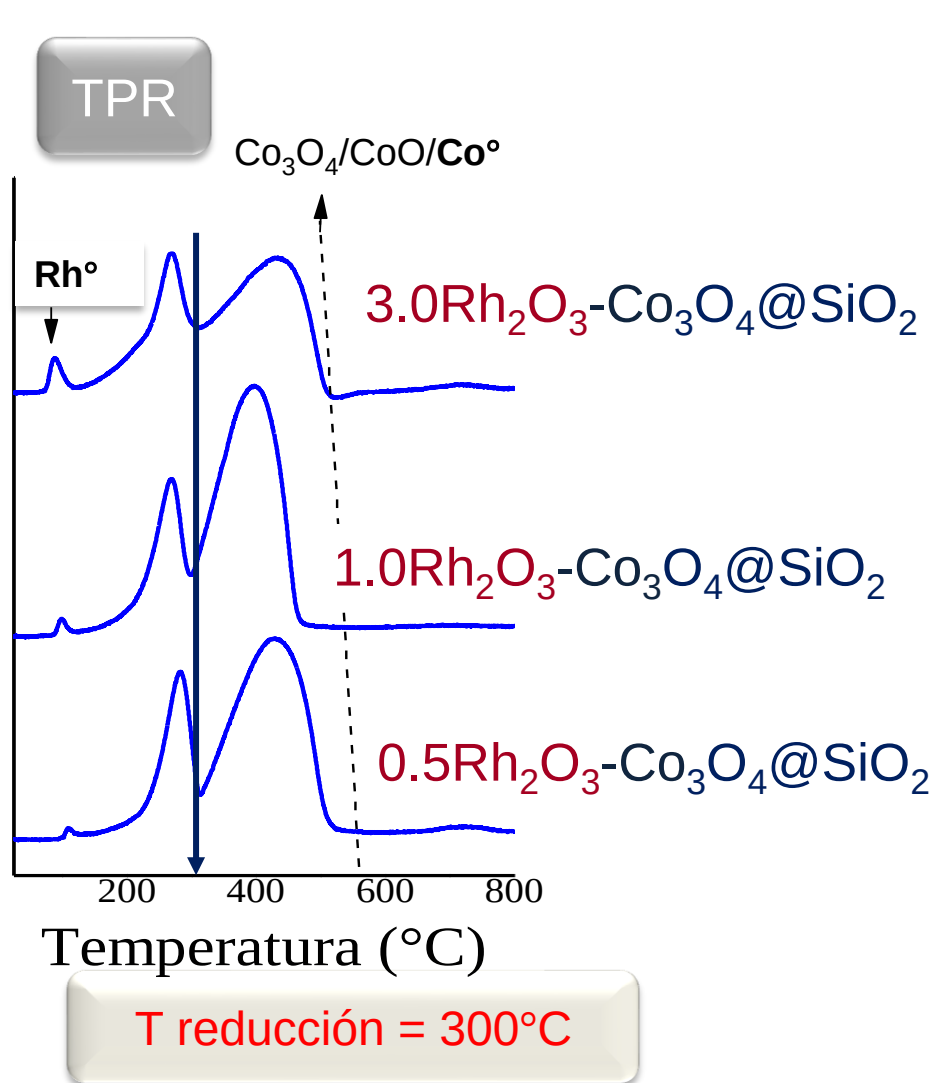
TPR



DRX

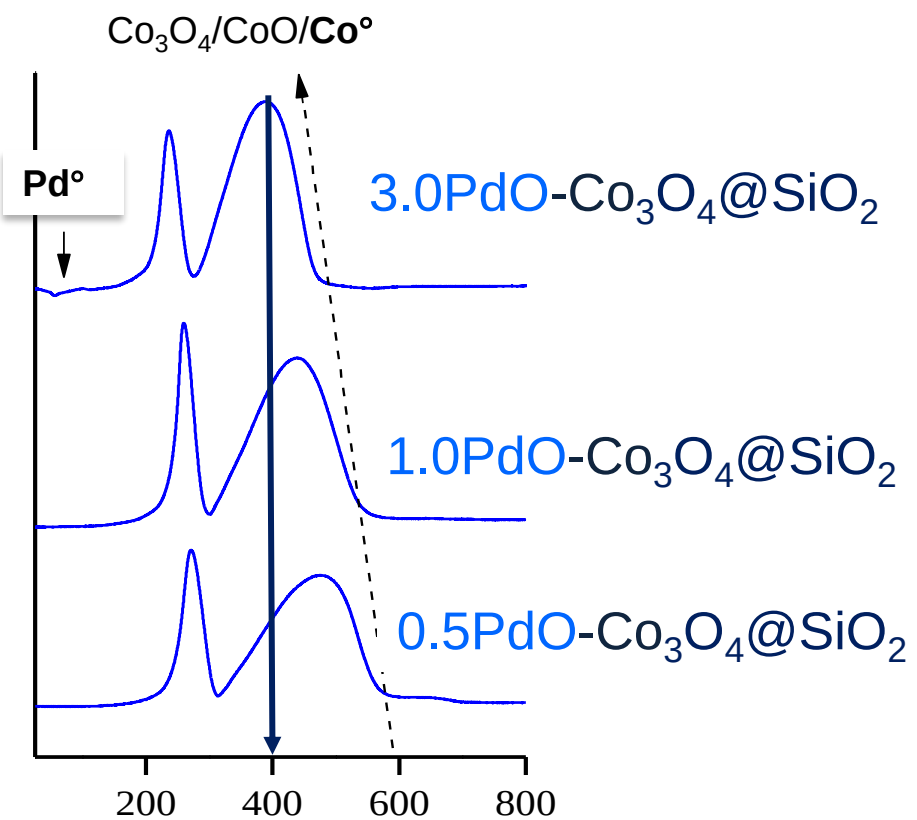


Co²⁺ intersticios tetraédricos y Co³⁺ octaédricos de la red cúbica oxígeno



- La presencia de Rh permite obtener Co⁰ metálico a una menor temperatura de reducción.

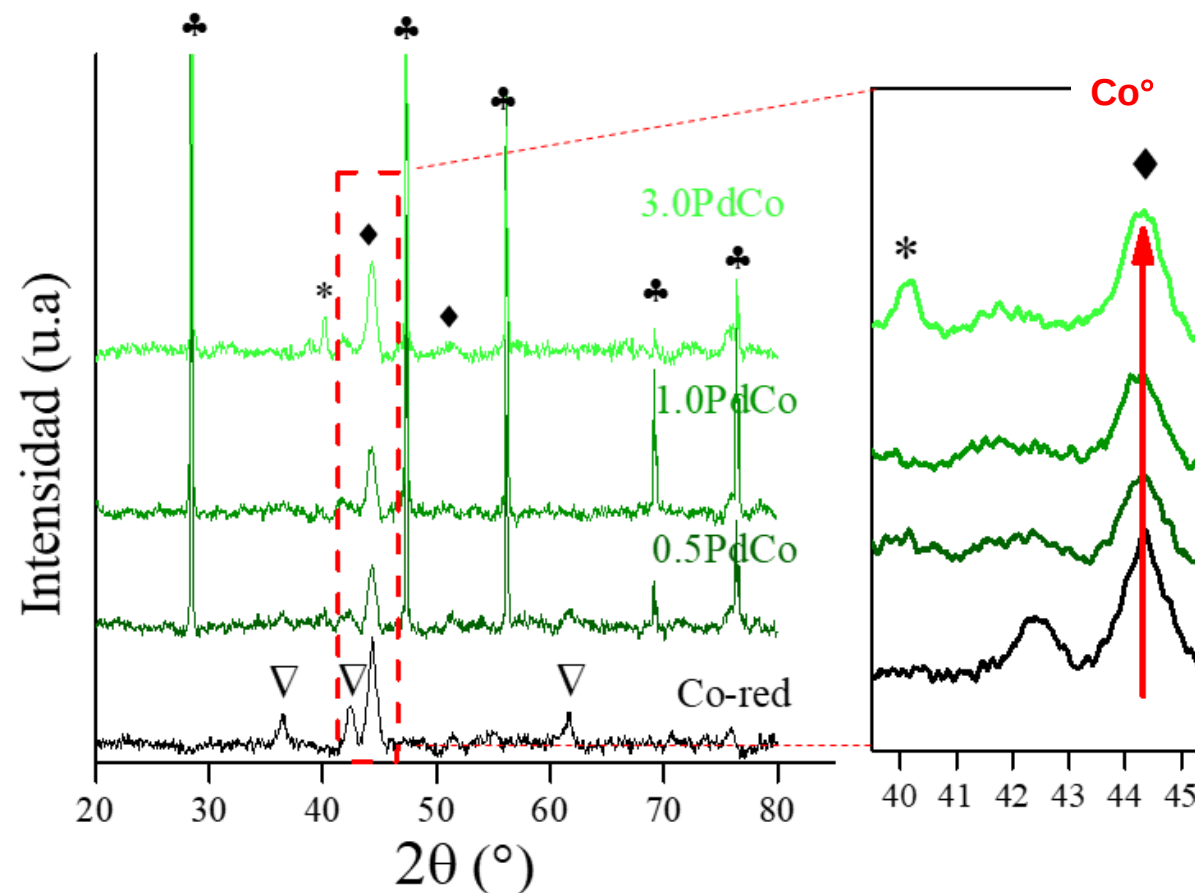
TPR



T reducción = 400°C

- La presencia de Pd permite obtener Co⁰ metálico a una menor temperatura de reducción.

DRX

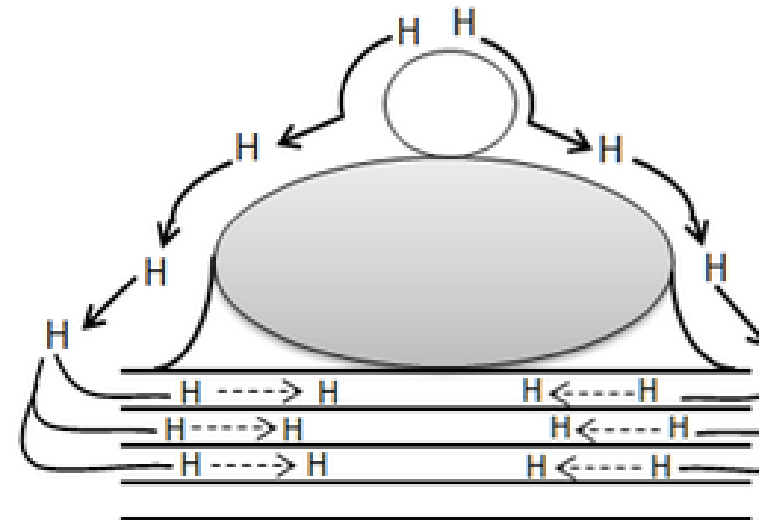


Se modifica la reducibilidad del cobalto con la presencia de Pd o Rh?

Nanocatalizador	TPR-H ₂ (red), mmol g cat ⁻¹	% reducibilidad,
Co@SiO ₂ red 300°C	1.9	48
Co@SiO ₂ red 400°C	0.74	79
0.5PdCo@SiO ₂ 400°C	0.54	93
1.0PdCo@SiO ₂ 400°C	0.14	99
3.0PdCo@SiO ₂ 400°C	0.05	99
0.5RhCo@SiO ₂ 300°C	0.42	88
1.0RhCo@SiO ₂ 300°C	0.52	90
3.0RhCo@SiO ₂ 300°C	0.11	97

TPR permite cuantificar la cantidad de cobalto que se reduce y calcular el grado de reducibilidad.

- La mayor reducibilidad se atribuye al efecto H₂ *spill-over*
- El metal noble reducido (Pd o Rh) facilita la reducción de las especies de óxido de cobalto a cobalto metálico.

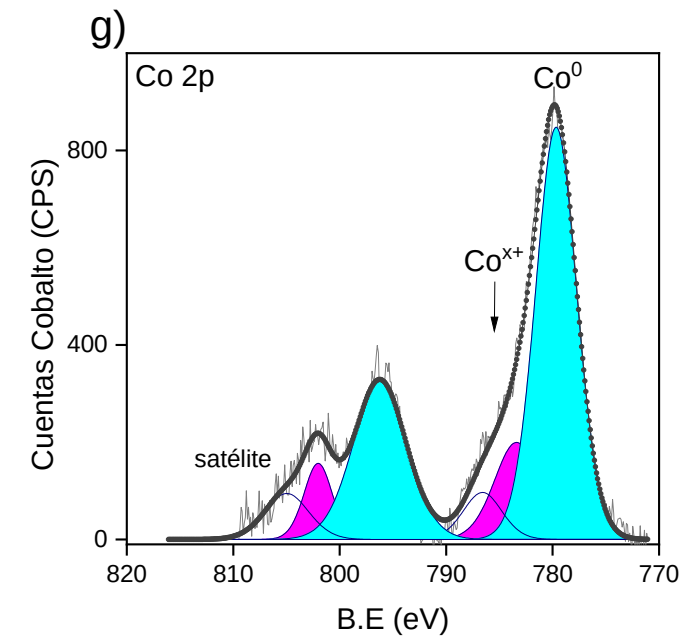
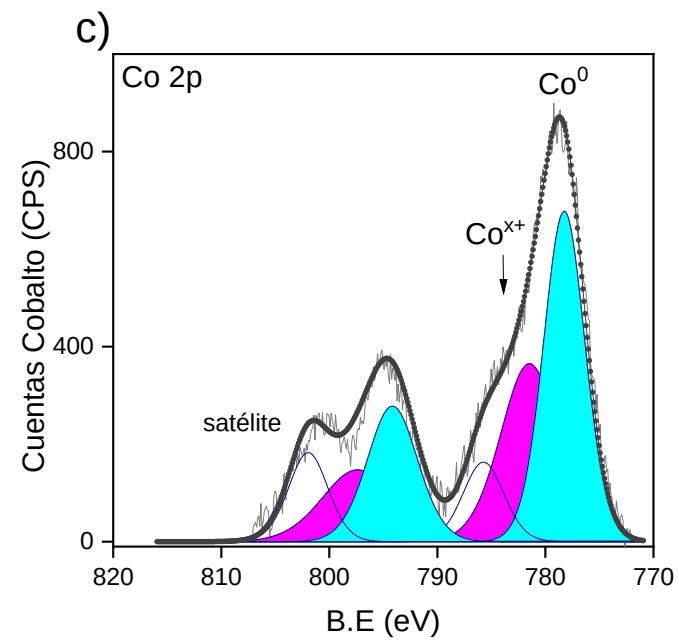
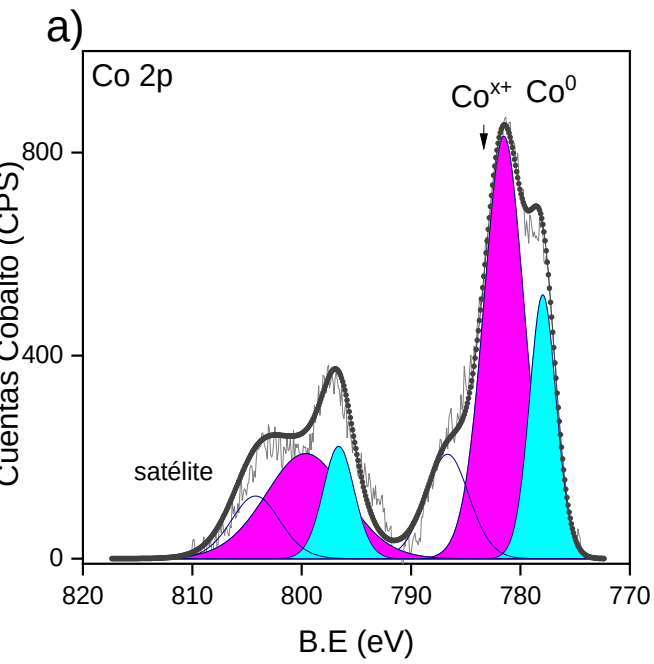


Podemos cuantificar cuanto cobalto se reduce a Co^0 metálico?

$\text{Co}^0 @ \text{SiO}_2$ red 400°C

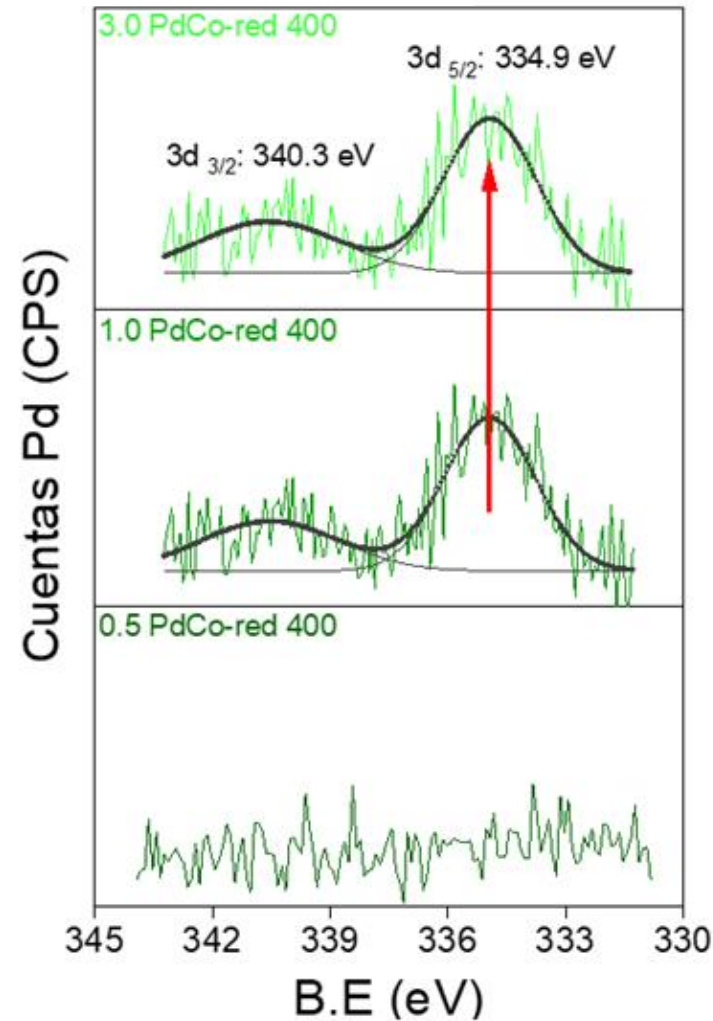
$1.0\text{PdCo} @ \text{SiO}_2$ 400°C

$3.0\text{RhCo} @ \text{SiO}_2$ 300°C

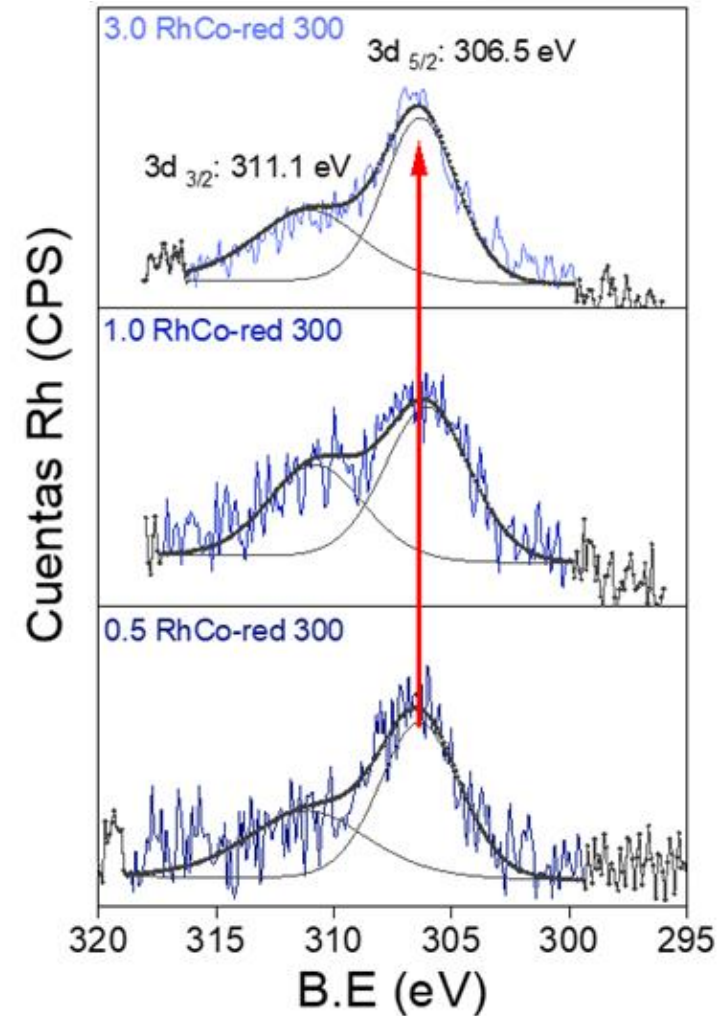


Podemos identificar al metal noble en la superficie?

PdCo@SiO₂ 400°C

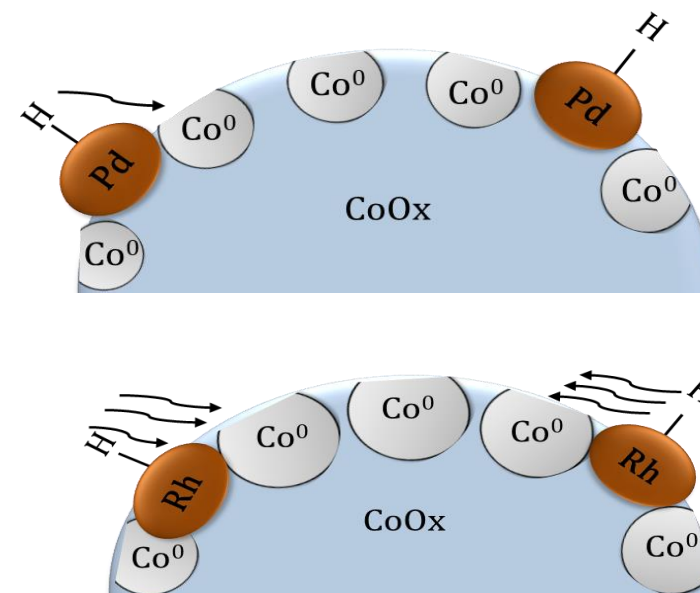


RhCo@SiO₂ 300°C

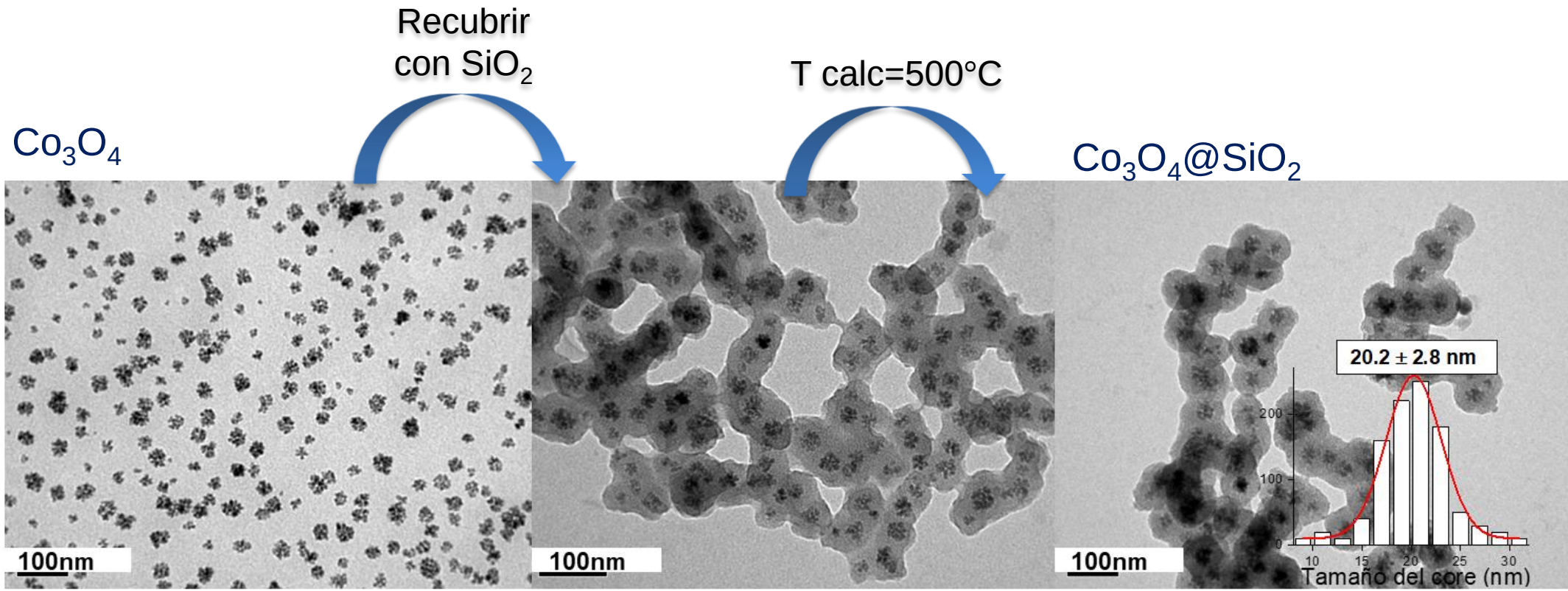


Podemos cuantificar cuanto cobalto se reduce a Co^0 metálico?

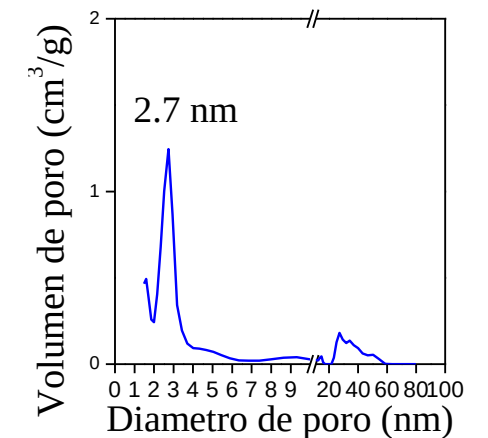
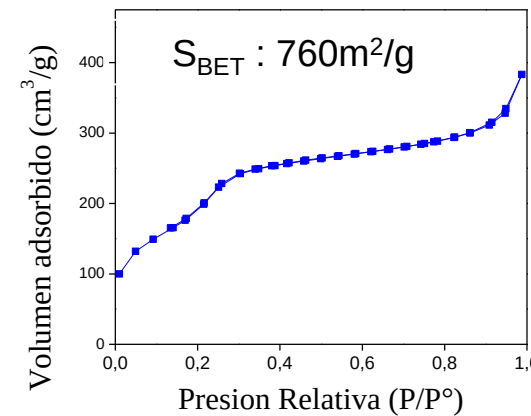
Catalizador	BE (eV)		
	*M ⁰	Co ⁰	Co ^{2+,3+}
Co ⁰ @SiO ₂ red 400°C	---	778.0 (43%)	781.5 (57%)
0.5PdCo@SiO ₂	---	778.1 (47%)	781.3 (53%)
1.0PdCo@SiO ₂ 400°C	334.9	778.3 (57%)	781.5 (43%)
3.0PdCo@SiO ₂	334.8	778.3 (62%)	781.7 (38%)
0.5RhCo@SiO ₂	306.5	778.0 (35%)	781.0 (65%)
1.0RhCo@SiO ₂ 300°C	306.4	777.9 (51%)	780.5 (49%)
3.0RhCo@SiO ₂	306.5	777.9 (80%)	781.9 (20%)



- El aumento de Co^0 metálico superficial con el contenido de Pd y Rh respalda el efecto de un promotor electrónico



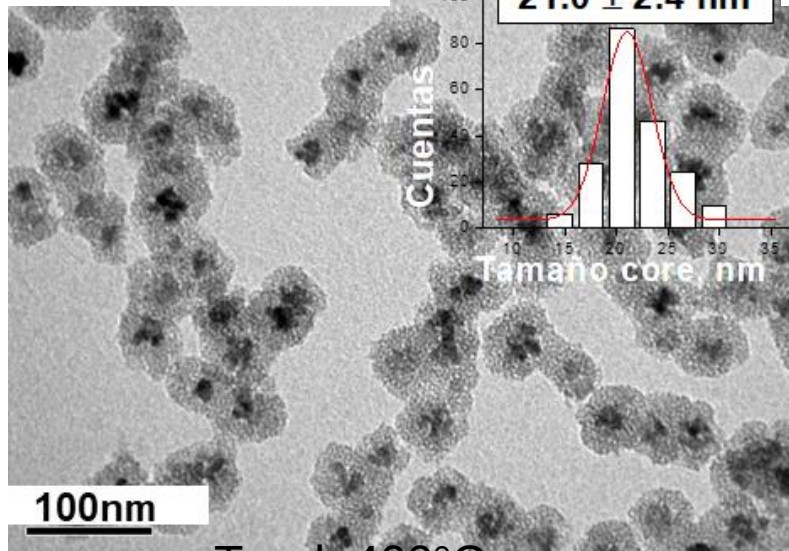
- Elevada uniformidad y estrecha distribución de poros 2.7 nm (shell mesoporoso)



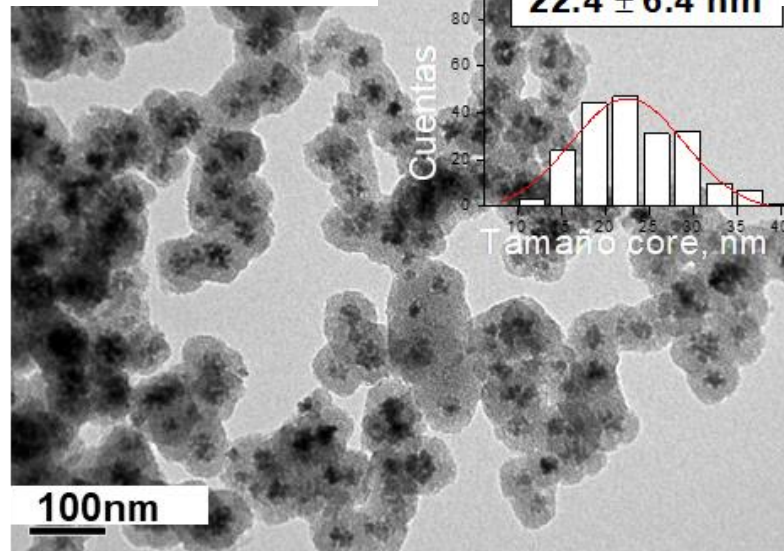
Bimetálicos Co-Pd@SiO₂ y Co-Rh@SiO₂

T red=300°C

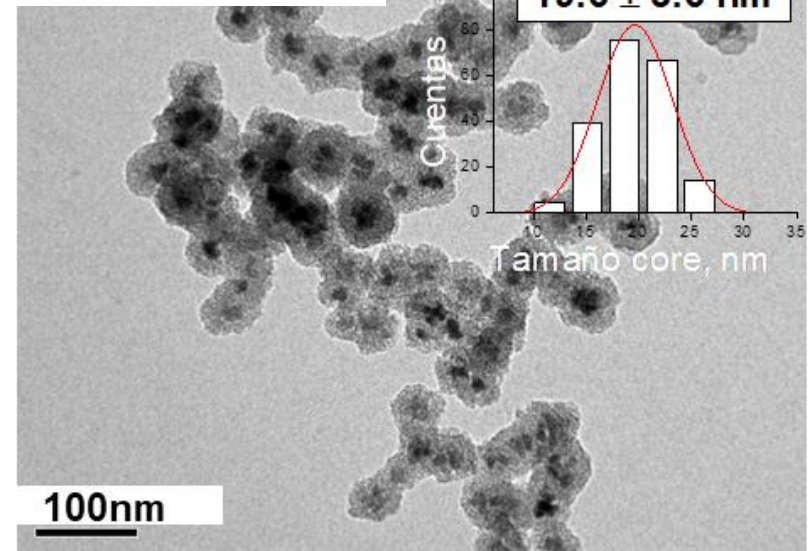
0.5RhCo@SiO₂



1.0RhCo@SiO₂

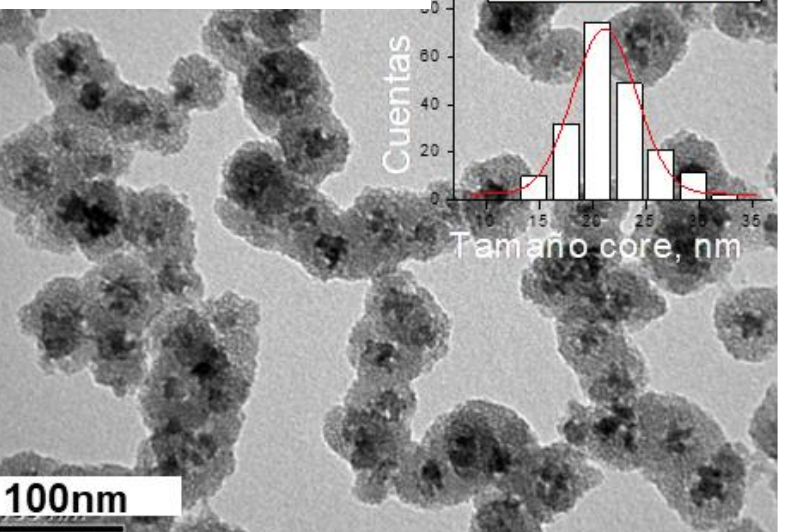


3.0RhCo@SiO₂

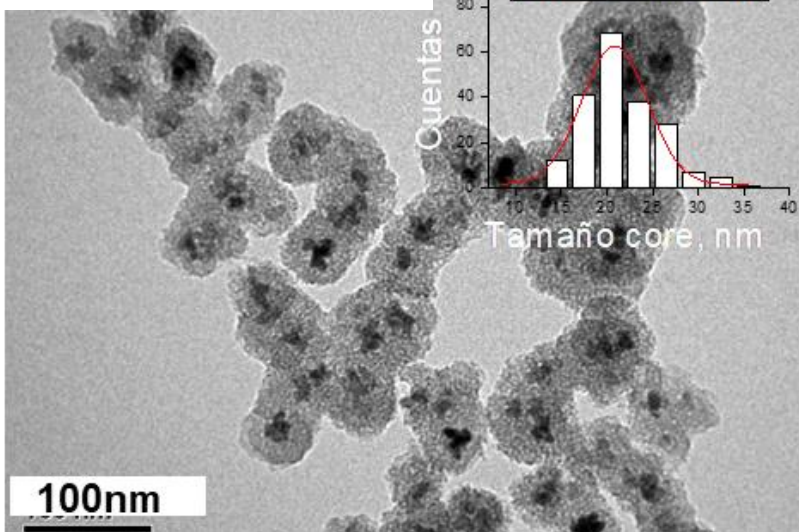


T red=400°C

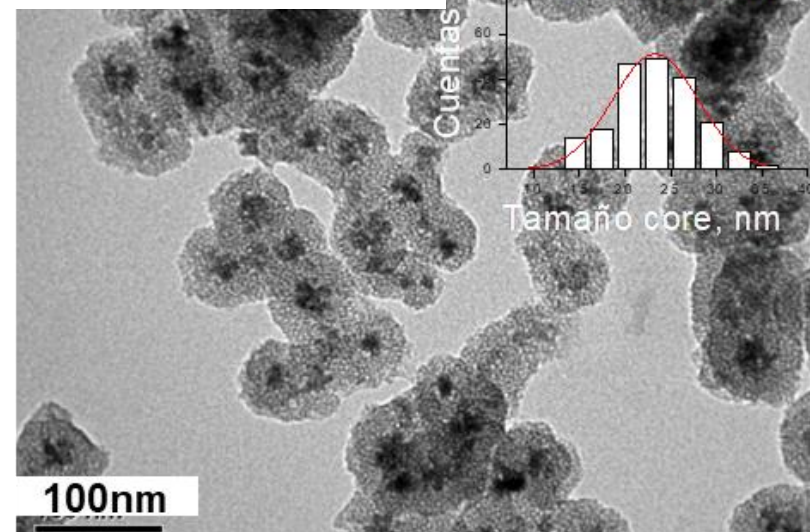
0.5PdCo@SiO₂



1.0PdCo@SiO₂



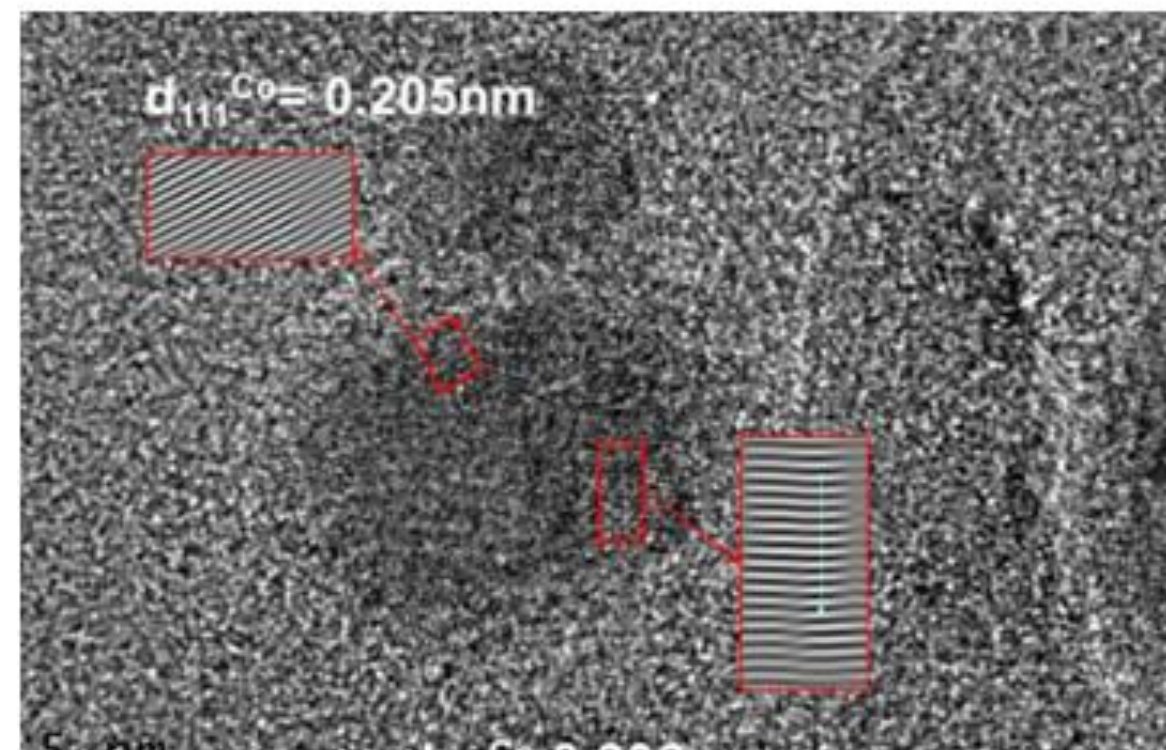
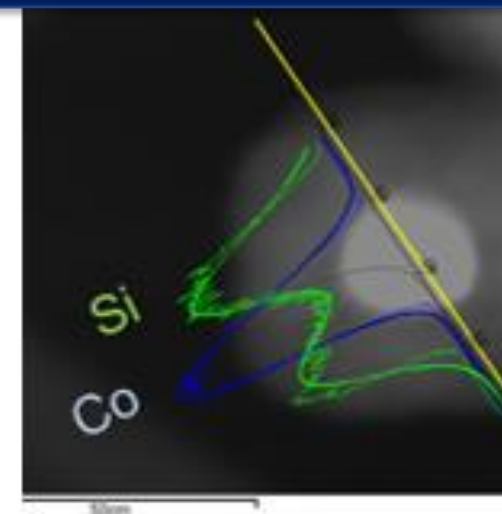
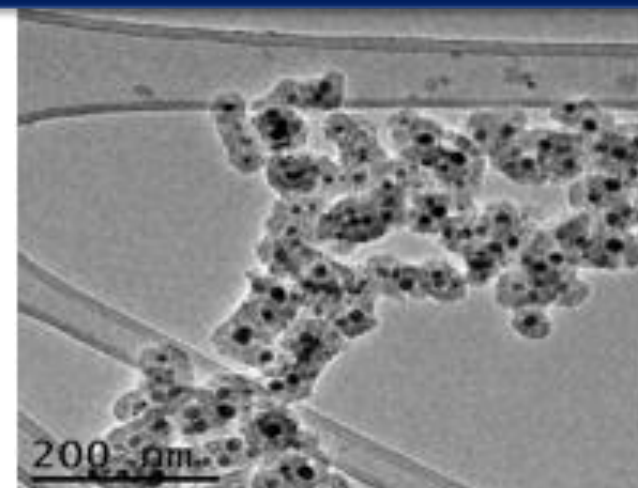
3.0PdCo@SiO₂



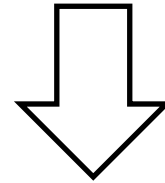
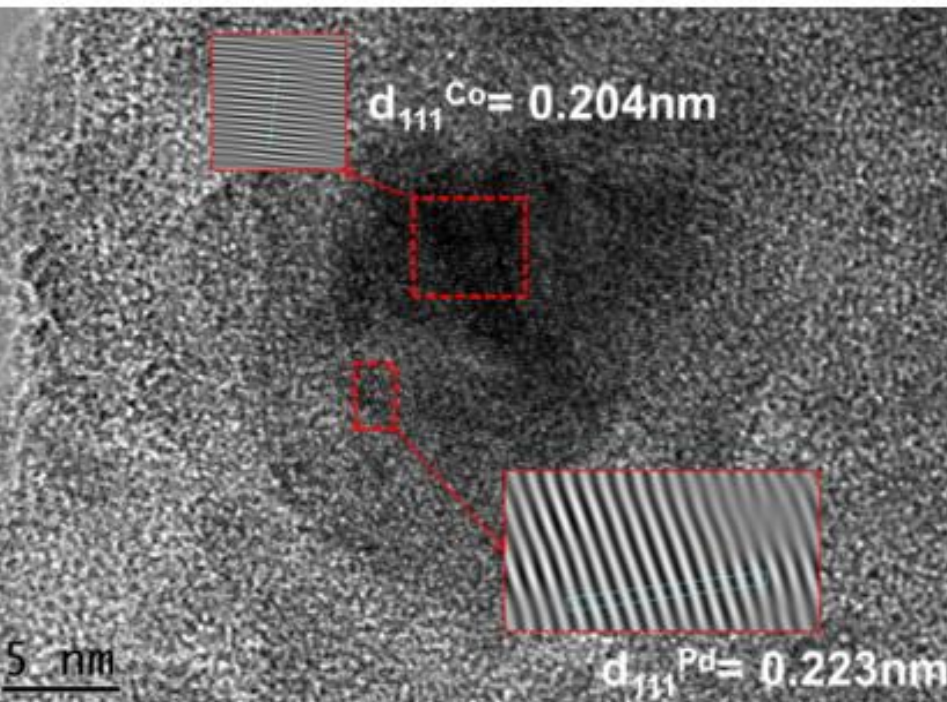
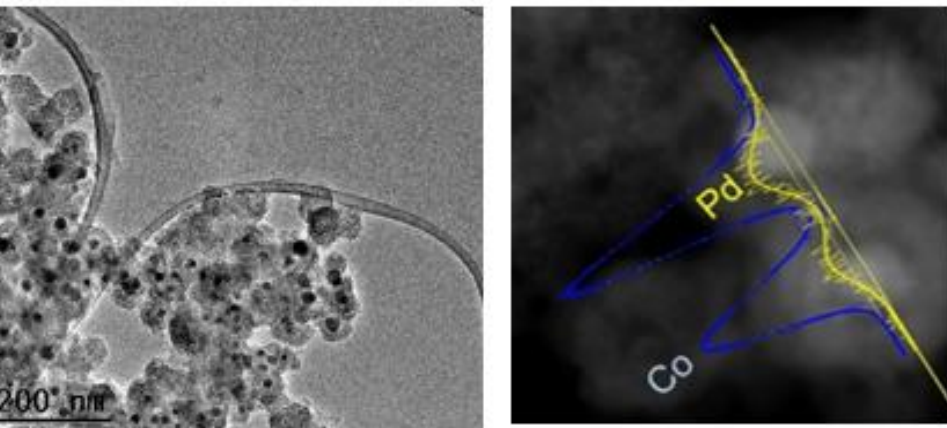
Como están distribuidos los elementos en core@shell?

Micrografías de alta resolución HRTEM permite medir distancias interplanares de las estructuras cristalinas a través de la simplificación de la imagen por la aplicación de una transformada de Fourier.

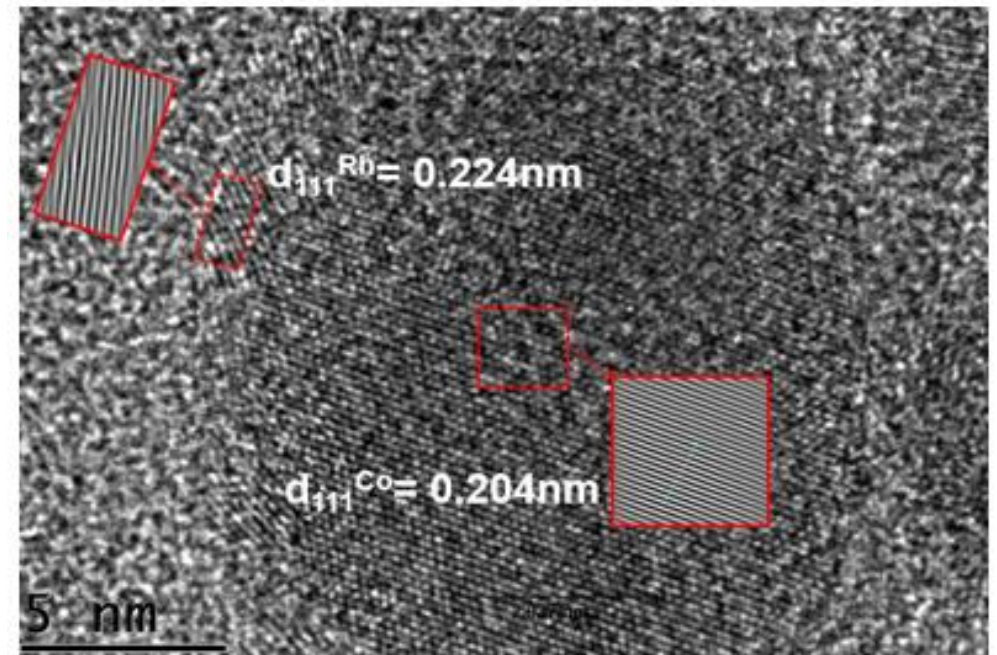
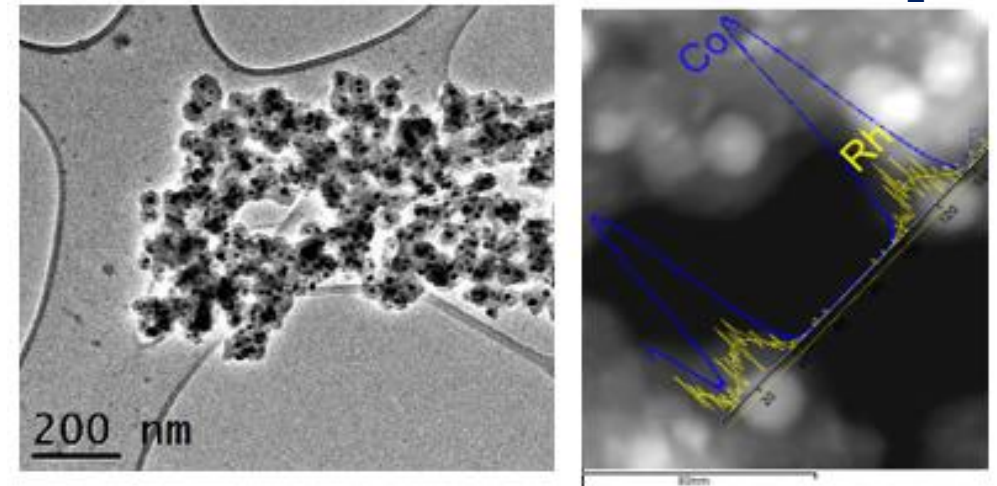
Análisis line scan: microanálisis donde la línea diametral muestra la presencia de **Co** y **Si**.



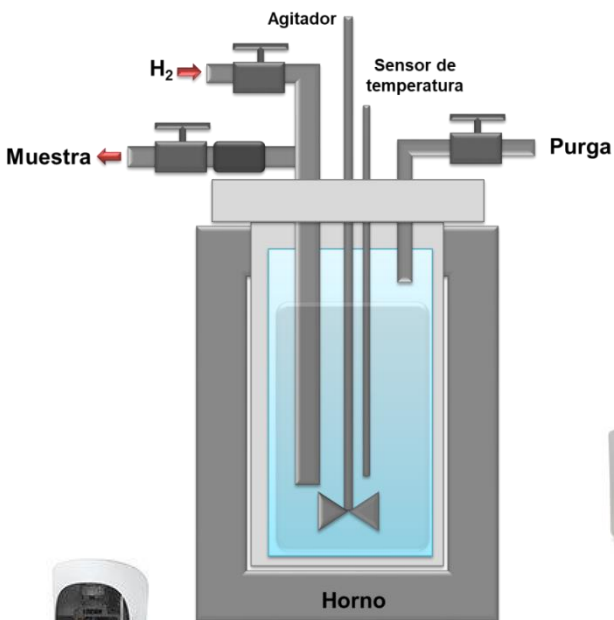
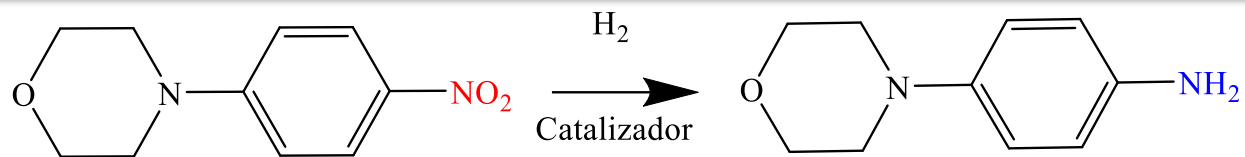
3.0PdCo@SiO₂



3.0RhCo@SiO₂



Medida de actividad catalítica



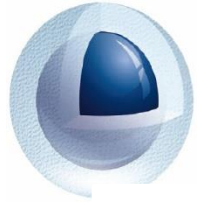
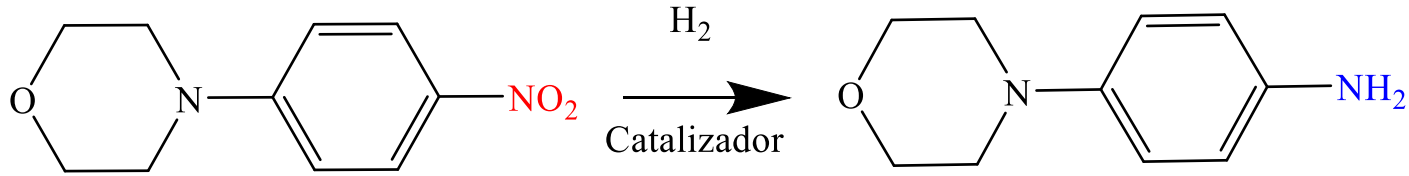
- Temperatura de reacción: 100° C
- Presión: 20 bar H₂
- Disolvente: 30 mL acetato de etilo
- Agitación 1000 rpm
- Masa catalizador: 30 mg
- Relación sustrato/Co: 100 (mol)

$$X_{NFM}(\%) = \frac{[NFM]_i - [NFM]_t}{[NFM]_i} * 100$$

$$S_{\text{producto}}(\%) = \frac{[\text{producto}]_t}{[NFM]_i - [NFM]_t} * 100$$

$$TOF (h^{-1}) = \frac{\text{mol NFM hidrogenado}}{\text{mol fase activa (Co + metal noble)} * t (h)}$$

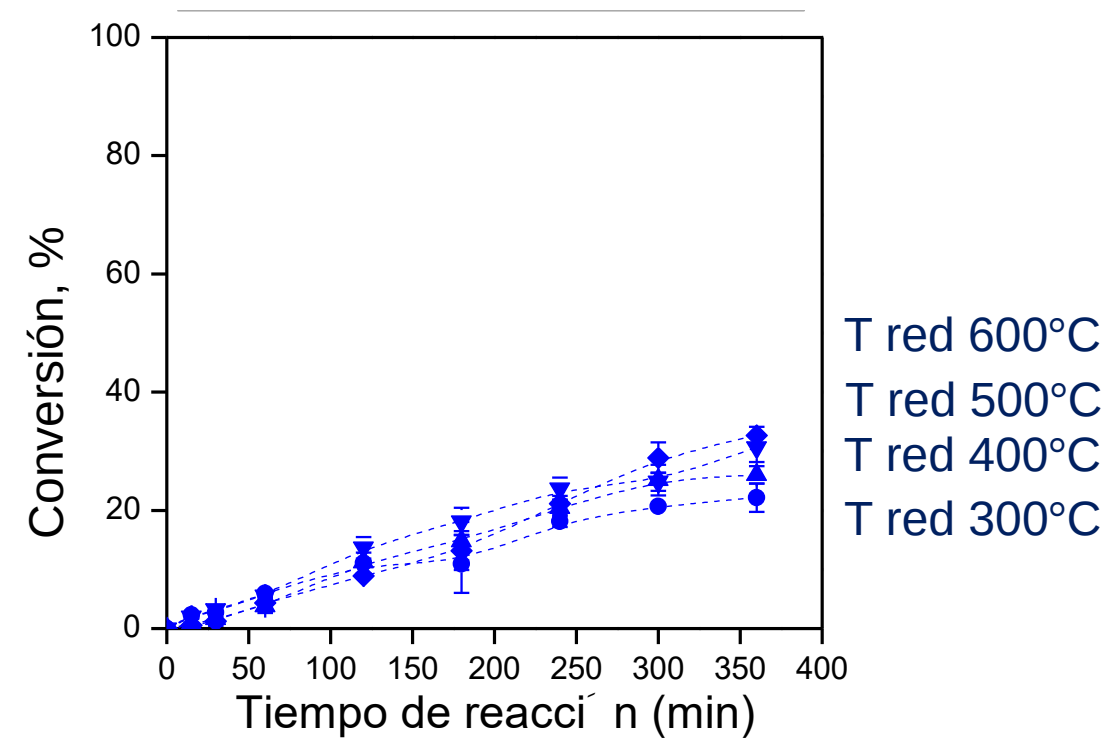
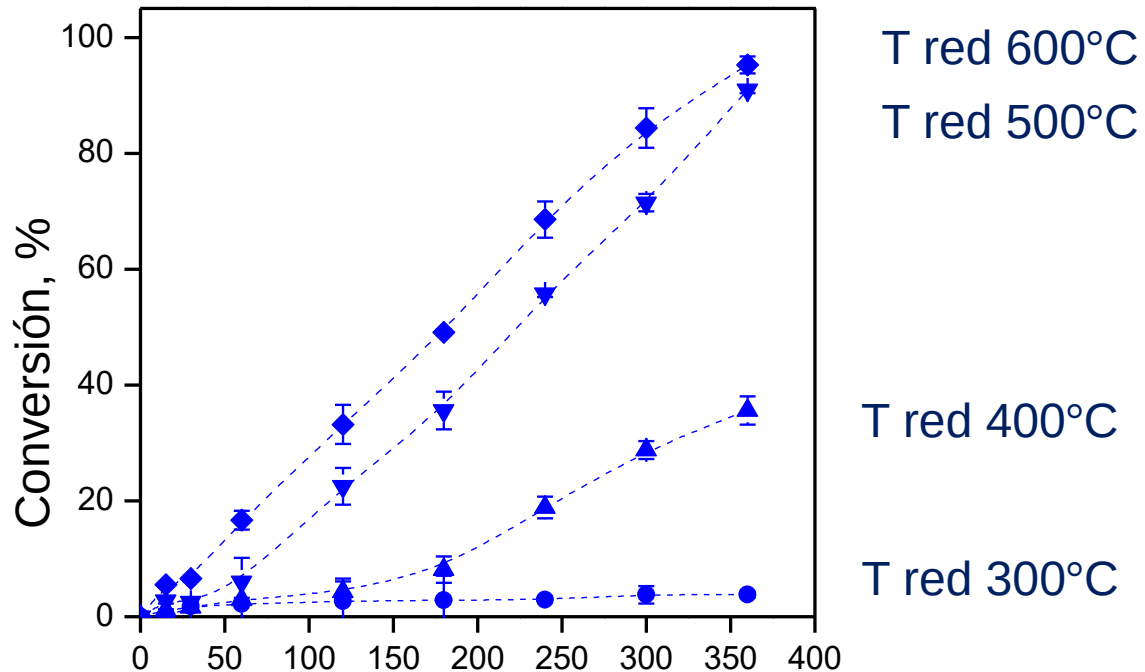
Actividad catalítica Co@SiO₂ T reacción 100°C

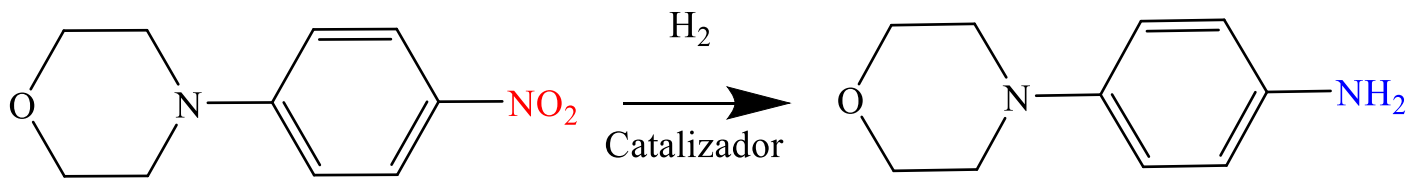


Estructura core@shell Co@SiO₂

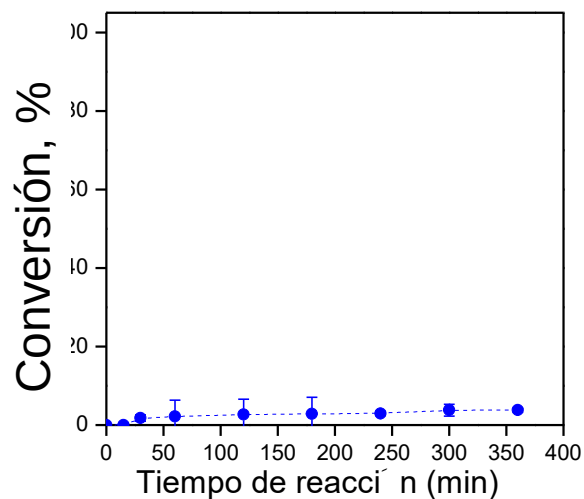


Cat soportado Co/SiO₂

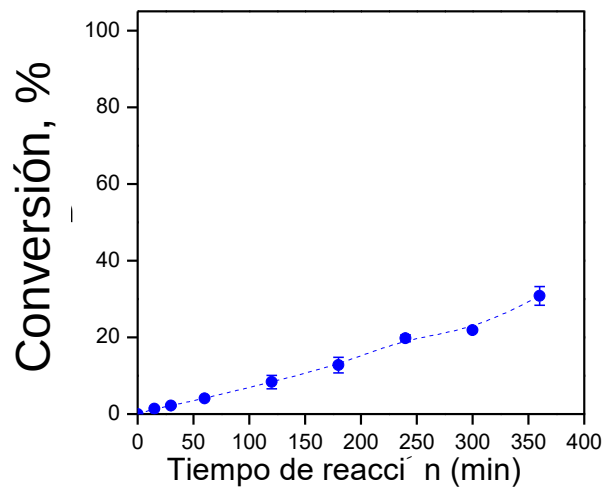




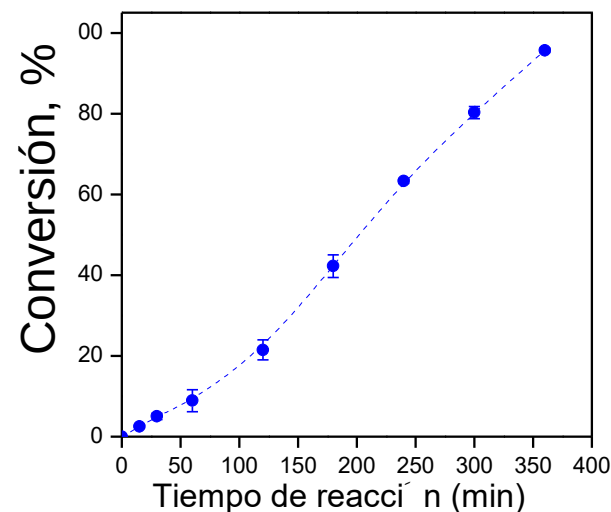
Co@SiO_2



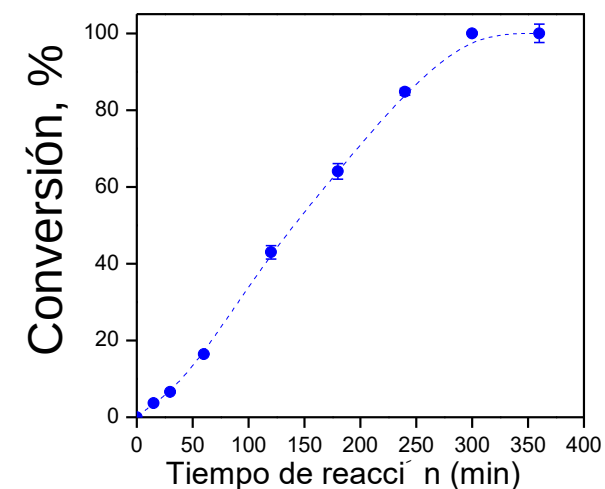
0.5RhCo@SiO_2



1.0RhCo@SiO_2



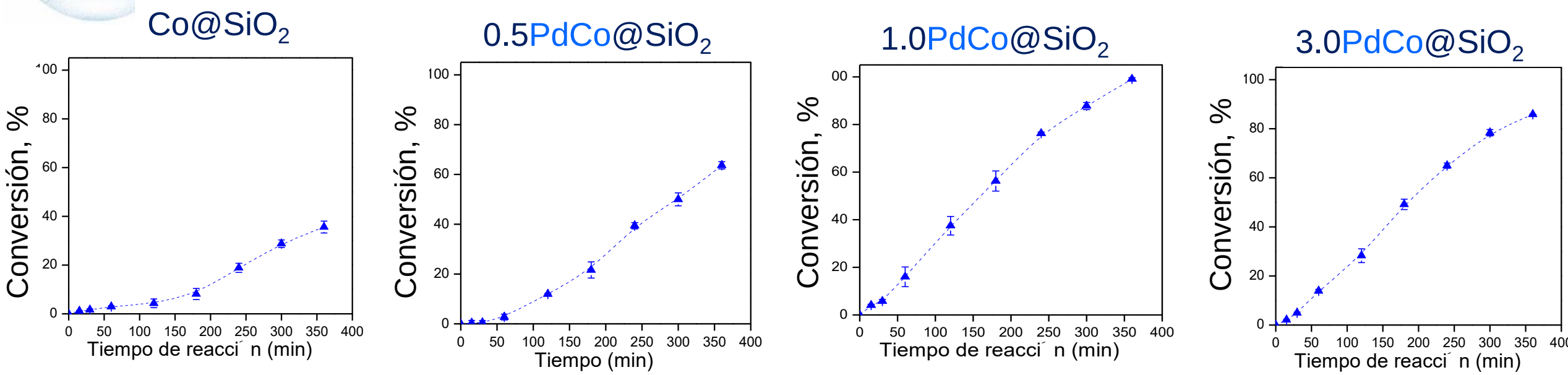
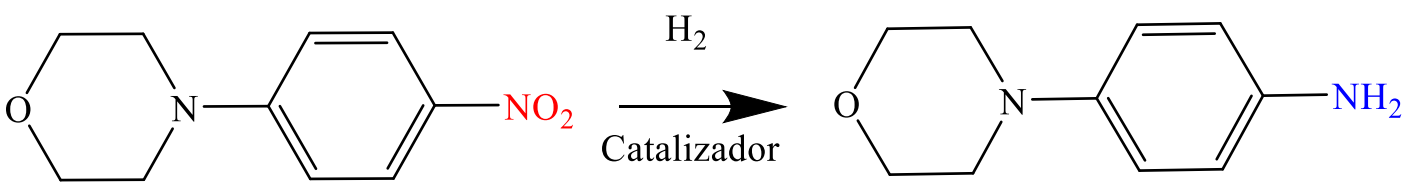
3.0RhCo@SiO_2



T reducción del core@shell= 300°C

Se aumenta la actividad del Co con la adición de Rh!!

Actividad catalítica PdCo@SiO₂ T reacción 100°C



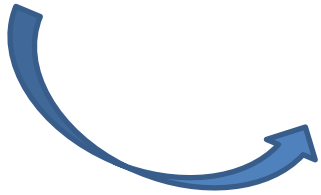
T reducción del core@shell= 400°C

Se aumenta la actividad del Co con la adición de Pd!!

Cual de los dos promotores es mejor??

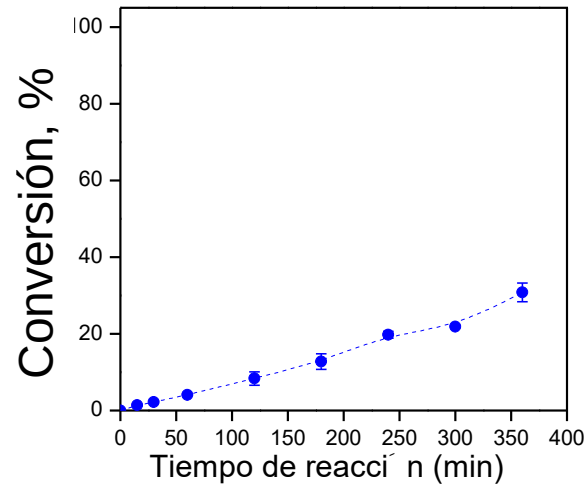
Cual promotor es mejor?

T reducción = 300°C

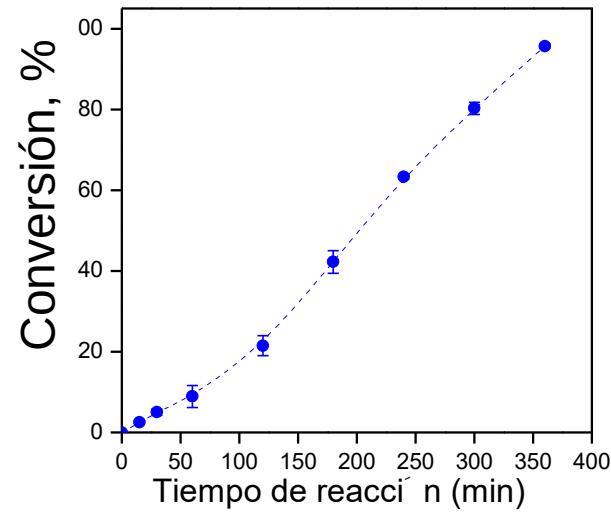


T reducción = 400°C

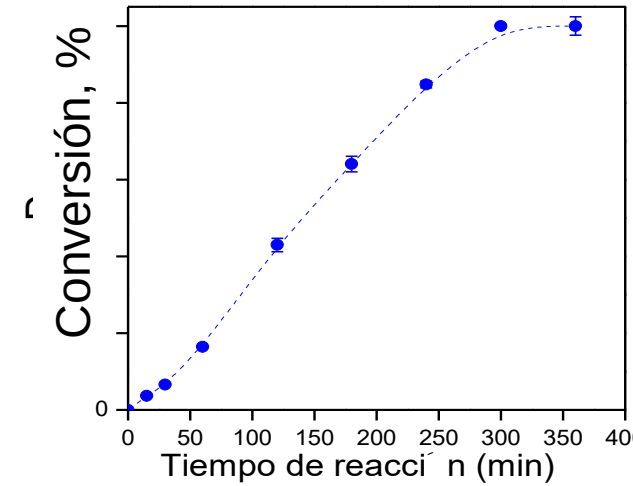
0.5RhCo°@SiO₂



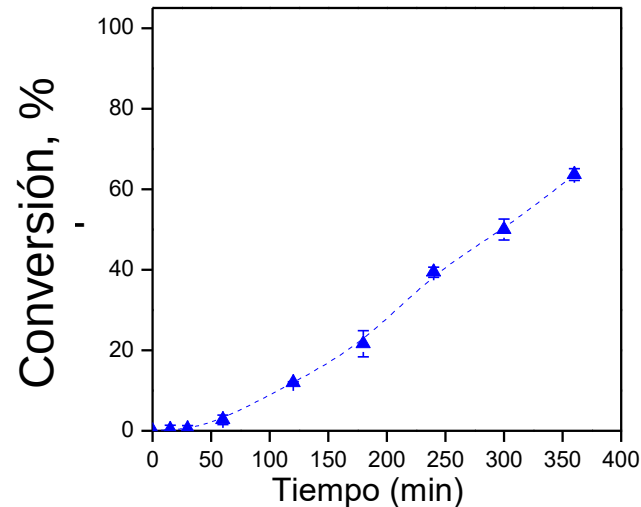
1.0RhCo°@SiO₂



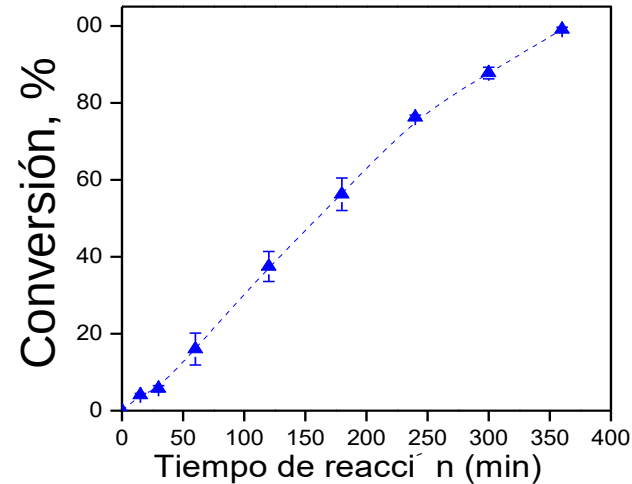
3.0RhCo°@SiO₂



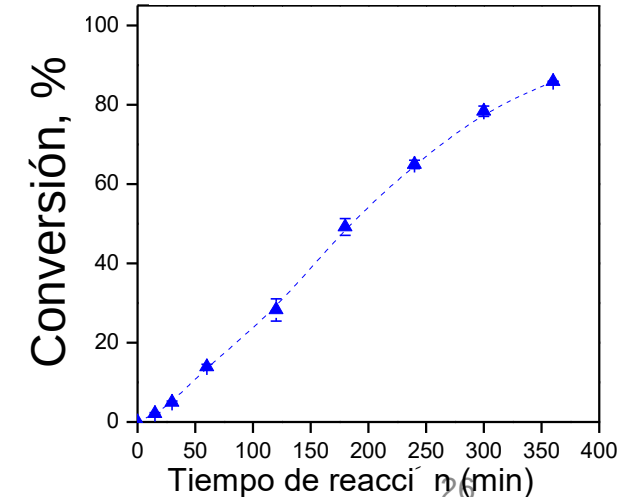
0.5PdCo°@SiO₂



1.0PdCo°@SiO₂



3.0PdCo°@SiO₂



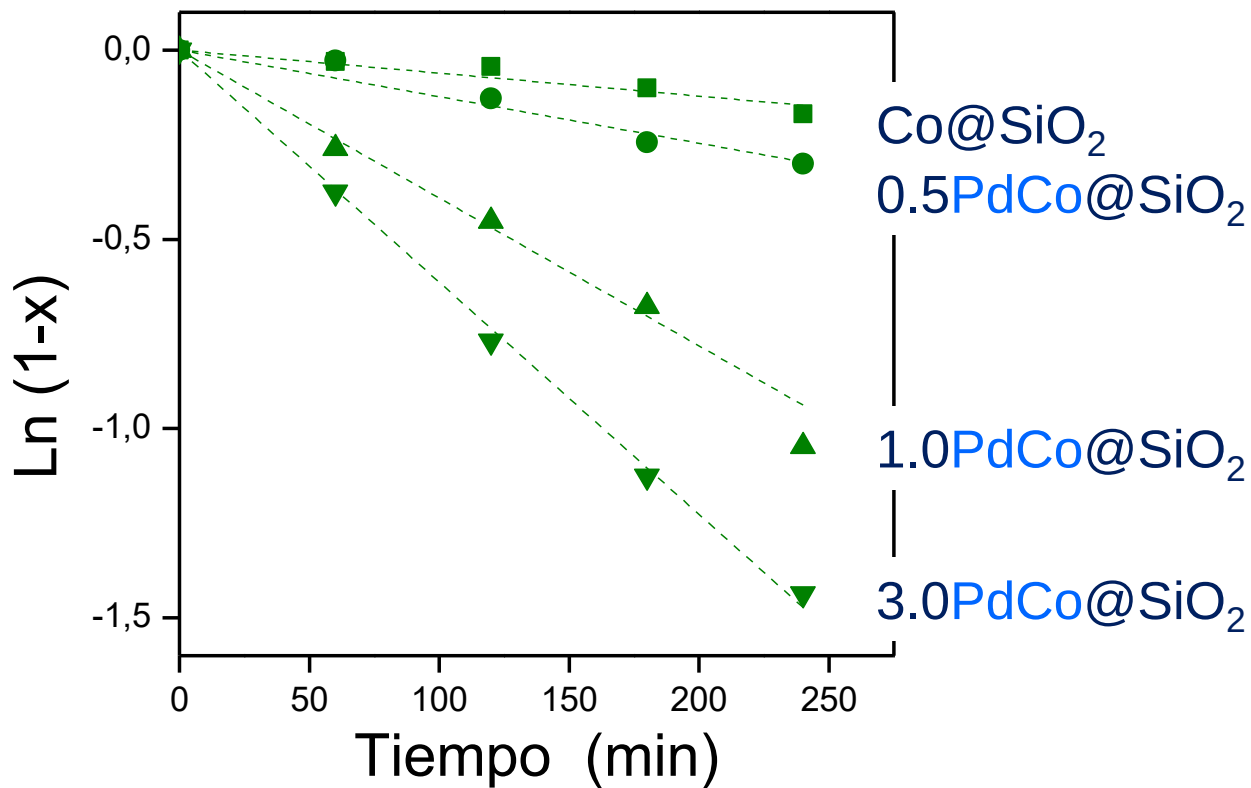
Ajuste a una cinética de primer orden

Un ajuste cinético lo muestra mejor!!

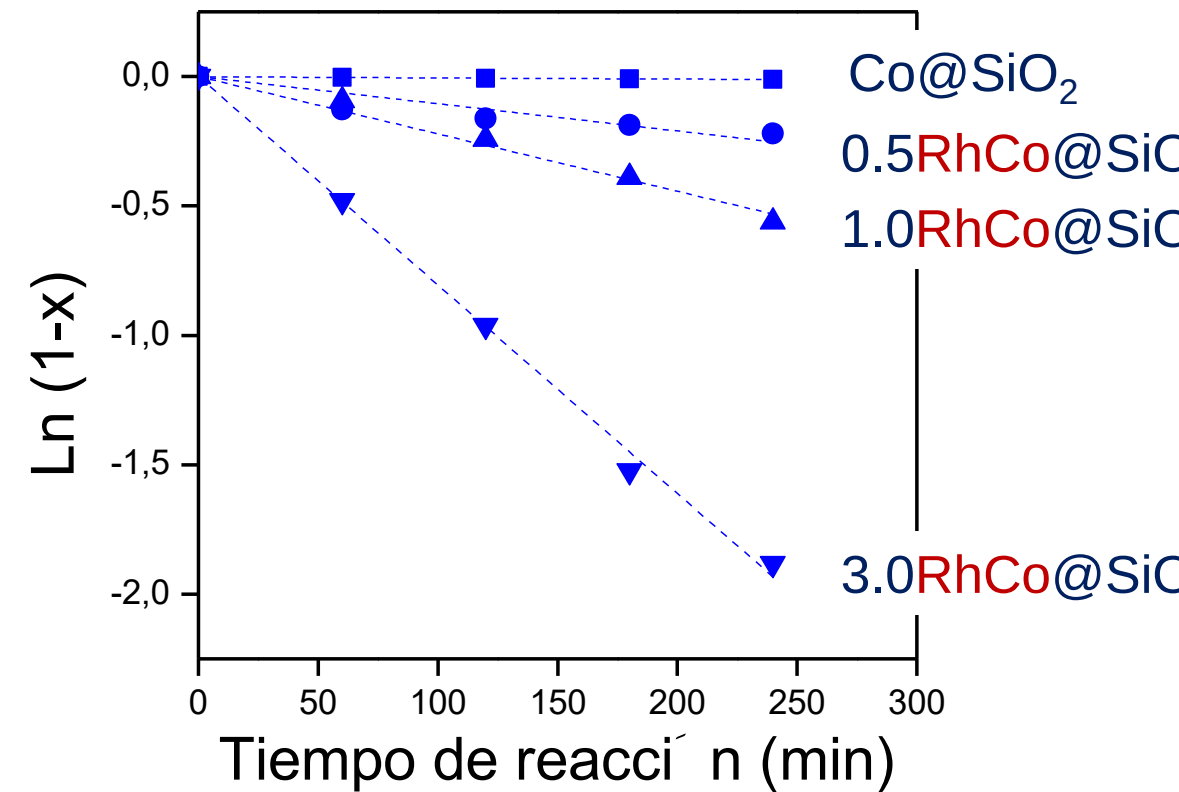
$$v = k [A]$$

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt \quad \ln[1 - x] = -k t$$

T reducción 400°C



T reducción 300°C



Resultados cinéticos

Tabla de datos de actividad catalítica

	Nanocatalizador	Conversión (%)	k' ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	v_o , ($\text{mmolL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	TOF (h^{-1})
T reducción 300°C	Co°@SiO ₂ red 300°C	4	--	--	--
	0.5RhCo@SiO ₂ 300°C	31	0.027	1.52	34
	1.0RhCo@SiO ₂	98	0.073	4.40	50
	3.0RhCo@SiO ₂	100	0.287	19.5	112
T reducción 400°C	Co°@SiO ₂ red 400°C	36	0.020	0.94	17
	0.5PdCo@SiO ₂	64	0.041	2.34	36
	1.0PdCo@SiO ₂	86	0.130	7.82	75
	3.0PdCo@SiO ₂	99	0.204	13.9	97

El aumento en conversión, k y v_o , ¿Puede ser atribuido al efecto promotor en la reducibilidad del Co?

Correlación de los resultados cinéticos con la caracterización

Correlación actividad catalítica con resultados de caracterización

Nanocatalizador		Conversión (%)	k' ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	v_o ($\text{mmolL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	TOF (h^{-1})	Metal noble %	Co^0 % XPS
$\text{Co}^0 @ \text{SiO}_2 \text{red}$	300°C	4	--	--	--	--	--
0.5RhCo@SiO ₂		31	0.027	1.52	34	0,4	35
1.0RhCo@SiO ₂		98	0.073	4.40	50	1,6	51
3.0RhCo@SiO ₂		100	0.287	19.5	112	2,5	80
$\text{Co}^0 @ \text{SiO}_2 \text{red}$	400°C	36	0.020	0.94	17	--	43
0.5PdCo@SiO ₂		64	0.041	2.34	36	0,5	47
1.0PdCo@SiO ₂		86	0.130	7.82	75	0,8	57
3.0PdCo@SiO ₂		99	0.204	13.9	97	2,5	62

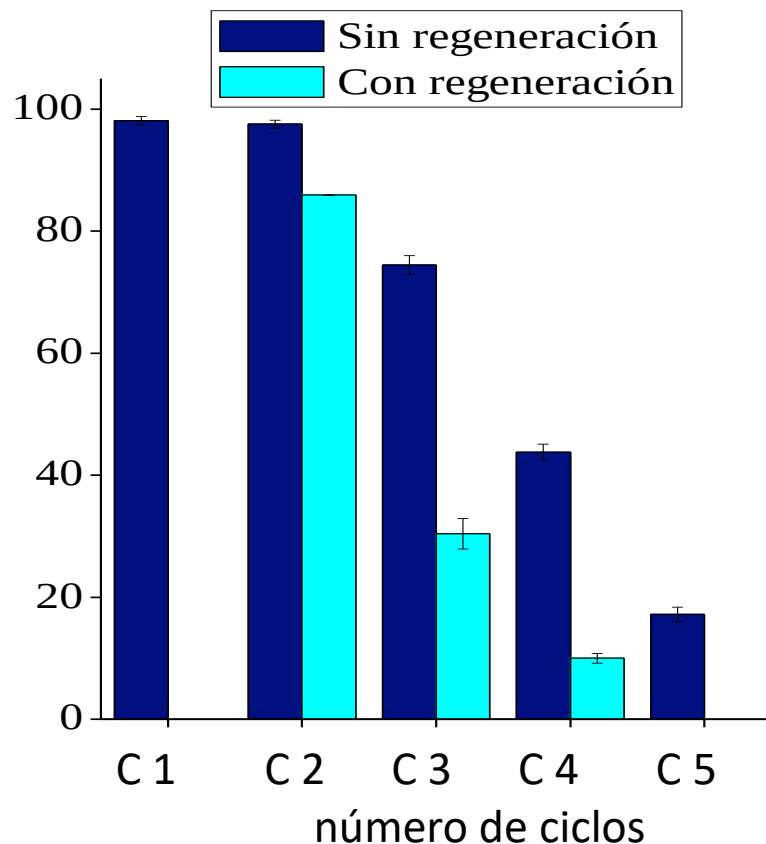
T red 300°C

T red 400°C

“TPR-H₂, DRX y XPS indican que Pd y Rh generan mayor **Co⁰ en superficie activo** para hidrogenar el grupo -NO₂”

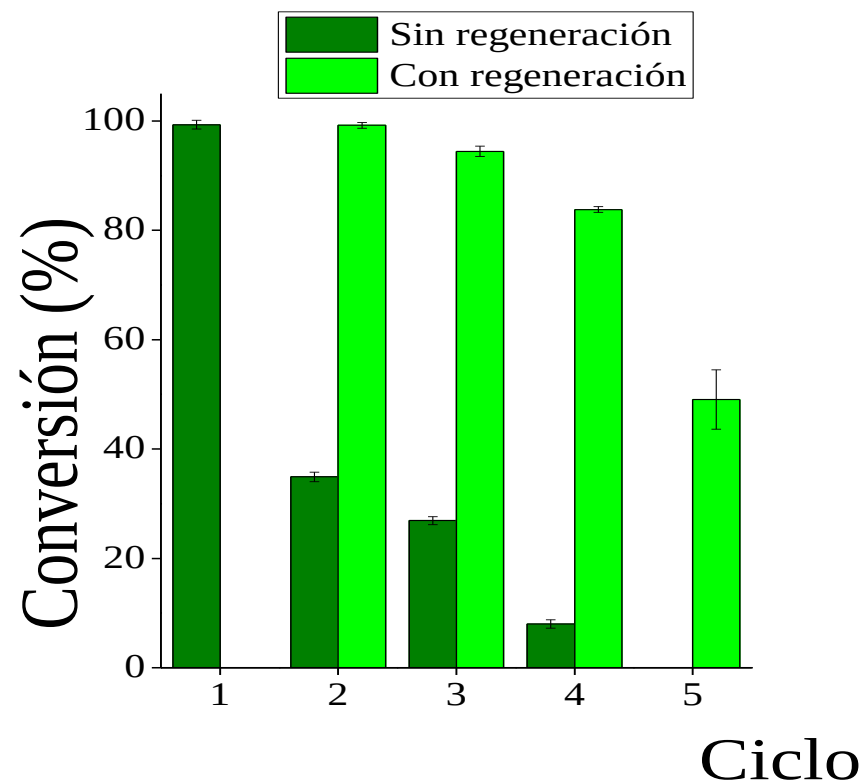
¿Como es la estabilidad??

1.0RhCo@SiO₂



- Pérdida actividad gradual
- Proceso regeneración no la recupera porque la caracterización indica que se destruye el shell

1.0PdCo@SiO₂



- Pérdida actividad notable
- Proceso de regeneración la recupera y se postula que durante la reacción se rehidrata el óxido de cobalto y luego de reducirlo recupera la actividad

- Para el catalizador monometálico de cobalto, la configuración *core@shell* mejora el comportamiento catalítico para la reacción de hidrogenación de NFM en comparación a un catalizador soportado e Co/SiO₂.
- Para los catalizadores bimetálicos existe un efecto promotor estructural al aumentar la cantidad de Co⁰, demostrado por TPR, DRX, XPS y la actividad catalítica en la reacción de NFM

RhCo@SiO₂ 300°C

- Mayor actividad catalítica a una menor T reducción
- Mayor estabilidad operacional sin regeneración



Promotor estructural

PdCo@SiO₂ 400°C

- Mayor estabilidad operacional en ciclos consecutivos redox



Promotor electrónico

Actividad

Su estado más estable es oxidado!



Mejorar la actividad de un metal de transición?

- Conseguir una reducción parcial del metal de transición



Selectividad

Su estado más estable es reducido!



Mejorar la selectividad de un metal noble?

- Modificar el entorno electrónico del metal reducido





Su estado más estable es reducido! Pd^0

Rh^0

Pt^0

Mejorar la selectividad de un metal noble?

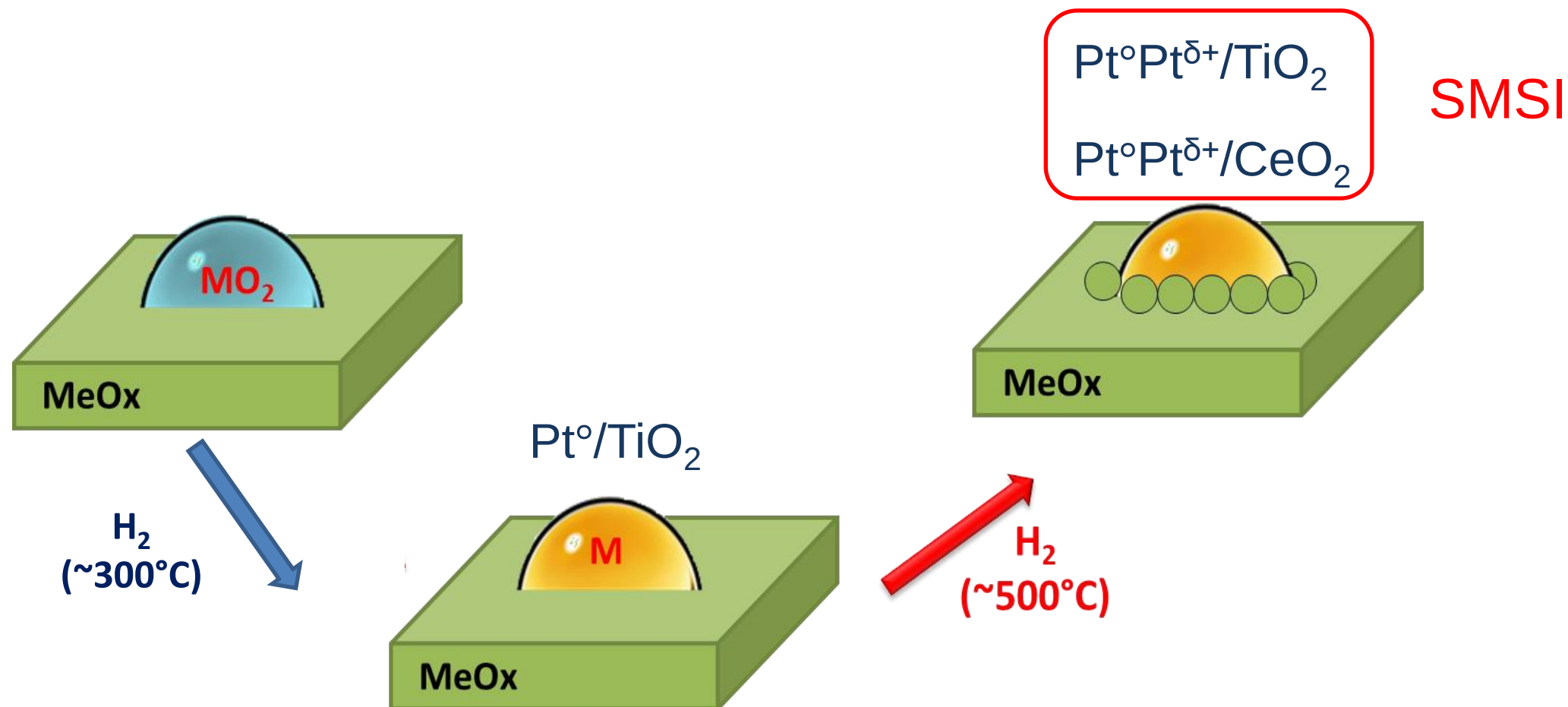
- Modificar el entorno electrónico del metal reducido

$\text{Pd}^0 - \text{Pd}^{\delta+}$

$\text{Rh}^0 - \text{Rh}^{\delta+}$

Efecto SMSI (Strong Metal Support Interaction)

En presencia de un óxido reducible (TiO_2 , CeO_2) una partícula metálica de un metal noble (Pt^0) sometida a alta temperatura de reducción (500°C), puede cubrirse con especies del óxido reducible formando una especie parcialmente oxidada.

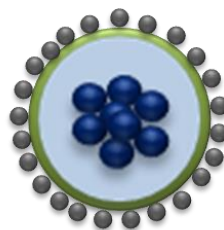




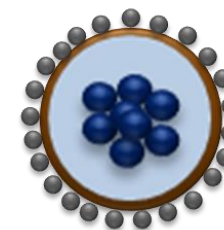
Dr. Cristian Campos



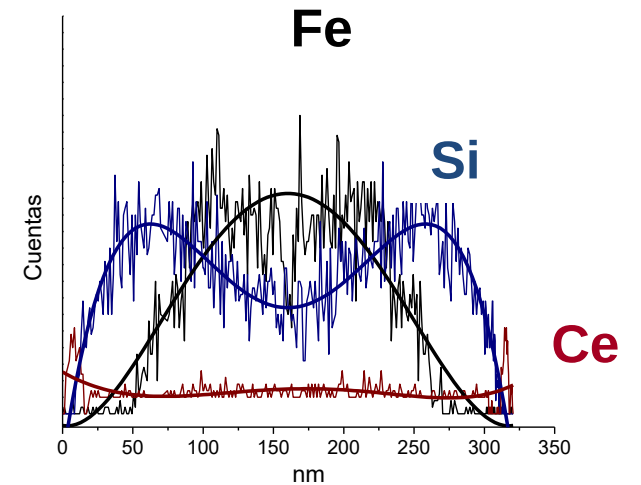
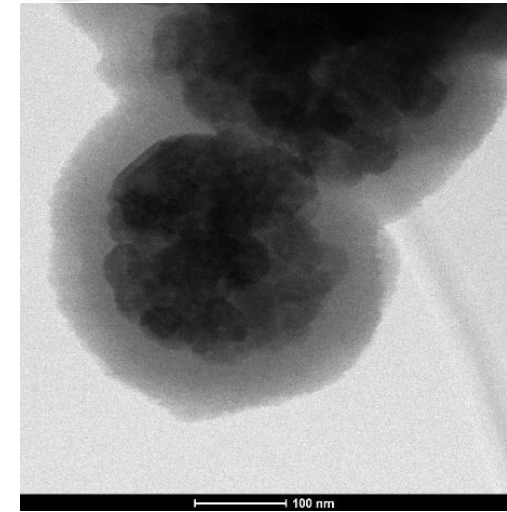
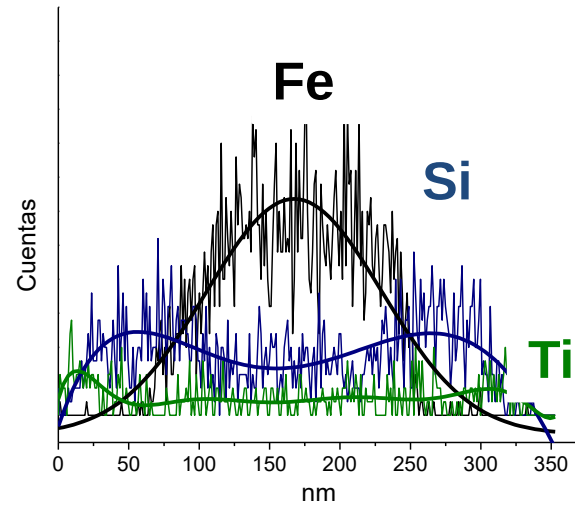
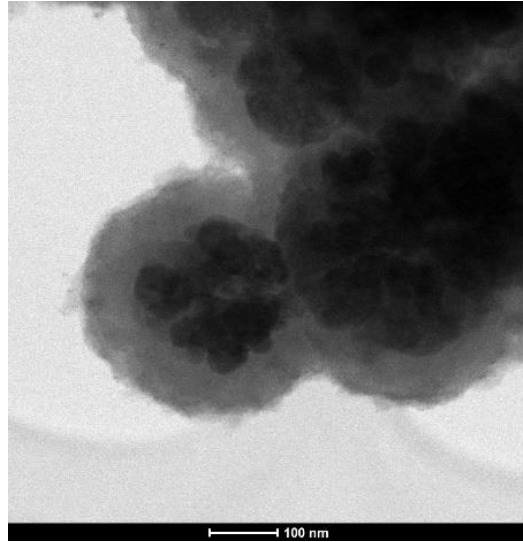
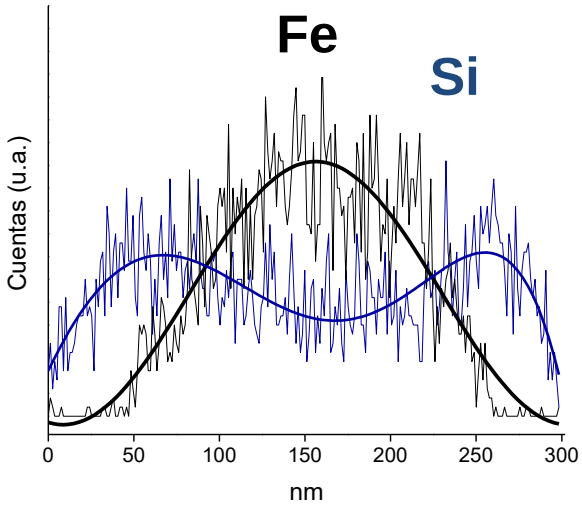
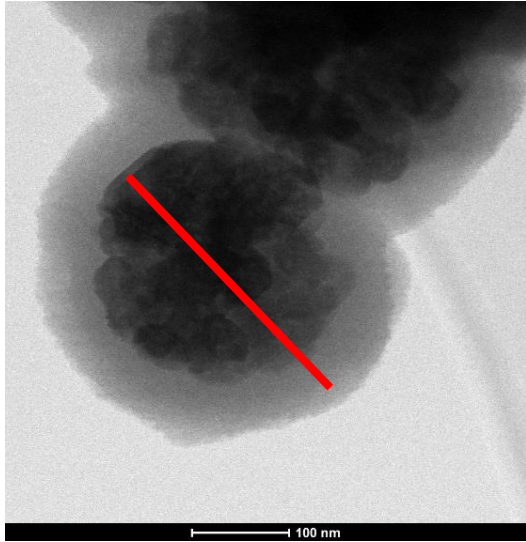
Dr. Robinson Dinamarca

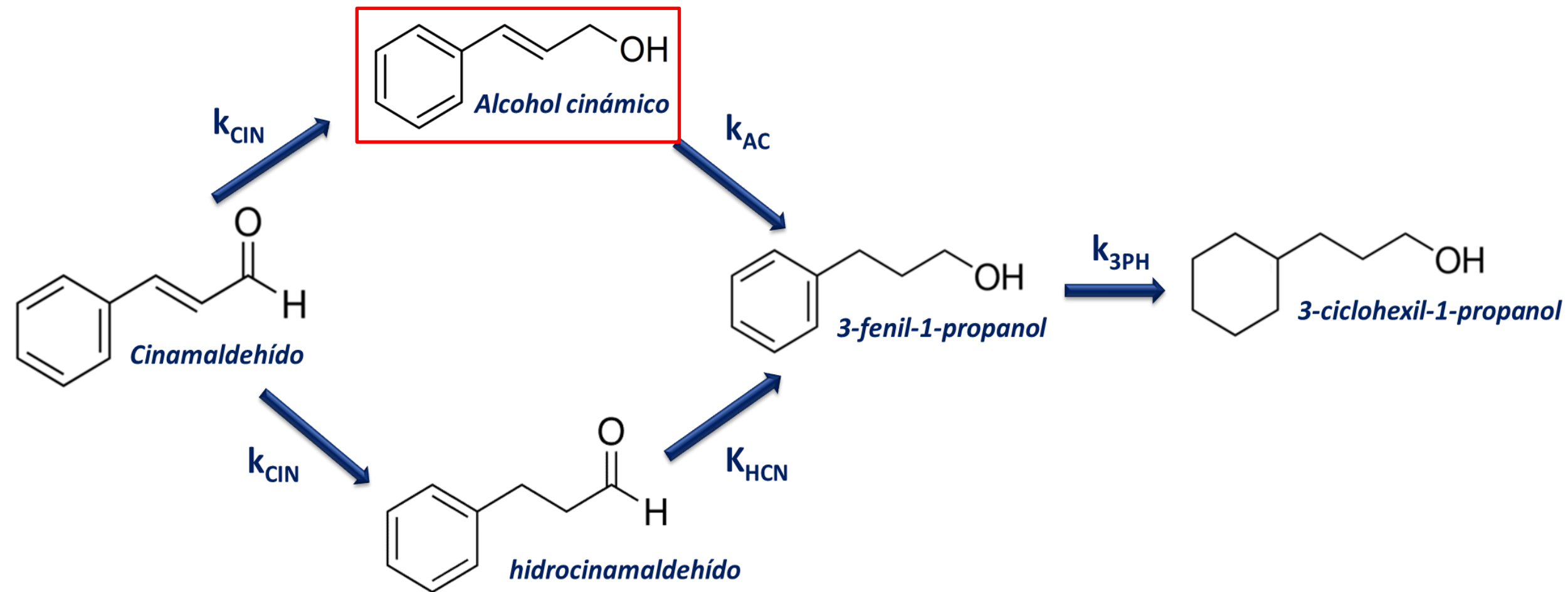


SMSI



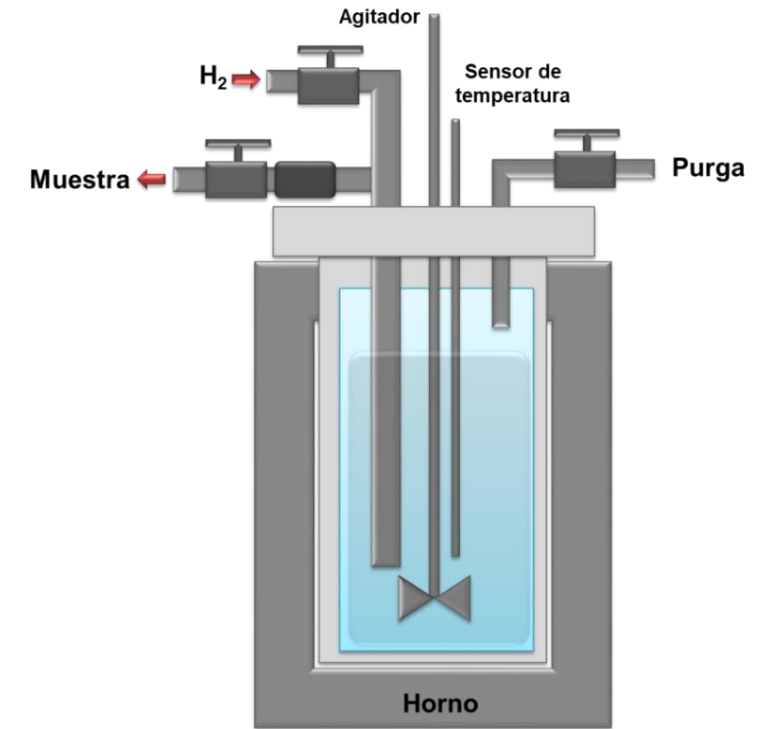
SMSI







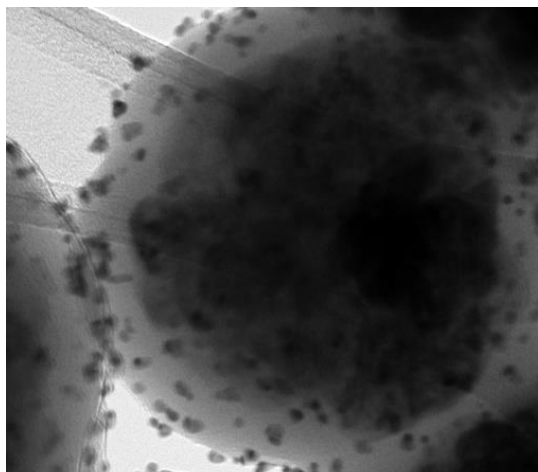
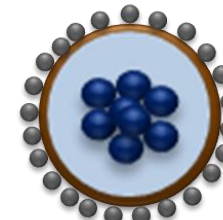
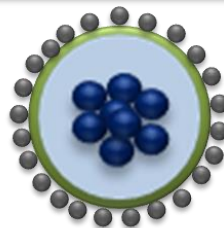
GC Clarus® 680 detector FID



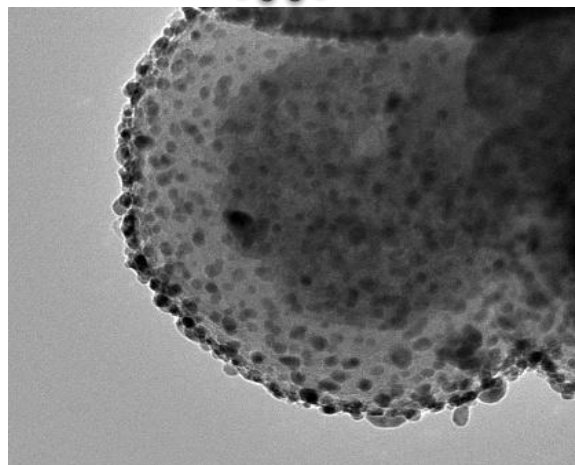
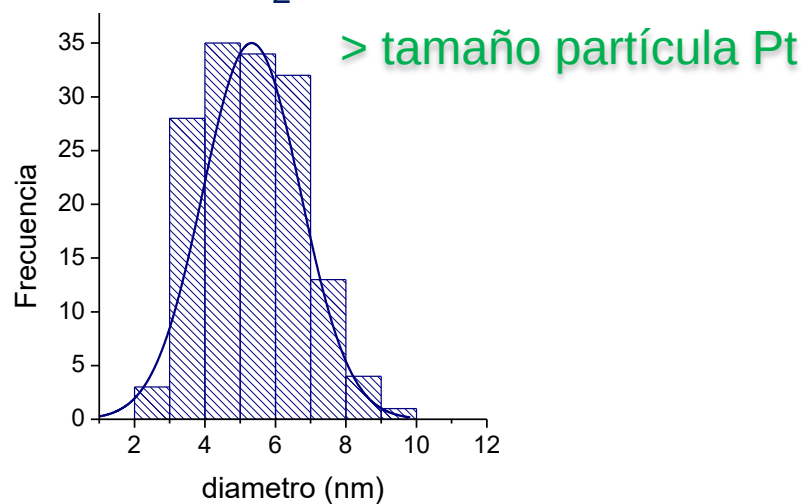
$$X_{CIN}(\%) = \frac{[CIN]_i - [CIN]_t}{[CIN]_i} * 100$$

$$R_{producto}(\%) = \frac{[producto]_t}{[CIN]_i - [CIN]_t} * 100$$

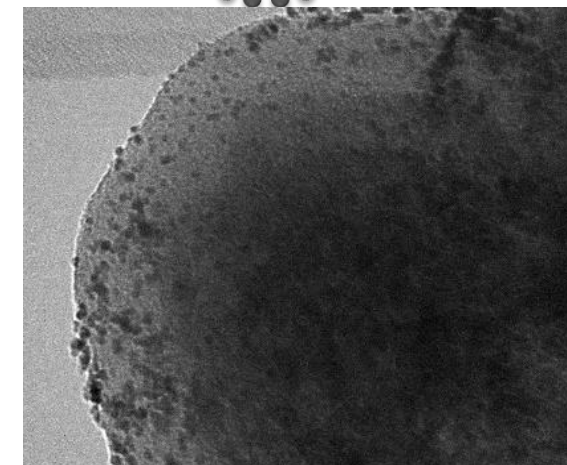
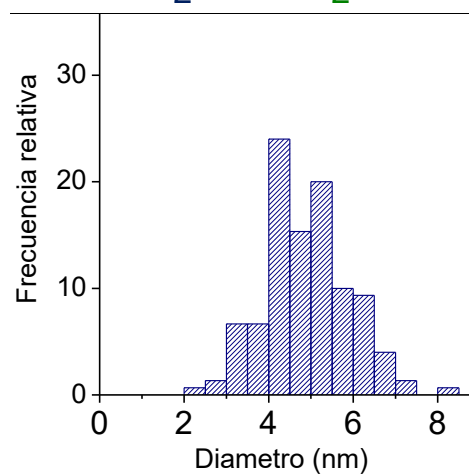
Que los diferencia?



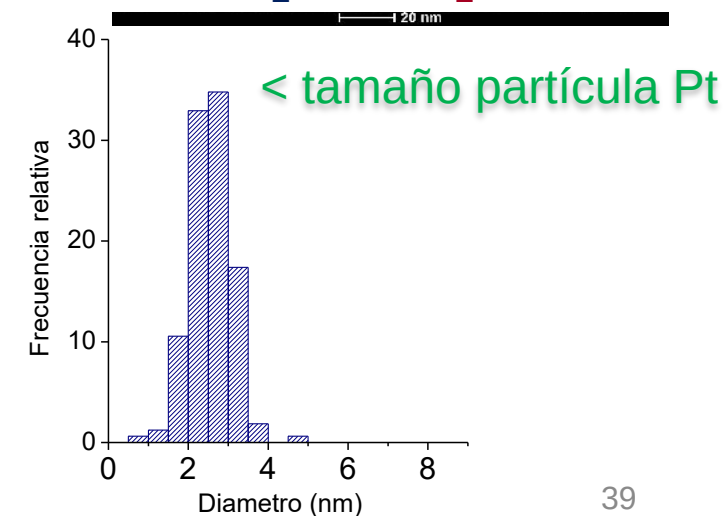
@SiO₂-Pt



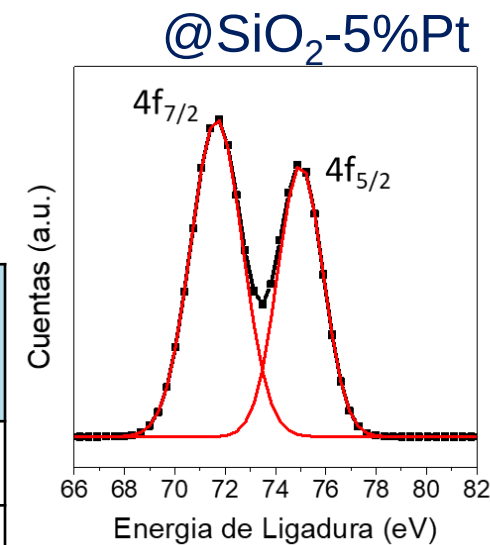
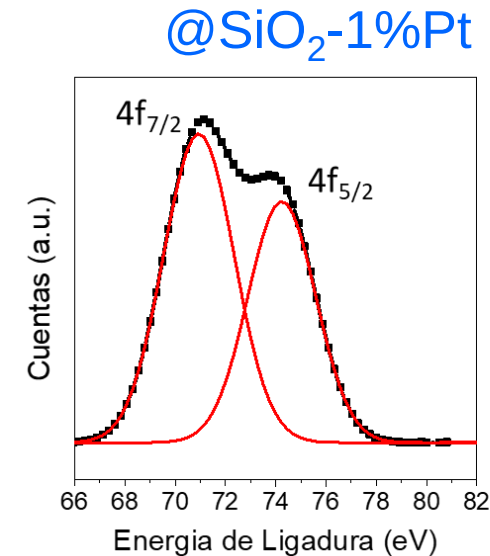
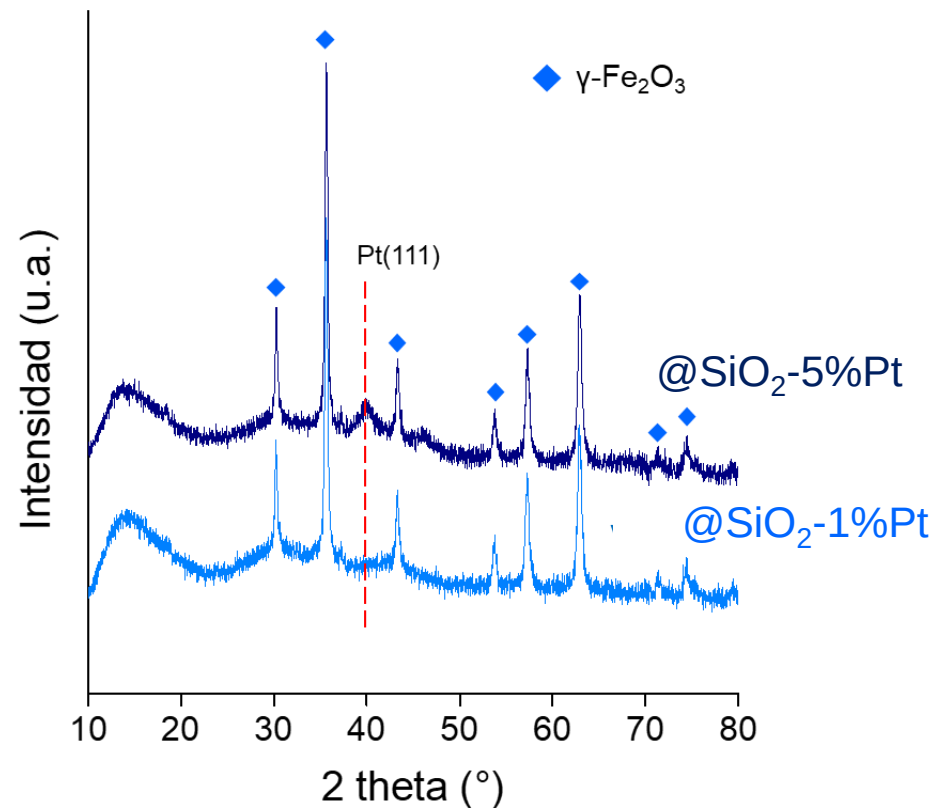
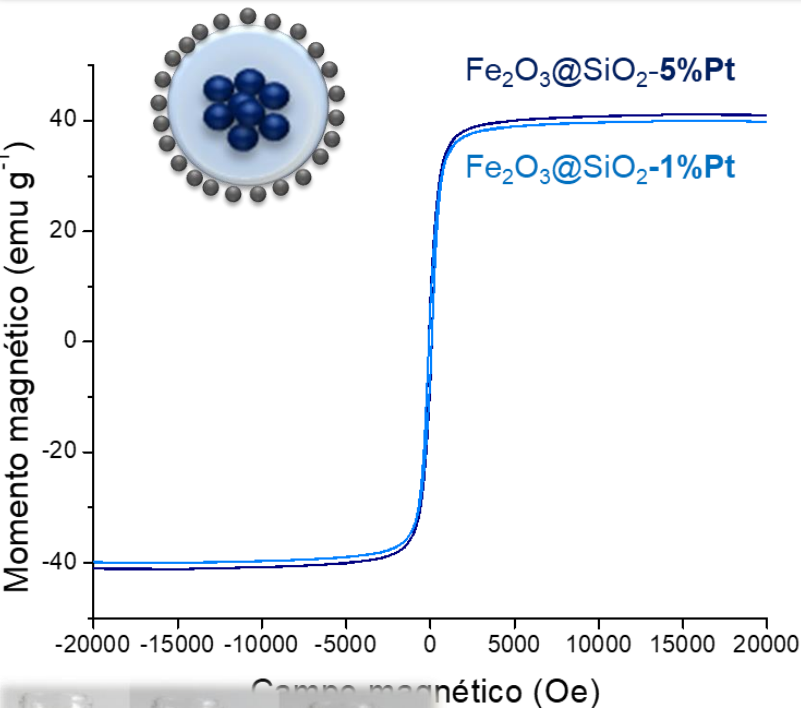
@SiO₂@TiO₂-Pt



@SiO₂@CeO₂-Pt



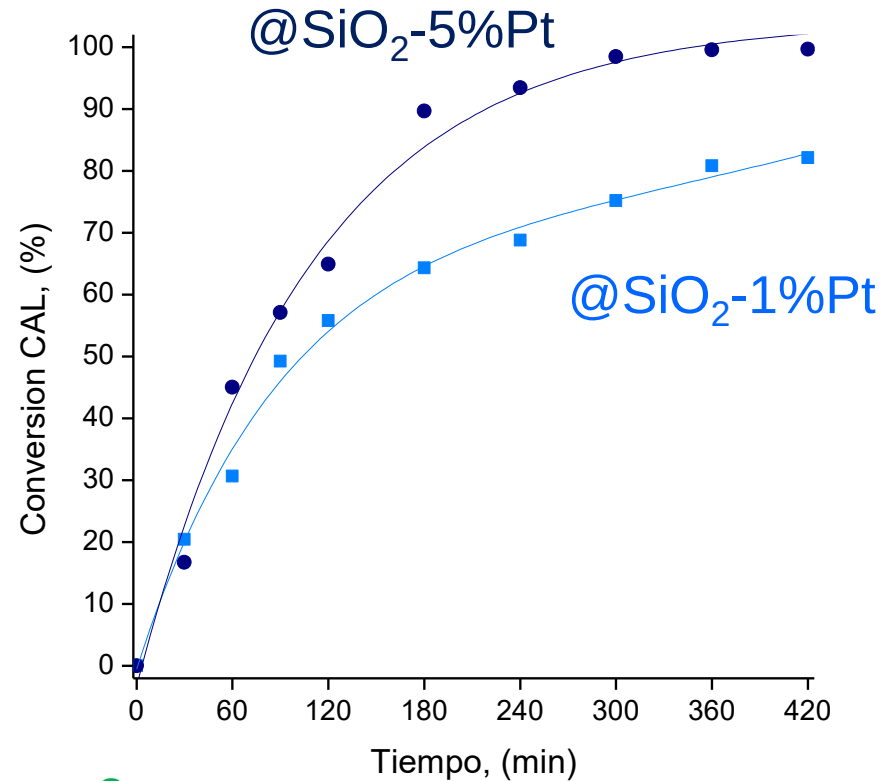
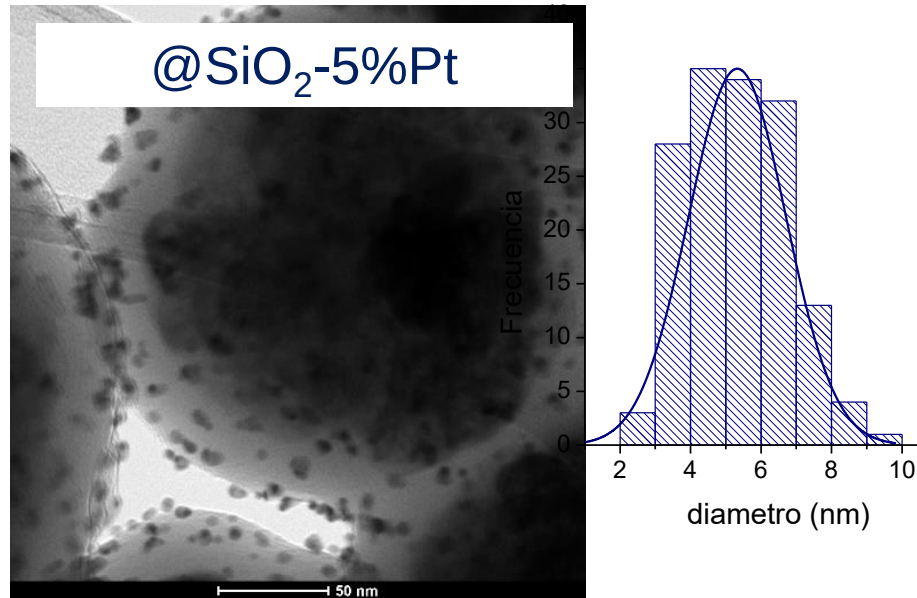
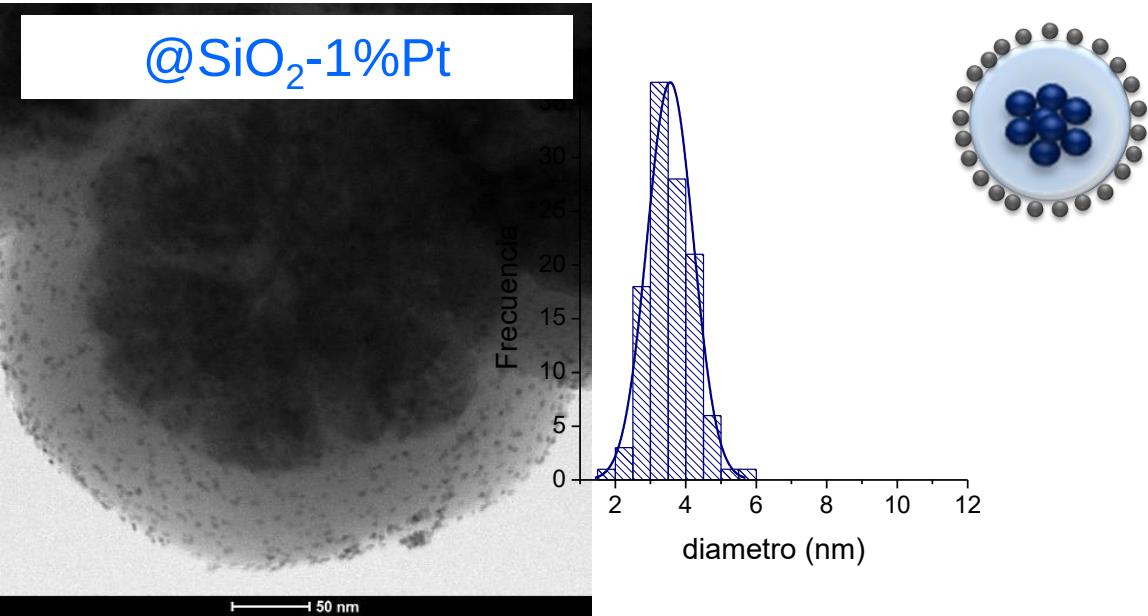
Efecto del contenido de Pt (1% y 5%)



	ICP Pt (%)	ICP Fe(%)	Pt ⁰	Pt ^{δ+}	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
@SiO ₂ -1%Pt	0.9 (1.0)	58	71.0 (100%)	--	10
@SiO ₂ -5%Pt	4.9 (5.0)	56	71.4 (100%)	--	9

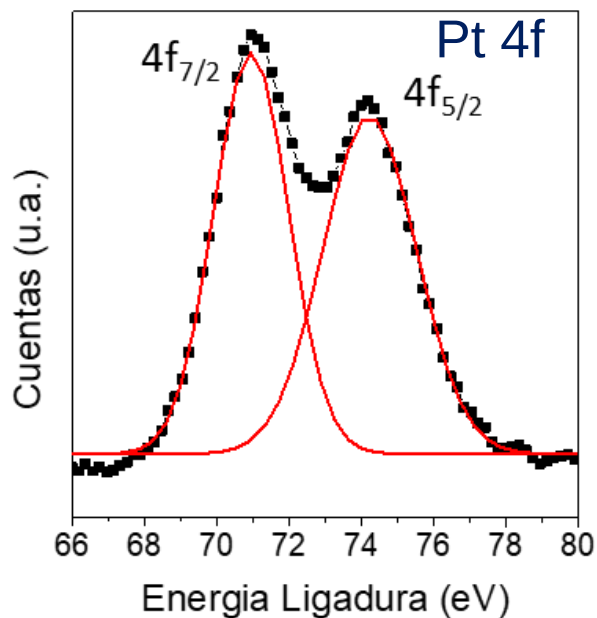
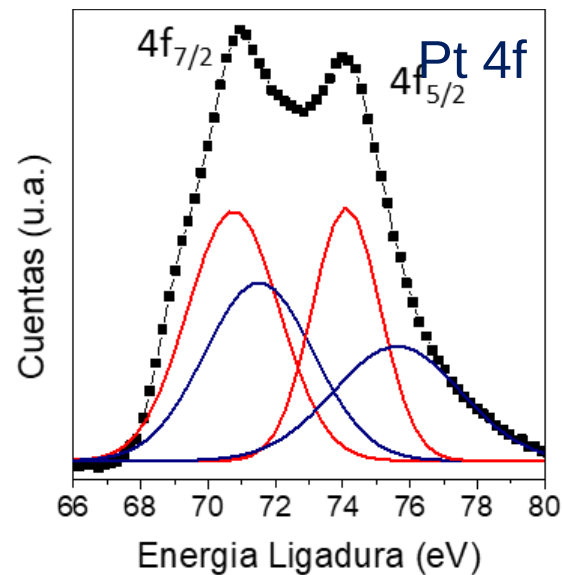
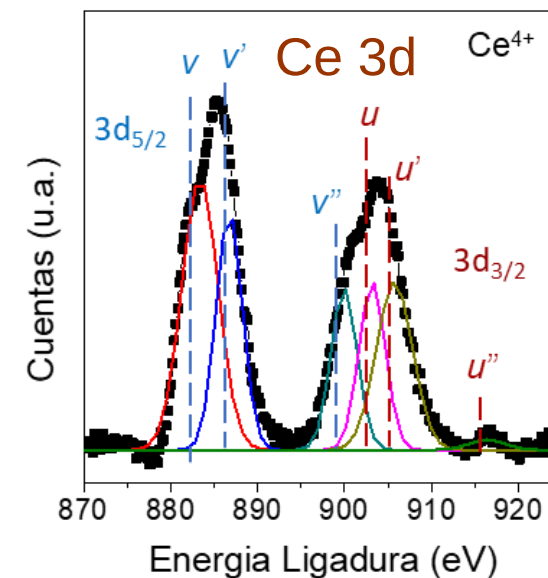
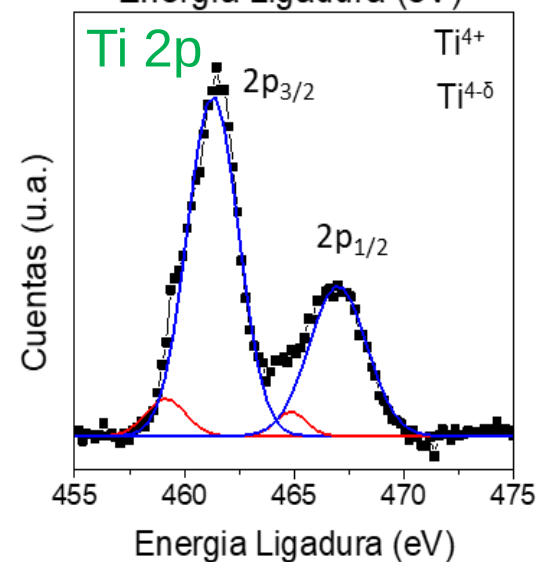
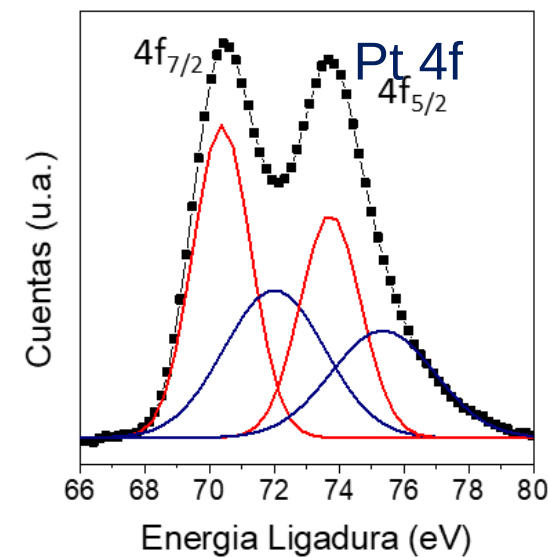


Efecto del contenido de Pt (1% y 5%)

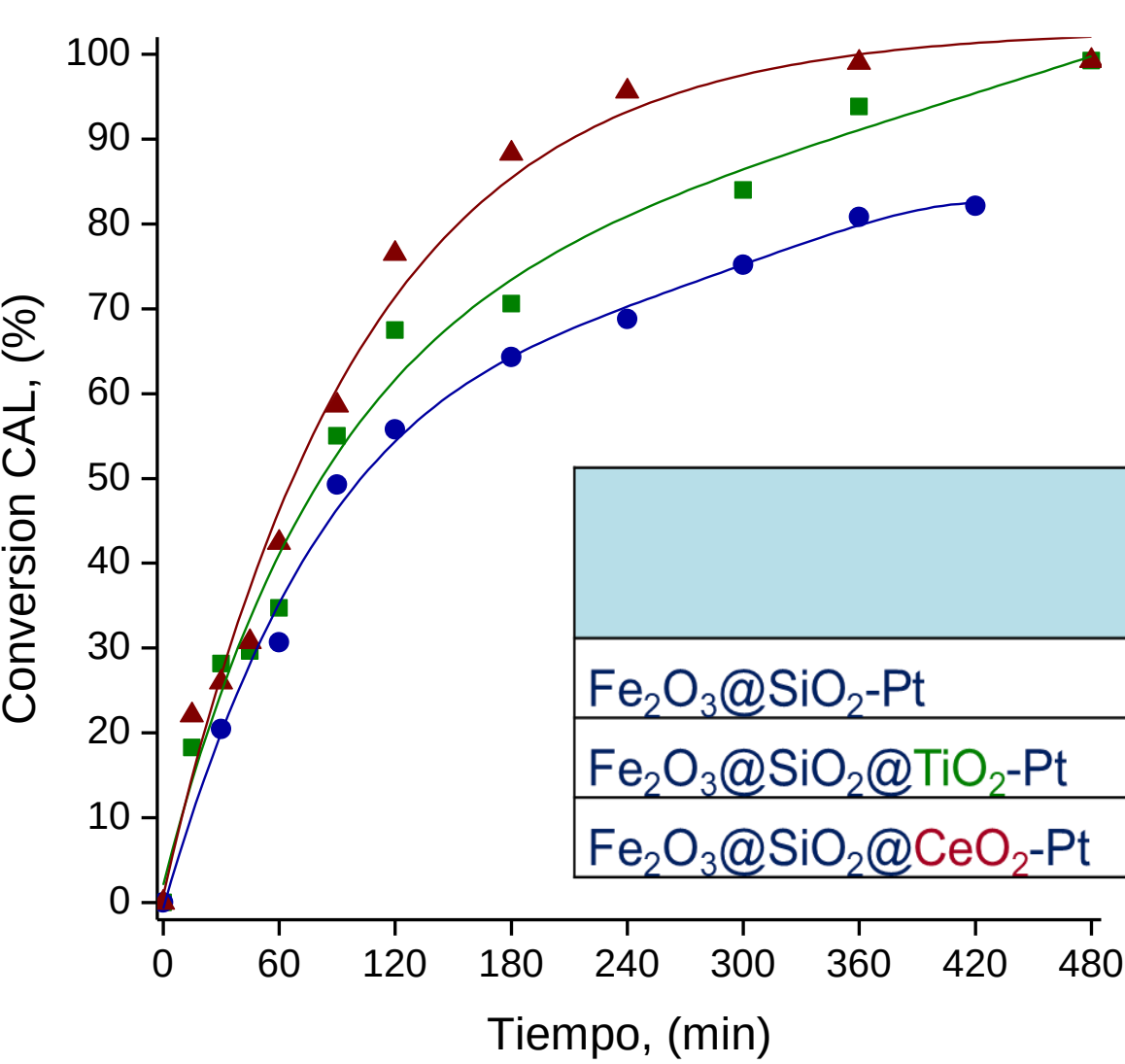


Que contenido de Pt usar?

	X (%)	k (min ⁻¹ g _{Pt(sup)} ⁻¹)	S (%)		
			HCAL	COL	HCOL
@SiO ₂ -1%Pt	82	49	17	51	32
@SiO ₂ -5%Pt	100	47	4.4	90	5.6

@SiO₂-Pt@SiO₂@TiO₂-Pt@SiO₂@CeO₂-Pt

	Pt 4f _{7/2}	
	Pt ⁰	Pt ^{δ+}
@SiO ₂ -Pt	71.4 (100%)	--
@SiO ₂ @TiO ₂ -Pt	70.8 (63%)	71.6 (37%)
@SiO ₂ @CeO ₂ -Pt	70.4 (55%)	72.0 (45%)



@SiO₂@CeO₂-Pt

@SiO₂@TiO₂-Pt

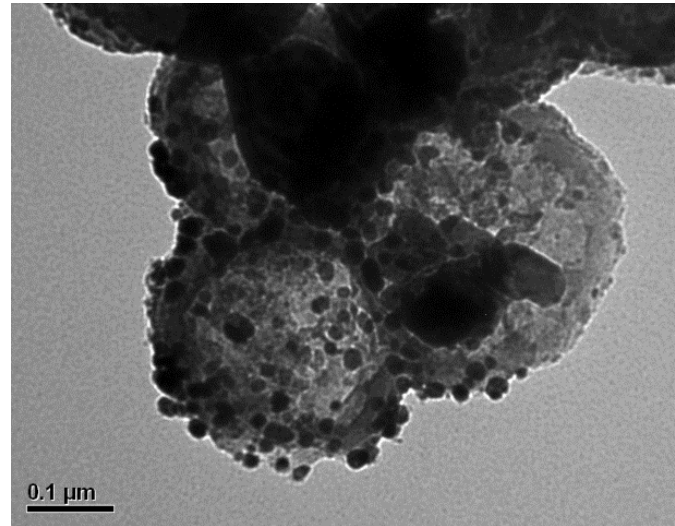
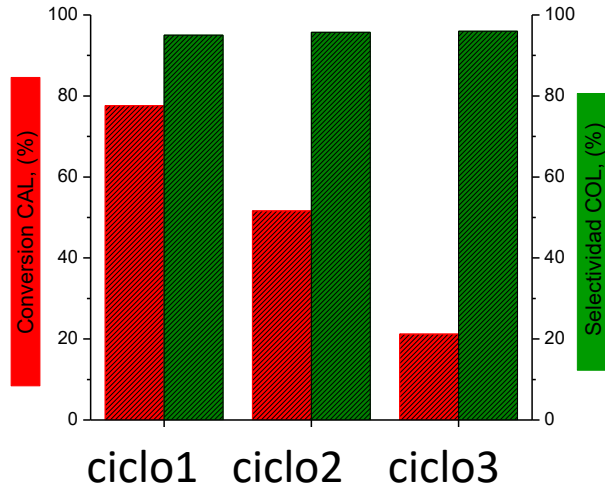
@SiO₂-Pt

X total 10%

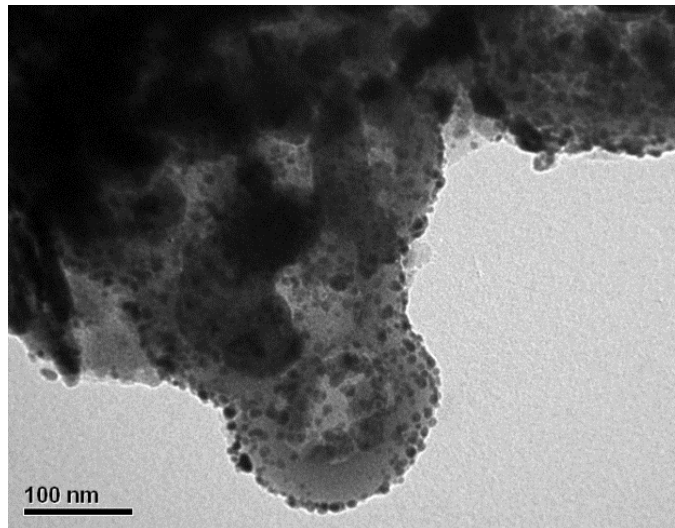
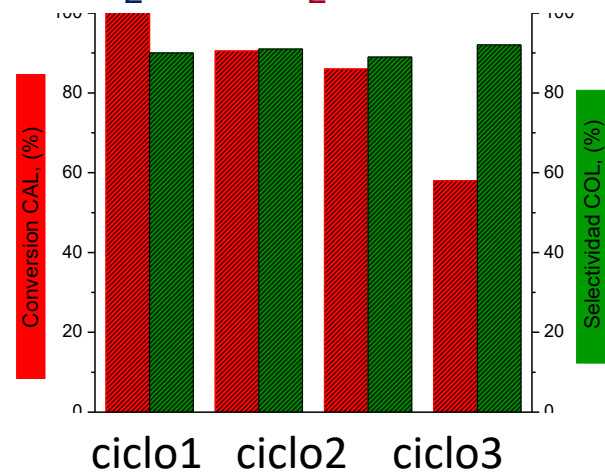
	X (%)	k (min ⁻¹ g _{Pt(sup)} ⁻¹)	S (%)		
			HCAL	COL	HCOL
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -Pt	78	47	17	51	32
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @TiO ₂ -Pt	100	10	3	95	2
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @CeO ₂ -Pt	100	34	4	90	6

La presencia de Pt parcialmente oxidado mejora notablemente la selectividad hacia el alcohol cinámico

@SiO₂@TiO₂-Pt



@SiO₂@CeO₂-Pt



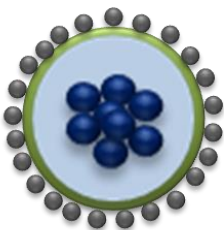
Los ciclos destruyen el core@shell!!

¿Cómo mejorar la estabilidad?

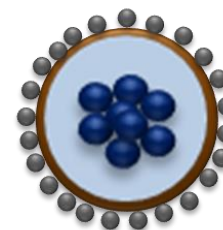
@SiO₂-Pt



@SiO₂@TiO₂-Pt

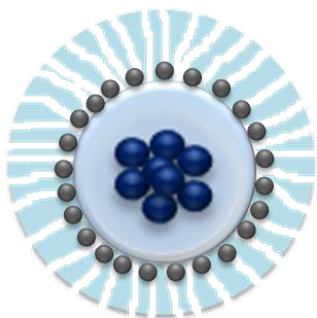


@SiO₂@CeO₂-Pt

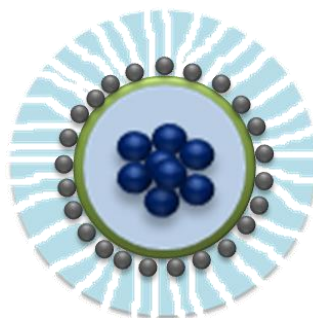


Recubrirlos con una capa de SiO₂!!!!

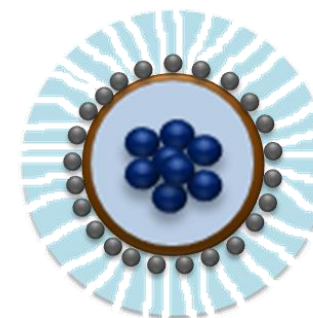
@SiO₂-Pt @SiO₂



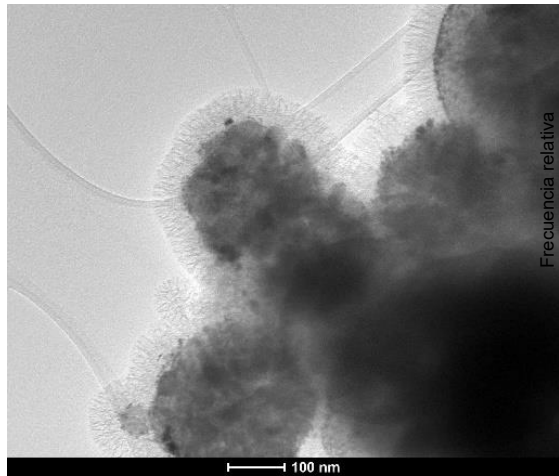
@SiO₂@TiO₂-Pt @SiO₂



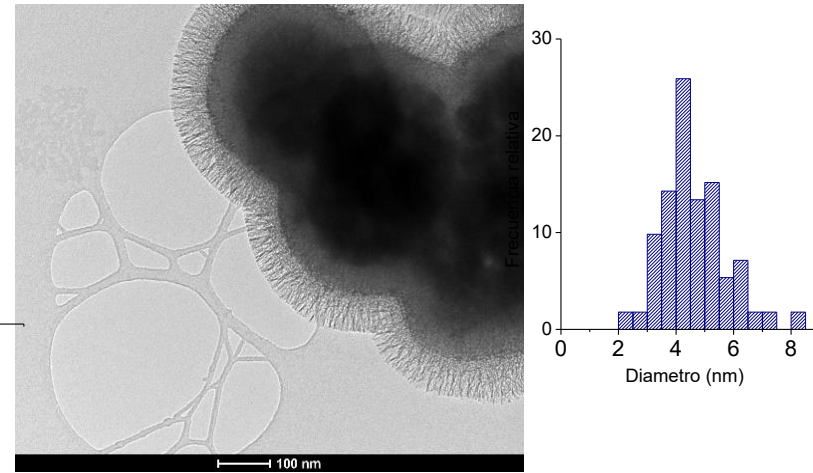
@SiO₂@CeO₂-Pt @SiO₂



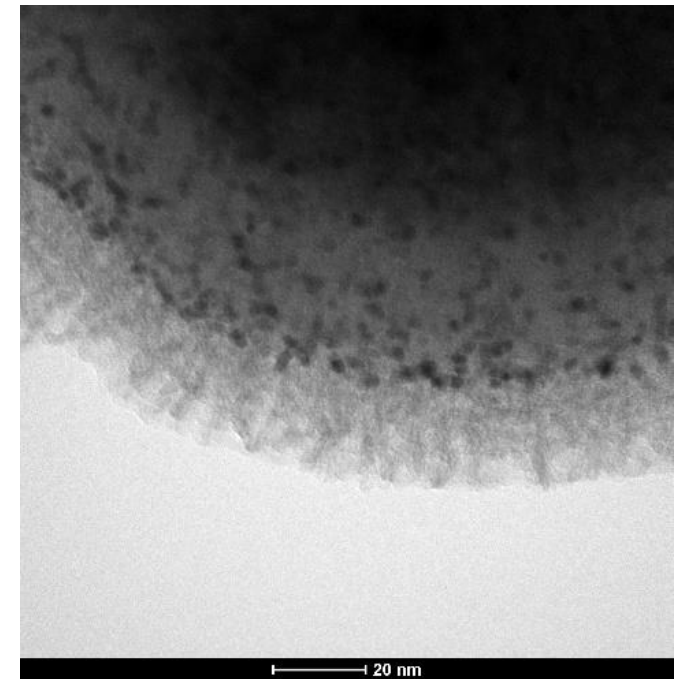
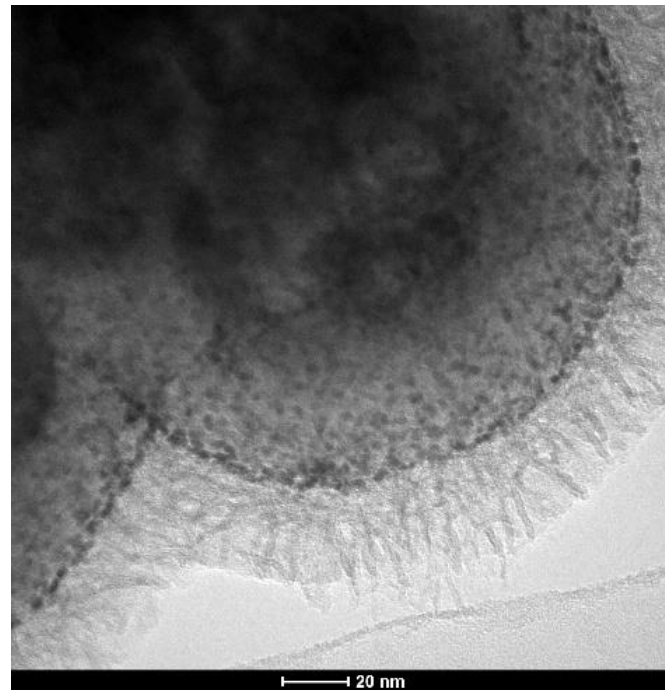
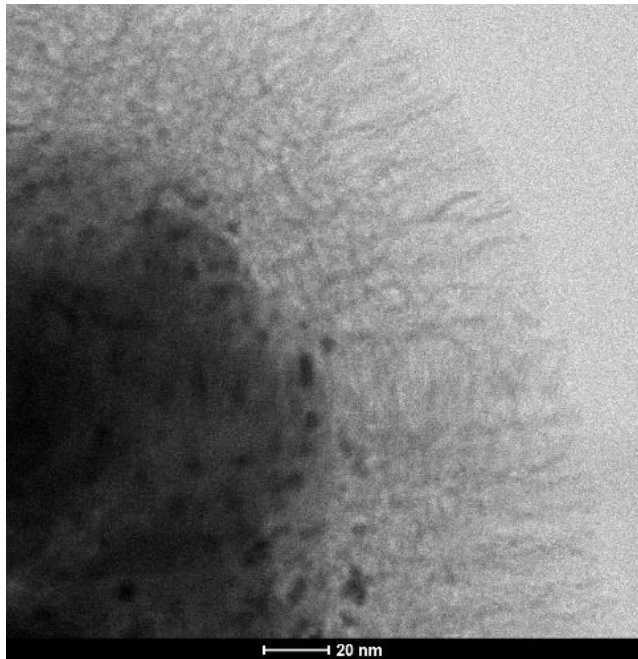
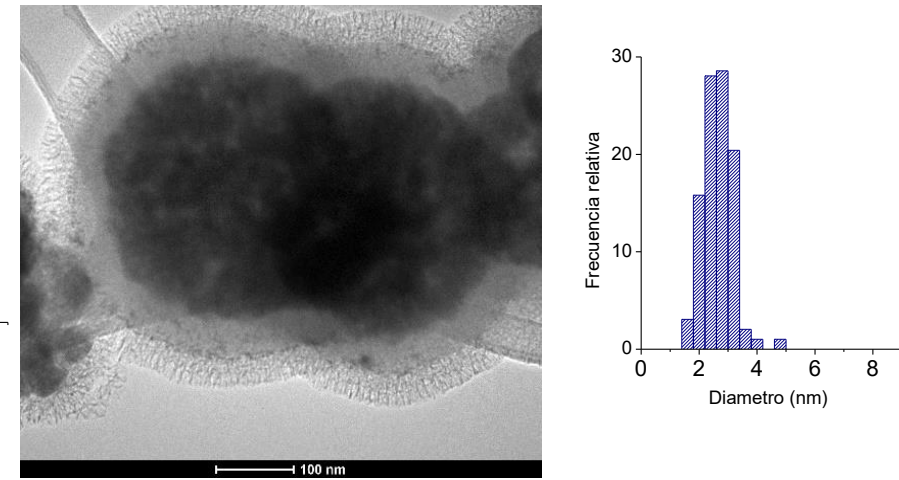
@SiO₂-Pt@SiO₂

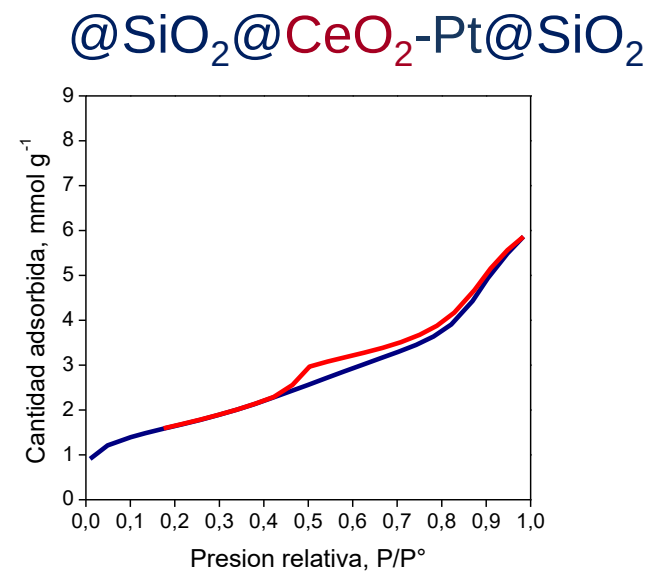
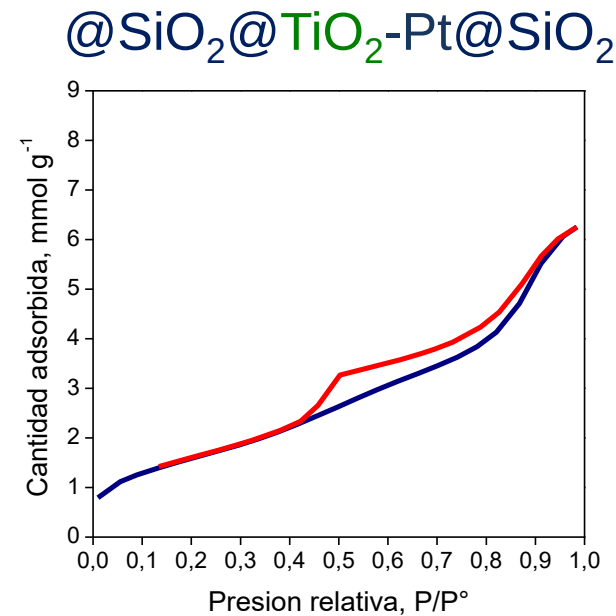
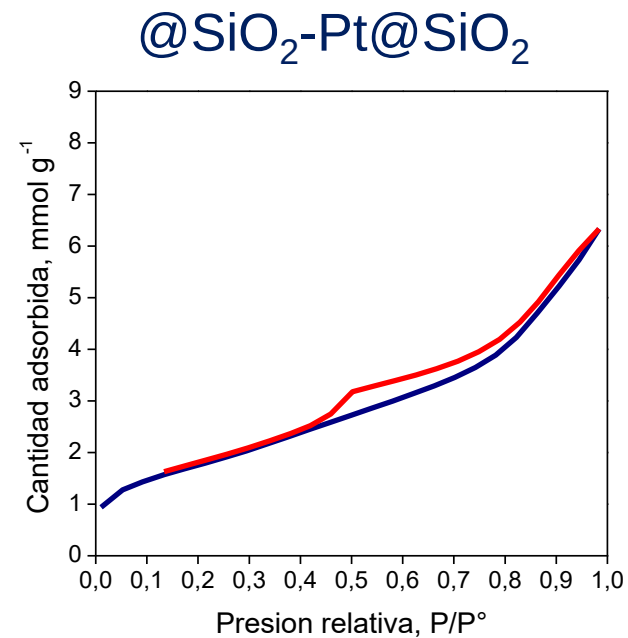


@SiO₂@TiO₂-Pt@SiO₂



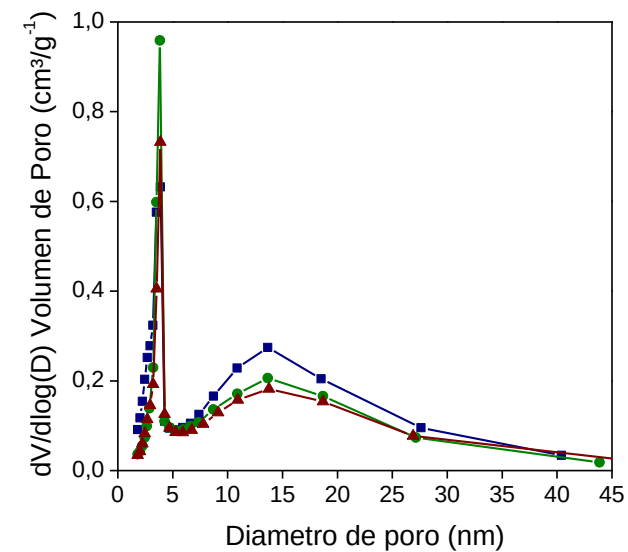
@SiO₂@CeO₂-Pt@SiO₂





Y se transforman en materiales porosos!!!!

Sistema	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	ICP	
		%Pt	%Fe
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -Pt@SiO ₂	141	1.0	53
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @TiO ₂ -Pt@SiO ₂	134	0.9	53
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @CeO ₂ -Pt@SiO ₂	132	0.9	54

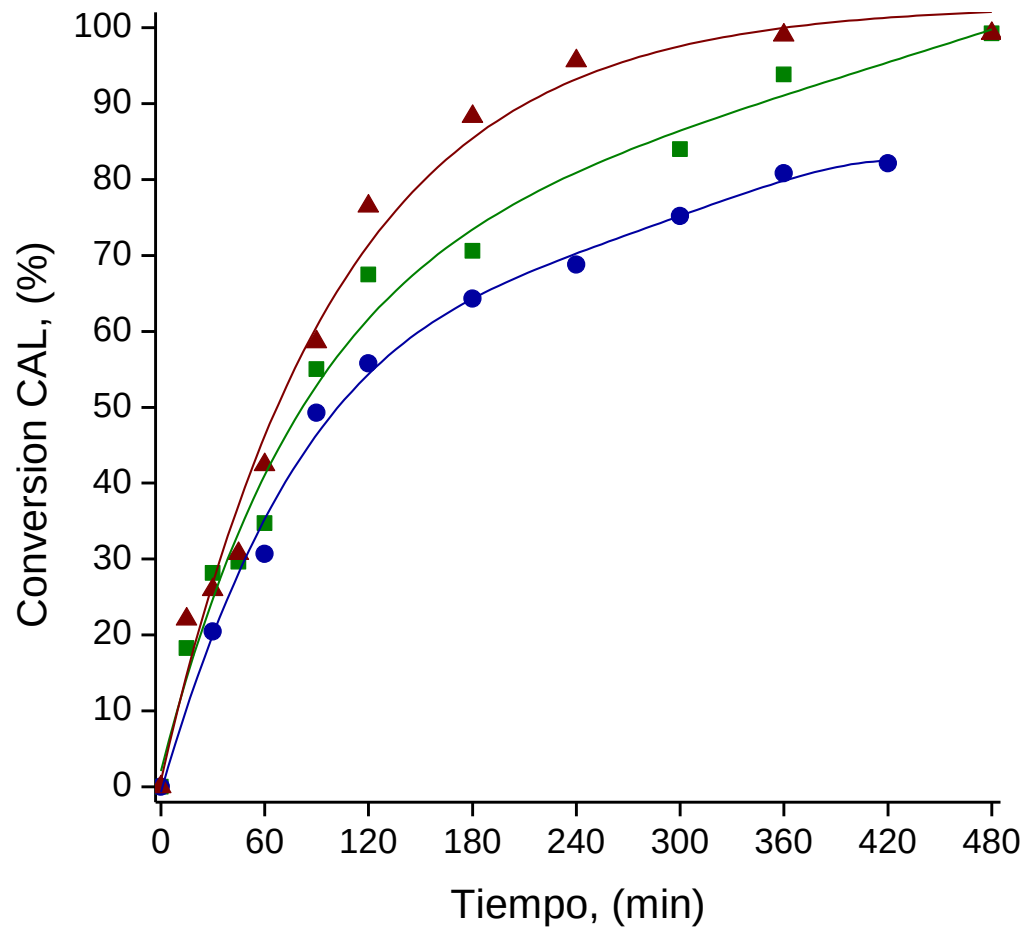
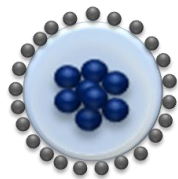


¿Cual sistema es más activo?

@SiO₂@CeO₂-Pt

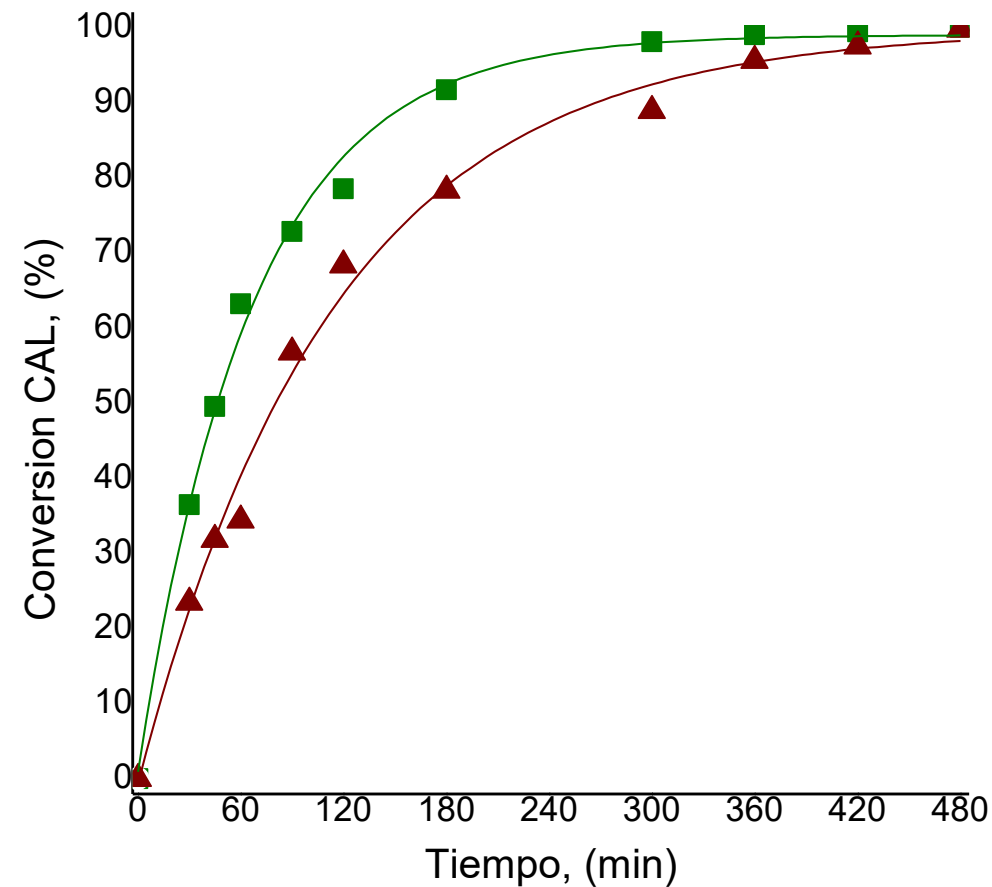
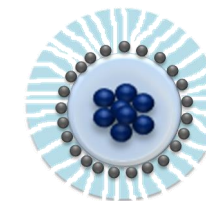
@SiO₂@TiO₂-Pt

@SiO₂-Pt



@TiO₂-Pt@SiO₂

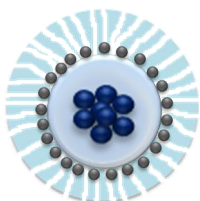
@CeO₂-Pt@SiO₂



X total 10%



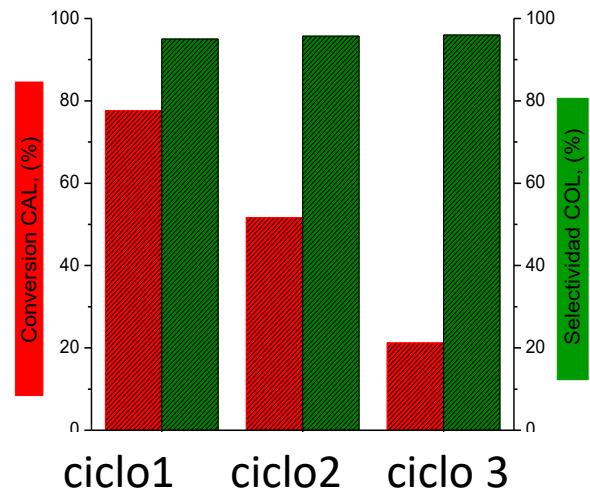
	X (%)	k (min ⁻¹ g _{Pt(sup)} ⁻¹)	S (%)		
			HCAL	COL	HCOL
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -Pt	78	47	17	51	32
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @TiO ₂ -Pt	100	10	3	95	2
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @CeO ₂ -Pt	100	34	4	90	6



	X (%)	k min ⁻¹ g _{Pt} ⁻¹	k min ⁻¹ g _{Pt(poro)} ⁻¹	S (%)		
				HCA L	COL	HCOL
@SiO ₂ -Pt@SiO ₂	100	21.2	16.4	5.0	86	9.0
@SiO ₂ @TiO ₂ -Pt@SiO ₂	100	30.1	25.3	16	75	9.0
@SiO ₂ @CeO ₂ -Pt@SiO ₂	100	25.1	-	13	67	20

¿Cual sistema es más estable?

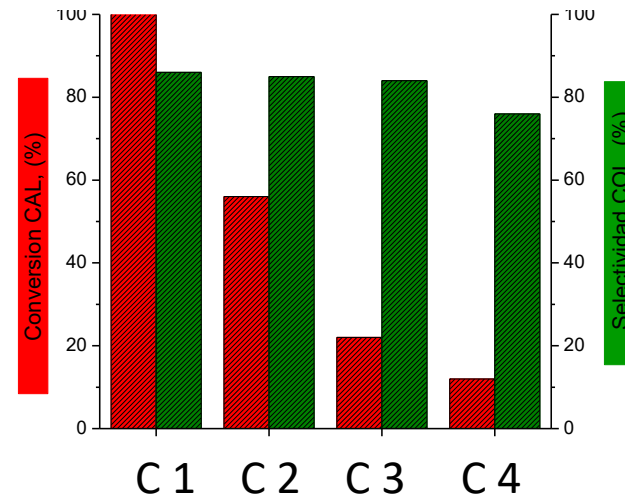
@SiO₂@TiO₂-1%Pt



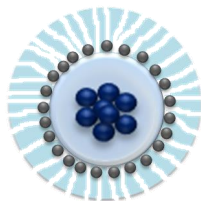
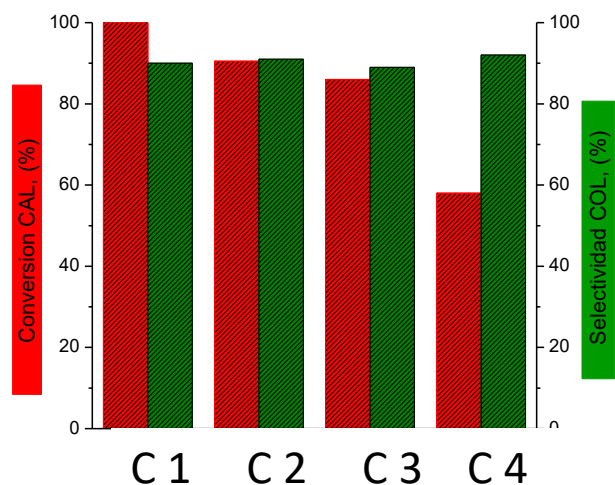
Conversión

Selectividad COL

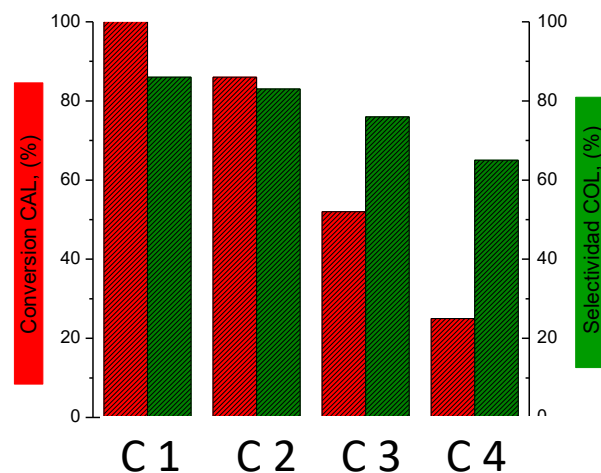
@SiO₂@CeO₂-1%Pt



@SiO₂@TiO₂-1%Pt@SiO₂



@SiO₂@CeO₂-1%Pt@SiO₂



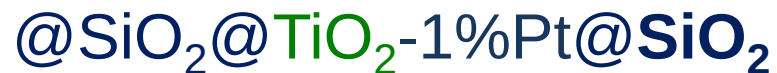
- La presencia de un óxido reducible en una estructura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ con 1% Pt modifica el sitio activo y mejora la selectividad hacia la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo por efecto SMSI



Mayor selectividad hacia grupo carbonilo



- El efecto de introducir una porosidad controlada con un recubrimiento permite formar estructuras core@multishell que mejoran la estabilidad de la estructura y retardan la sinterización y leaching de la fase activa



Mayor estabilidad

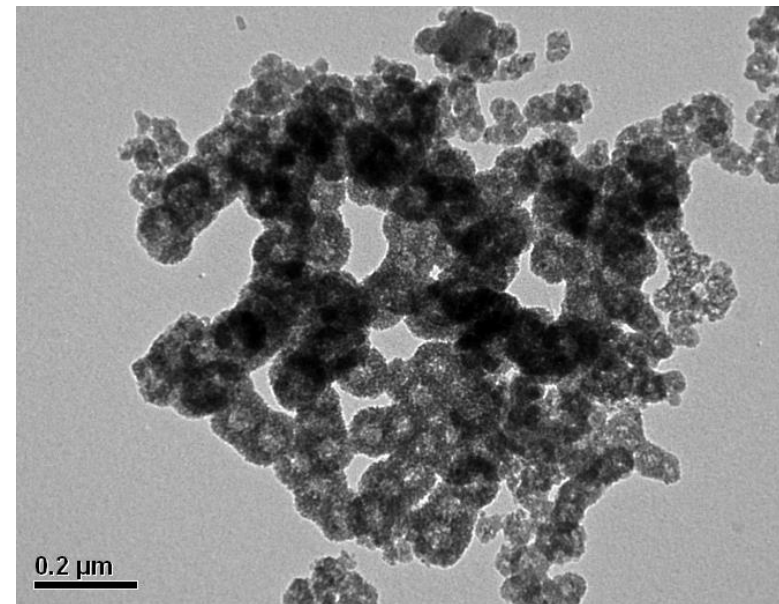
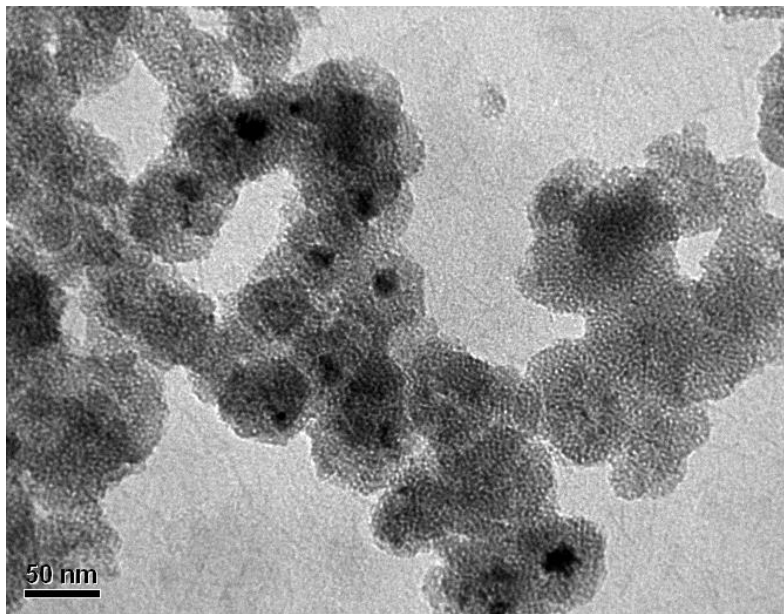
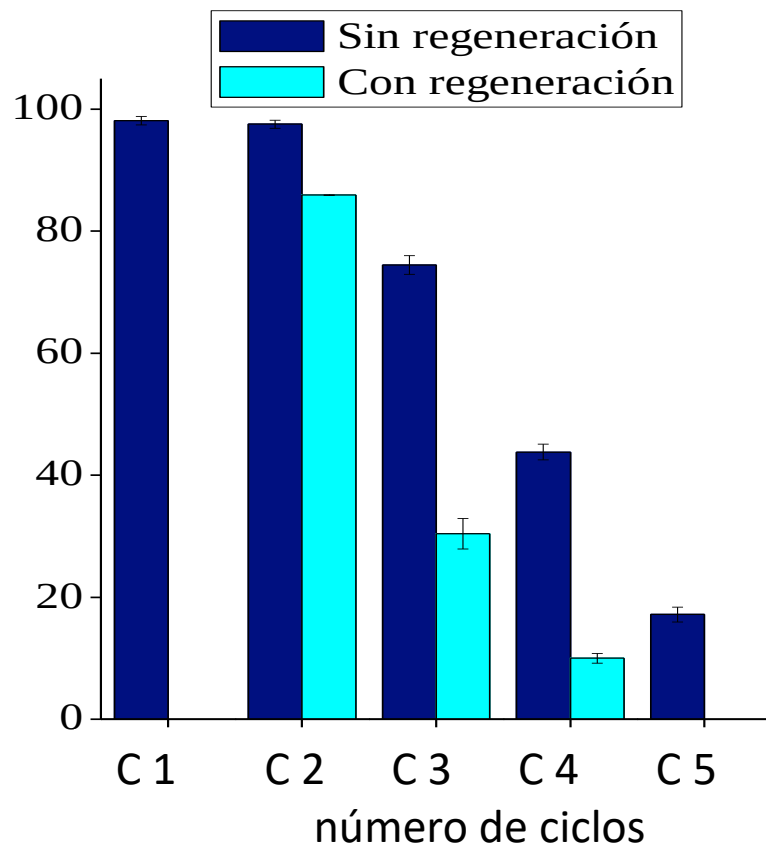
Mayor efecto SMSI





..... muchas gracias por vuestra atención

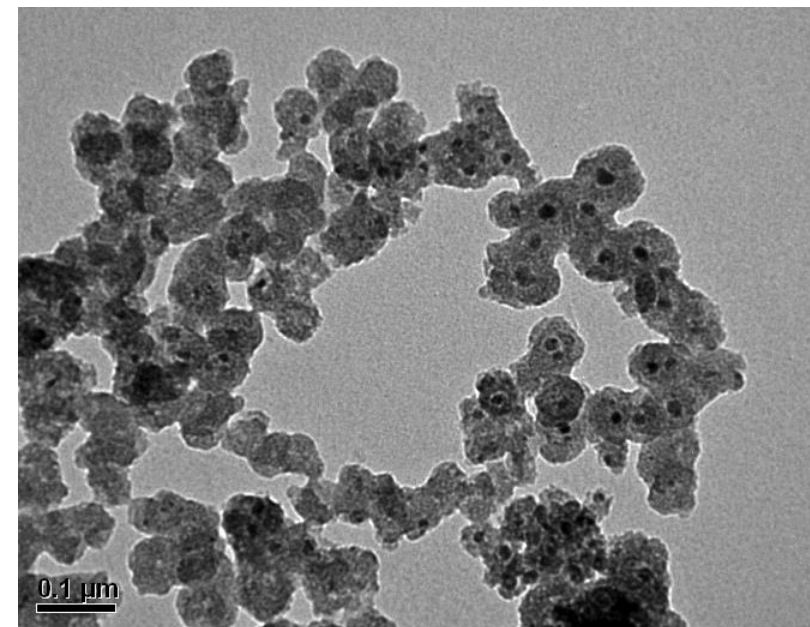
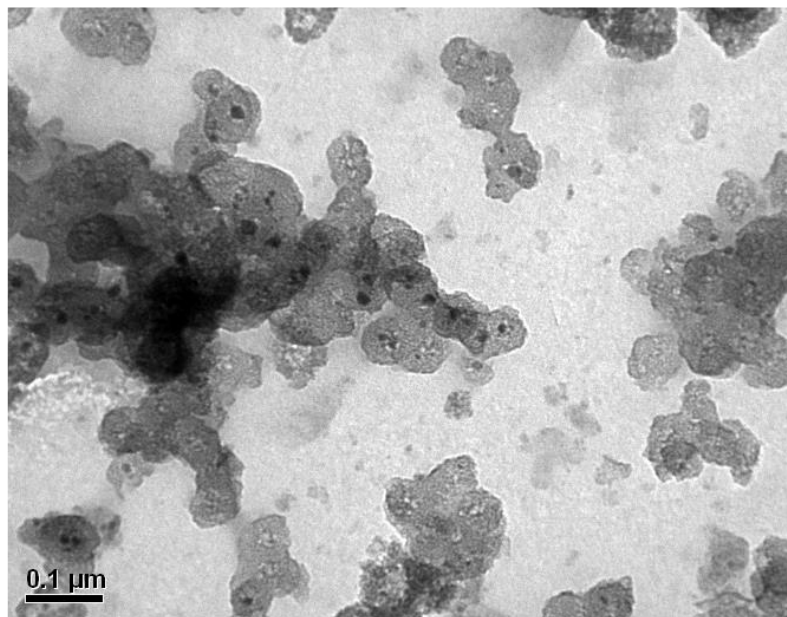
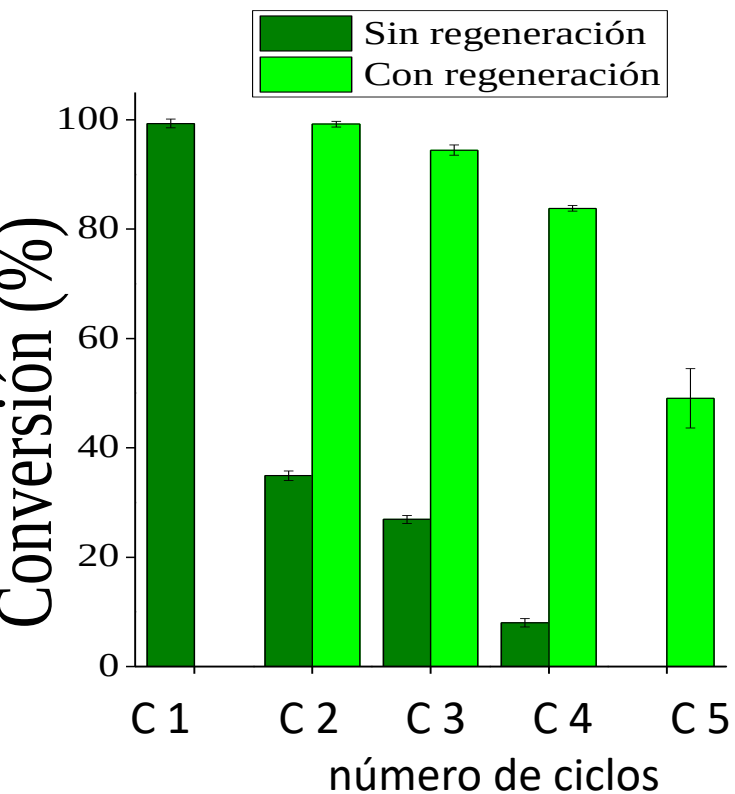
1.0RhCo@SiO₂



Se destruye el shell

- El catalizador va perdiendo en forma discreta su actividad y el proceso de regeneración no lo mejora.
- La caracterización indica que se destruye el shell

1.0PdCo@SiO₂



No se destruye el shell

- El catalizador recupera su actividad cuando se regenera
- Durante la reacción se oxida el Co y se rehidrata el óxido de cobalto, luego de reducirlo recupera la actividad.