

Reactividad de partículas metálicas soportadas en carburos de metales de transición: Efecto sobre la actividad catalítica hacia la adsorción disociativa de H₂



Tesis entregada para optar al grado de

Doctor en Físicoquímica Molecular

Tatiana María Gómez Cano

Director de Tesis: Ph. D. Francesc Illas (Universidad de Barcelona)
Patrocinador Unab: Ph. D. Ramiro Arratia Pérez

Comité Evaluador:

Dra. Patricia Pérez
Dr. Andrés Vega
Dr. Ricardo Letelier
Dr. Fernando Mendizábal

Santiago-Chile
2011

RESUMEN

La búsqueda de nuevos catalizadores de bajo costo y con actividad catalítica igual o superior a la de metales preciosos, ha cobrado gran importancia en la actualidad. En este contexto, los carburos de metales de transición (TMC por sus siglas en inglés) han sido objeto de estudio en ciencia de superficies debido a la semejanza de sus propiedades catalíticas con metales costosos como Pt, Ru, Rh, Os e Ir. Como resultado de la mezcla de enlaces iónicos, covalentes y metálicos, los TMC muestran una combinación única de propiedades, lo cual les otorga, estructuras cristalográficas simples, buena conductividad eléctrica y térmica, además de elevada dureza¹⁻³, características que los hacen atractivos tecnológicamente. Por ejemplo, en la literatura se encuentran trabajos que presentan el uso de los TMC para catalizar diferentes reacciones tales como hidrogenación, deshidrogenación, hidrodesulfuración, hidrólisis, y reacciones con hidrocarburos y compuestos nitrogenados^{1,2}.

Diferentes experimentos muestran que la adsorción disociativa de hidrógeno molecular, la cual es una etapa elemental en los mecanismos propuestos para las reacciones antes mencionadas, no ocurre de manera eficiente sobre superficies extendidas de oro y de otros metales nobles, debido que tienen la subcapa-d llena⁴. Sin embargo, pequeños clúster metálicos, como nanopartículas y películas delgadas de oro depositadas sobre diferentes sustratos, tales como TiO₂ y TMCs, muestran un incremento de la actividad catalítica en una amplia variedad de reacciones⁵⁻⁸.

La activación de hidrógeno molecular sobre nanopartículas de oro soportadas en superficies de carburos de metales de los grupos 4 a 6, ha sido investigada a través de cálculos DFT (Density Functional Theory)⁹⁻¹⁶. Los resultados relacionan la actividad catalítica de las nanopartículas de oro soportadas hacia la disociación de hidrógeno con diferentes efectos, tales como, la presencia de átomos con bajo número de coordinación (situados en las esquinas o bordes de las nanopartículas), confinamiento electrónico, tamaño de la partícula, fluxionalidad e interacción con el soporte.

La presente investigación se enfoca en la caracterización teórica de la adsorción de metales de transición y mecanismos para la adsorción disociativa de H₂ sobre superficies (001) de carburos metálicos. Este último aspecto ha sido estudiado en superficies limpias y en partículas de oro y de otros metales soportados en TMC.

En particular se evaluó el efecto de la adsorción de metales de transición de los grupos 9, 10 y 11 sobre superficies de carburos de Ti, V, Zr y δ -Mo, donde se ha identificado cuales son los sitios de adsorción más favorables, como también la naturaleza de la interacción adsorbato-superficie. Posteriormente, se estudia la adsorción disociativa de H₂ sobre TMC y sobre partículas metálicas, explorando los caminos de mínima energía que conducen a la formación de H₂ disociado.