

**APROPANT LA CATÀLISI HETEROGÈNIA I HOMOGÈNIA EN
LA CONVERSIÓ DE CO₂: UN ENFOCAMENT COMPUTACIONAL**

Anna Vidal López

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=ca>

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=es>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>

Tesi doctoral

**APROPANT LA CATÀLISI HETEROGÈNIA I HOMOGÈNIA
EN LA CONVERSIÓ DE CO₂: UN ENFOCAMENT
COMPUTACIONAL**

Anna Vidal López

Directors:

Dr. Aleix Comas Vives i Dr. Albert Poater Teixidor

Programa de Doctorat en Química
Departament de Química
2025





Tesi doctoral

**APROPANT LA CATÀLISI HETEROGÈNIA I HOMOGÈNIA EN
LA CONVERSIÓ DE CO₂: UN ENFOCAMENT
COMPUTACIONAL**

Anna Vidal López

Directors:

Dr. Aleix Comas Vives

Dr. Albert Poater Teixidor

Tutor:

Dr. Gregori Ujaque Pérez

Tesi presentada per complir els requisits
per a l'obtenció del Grau de Doctor

Programa de Doctorat en Química

Departament de Química

2025



Memòria presentada per aspirar al **Grau de Doctor en Química** per Anna Vidal López.

Donen el seu vist-i-plau,

Dr. Aleix Comas Vives
Departament de Química
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona

Dr. Albert Poater Teixidor
Departament de Química
Facultat de Ciències
Universitat de Girona

"Res en aquest món no ha de ser temut, només entès. Ara és el moment d'entendre'n més, per poder témer menys."

Marie Curie

*Als que sempre m'han fet costat;
a la Isabel, al Joan i a la Carme, us estimo.*

*Als meus avis i àvies, Dolores i Juan,
Ramon i Carme, us trobo a faltar.*

Agraïments

Malgrat trobar-se a l'inici, aquí comença la última pàgina que s'ha escrit d'aquesta tesi doctoral. Diuen que les coses bones i boniques mereixen ser agraïdes i serà que tenen raó. Aquest camí químic va començar fa més de 10 anys, quan una adolescent intentava cercar què era el més adequat per ella.

Primer de tot voldria agrair la tasca docent de tots els professors i professores que m'han acompanyat des de la infantesa fins ara. Sense la seva saviesa segurament no fora aquí. Especialment al Rafa Rodríguez i a la Montse Rodríguez, heu estat la meva gran sort des de batxillerat fins a la universitat, amb vosaltres vaig descobrir el que volia dir unir la vocació de la química amb la vocació de l'ensenyament, de l'acompanyar, del transmetre coneixement, amb el cap i amb el cor. Sense vosaltres jo no seria la química ni la futura docent que voldria.

Permeteu-me continuar amb la meva família salesiana, a tots aquells i aquelles amb qui he pogut compartir infinits moments de diversió, fe, pau i també altres menys alegres. Les meves experiències amb vosaltres m'han permès ser qui sóc també. Gràcies pel recolzament, per l'amor, per la paciència quan a la majoria us parlava de coses que no teníeu ni idea. Gràcies Sergi-Antoni, Guillem per ser com els meus germans. Gràcies Ana, Marta, per la vostra amistat i amor infinits. Gràcies Alba i Marina, per ser llum i sal. Gràcies Joan M., pel teu exemple i cor salesià, et portaré sempre amb mi. Gràcies Fèlix i Manu pel vostre acompanyament. I per últim, gràcies a tota la gent de la MJS de Sarrià per les mil aventures i per tot l'amor viscut i el que queda, als més propers; Dídac, Mariona, Núria, Verònica, Albert G., Cristina M., Toni, Joan N., Paco, Fàtima, i sobretot Pep i Judith.

Al llarg del camí van sorgint petites famílies, la següent a agrair és la que vaig trobar a Girona, a la universitat, que em va acompanyar durant els 8 anys que hi vaig tenir la gran sort de viure, i que tornar-hi sempre és la millor part de l'aventura. Gràcies Cristina C., Àngel, Ricard, Patricia, Núria A., Aythami, Artur, Sílvia E., Sergi D., Martí, Pedro, Silvia S., Pep D., Pepe... sou els millors! Gràcies Chiraf, Paula, Gemma i Pau per seguir al meu costat! La segona família universitària va arribar amb el doctorat. Aquí a la UAB he trobat la gent que m'ha acompanyat en les alegries i les penes que implica fer una recerca i formar part d'un grup. Gràcies Estefanía, Andrés i Wenjuan, us portaré sempre amb mi. També la vida al despatx ha portat altres persones que han fet que aquesta aventura fos més divertida i amb un regust a cafè, gràcies Bernat, Iker, Agustín, Àlex! Gràcies al Departament de Química i a la Unitat de Química-Física per l'acollida així com als professors amb els quals he compartit docència, congressos, xerrades de passadís... Gràcies Rosa per haver-me acollit al CNRS de Toulouse i a tot l'equip L, especialment a la Núria i a la Fàtima. Acollir a una computacional amb mitja ànima experimental va ser tot un repte i va fer-me sentir com a casa. Gràcies Ana, por enseñarme los rincones más bonitos de

Toulouse, por hacer que me sintiera feliz entre las calles de la ciudad. I sobretot, gràcies Ligia, eres uno de los mejores regalos que me llevo de la tesis y espero poder seguir a tu lado muchos años.

Bé, anem arribant al final. Gràcies als meus directors de tesi, a l'Aleix per aquesta oportunitat i l'acompanyament, a l'Albert per deixar-me seguir vinculada on em vaig formar, i al director "encobert", en Sergi, per la teva ajuda i motivació. A tots tres, pels vostres coneixements, pel vostre recolzament, sempre he dit i sempre diré que he sigut molt afortunada de poder gaudir el doctorat de la manera en què ho he fet, d'emportar-me tot el saber fer, del treball dur i del valor de la recerca química per a un futur millor. Tot això, és gràcies a vosaltres.

Gràcies papa i mama, porteu tota la vida al meu costat i com a bons pares, m'ho heu donat tot però jo us vull agrair el que s'ha reflectit en aquesta tesi doctoral, el vostre llegat. El més valuós que m'heu pogut deixar. El valor de l'esforç, del sacrifici, de treballar de valent, de l'exigència per fer les coses bé, de la companyonia. A tu Carme, per ser la meva meitat, la que porta amb mi 29 anys des del dia que vam néixer, la que em complementa a tots els nivells. On no arribo jo, hi arribes tu i al revés. Gràcies a tu i al Marc, per la paciència, per acollir-me sempre, per passar els bons i els mals moments. Ara només necessito que us quedeu aquí amb mi, per molts més anys. I per aquells que ja no hi són físicament però sempre hi seran dins meu, les meves arrels, els que m'han acompanyat i estimat malgrat no haver-vos pogut posar cara a tots, els meus avis i àvies, sóc aquí per vosaltres.

I finalment, la última persona que ha arribat al meu camí, just un any abans de l'inici d'aquesta tesi, i que m'ha ensenyat a estimar des d'una altre perspectiva, des d'una altre intensitat. Joan, gràcies per estar amb mi entre articles i capítols de tesi, sense entendre res però escoltant-me i cuidant-me, entre moments d'ansietat i d'alegria, entre números, models computacionals i hores d'ordinador que semblava que no acabaven mai. En la distància i en els dies que podíem estar junts. T'estimo i això és només el punt i seguit d'un camí molt llarg al teu costat.

Índex

Capítol 1. Introducció	13
1. Introducció	15
1.1. L'efecte hivernacle i el CO₂	15
1.2. Valorització del CO₂	16
1.3. La molècula: el diòxid de carboni	18
1.4. La reactivitat del CO₂	19
1.5. Catàlisi i tipus de catalitzadors	21
1.5.1. Sistema catalític (I): MXenes	22
1.5.2. Sistema catalític (II): SAC	24
1.5.3. Sistema catalític (III): 2D-(g-C ₃ N ₄)	26
1.5.4. Sistema catalític (IV): Complexos metàl·lics-salen	27
1.6. Reaccions valorització CO₂ estudiades	29
1.6.1. Hidrogenació de CO ₂ a metanol	29
1.6.2. Reacció de reducció de CO ₂	31
1.6.3. Cicloadició de CO ₂ a epòxids	32
1.7. Referències	34
 Capítol 2. Objectius	 41
2. Objectius de la tesi doctoral	43
 Capítol 3. Mètodes computacionals	 45
3.1. Introducció	47
3.2. Metodologia	47
3.2.1. Fonaments teòrics	48
3.2.2. Teoria del Funcional de la Densitat (DFT)	48
3.2.3. Equacions de Kohn-Sham	50
3.2.4. Superfície d'energia potencial	53
3.3. Aplicació de la DFT en catàlisi heterogènia	54
3.3.1. Càlculs de sistemes periòdics	54
3.3.2. Paràmetres principals	55
3.3.3. Estats de Transició	58
3.3.4. Introducció al VASP	59
3.4. Aplicació de la DFT en catàlisi homogènia	59

3.4.1. Introducció a Gaussian	59
3.4.2. Estats de Transició i modelatge del solvent	60
3.5. Referències.....	61
Capítol 4. Estudi teòric de la hidrogenació	
de CO₂/CO a metanol	63
4. Estudi teòric del rendiment catalític d'un sol àtom metàl·lic	
suportat en la superfície Mo₂CO-0.67 O* ML per la hidrogenació	
de CO₂/CO a metanol.....	65
4.1. Context experimental.....	66
4.2. Detalls computacionals.....	67
4.3. Modelatge de la superfície catalítica	68
4.4. Anàlisi mecanístic	72
4.4.1. Hidrogenació de CO ₂ a metanol.....	73
4.4.2. Hidrogenació de CO a metanol.....	77
4.4.3. Competitivitat i selectivitat CO ₂ /CO a metanol.....	80
4.4.4. RWGS.....	81
4.5. Anàlisi de càrrega de Bader	84
4.6. Conclusions	86
4.7. Referències.....	88
Capítol 5. Estudi teòric de l'activació de CO₂	91
5. Estudi teòric dels descriptors clau dels catalitzadors	
basats en un sol àtom metàl·lic suportat en MXenes	
(Mo₂C, Ti₂C) que determinen l'activació de CO₂	93
5.1. Context experimental.....	94
5.2. Detalls computacionals	95
5.3. Modelatge de les superfícies catalítiques	95
5.4. Caracterització dels intermedis de reacció	98
5.4.1. CO ₂ adsorbit a les superfícies M/M ₂ C.....	98
5.4.2. Preactivació del CO ₂	99
5.4.3. CO i O adsorbits.....	101
5.5. Activació del CO ₂	104
5.5.1. Estat de transició de l'escissió O-CO	104
5.5.2. Perfils energètics	104
5.5.3. Relacions fisicoquímiques en els carburs metàl·lics	107

5.6. Anàlisi mitjançant Aprenentatge Automàtic	109
5.7. Conclusions	111
5.8. Referències.....	112
Capítol 6. Estudi teòric de la reacció de reducció electroquímica de CO₂	115
6. Superfície 2D g-C₃N₄ com a suport per a àtoms individuals de metalls de transició per a la reacció de reducció electroquímica de CO₂	117
6.1. Context experimental.....	118
6.1.1. Reacció de reducció del CO ₂	119
6.1.2. Reaccions competitives: evolució d'hidrogen.....	120
6.2. Detalls computacionals.....	121
6.3. Modelatge de la superfície g-C₃N₄ neta i amb metall	122
6.3.1. Adsorció de la molècula de CO ₂	123
6.4. Formació de monòxid de carboni i àcid fòrmic	124
6.5. Mecanisme de reducció	130
6.6. Reacció HER i vies de reducció de CO₂ amb altres metalls	133
6.7. Conclusions	139
6.8. Referències.....	141
Capítol 7. Estudi teòric de l'addició de CO₂ en epòxids	147
7. La importància de l'angle de “mossegada” dels catalitzador de metall (III) salen en l'estudi teòric sobre l'addició de CO₂ en epòxids en condicions suaus	149
7.1. Context experimental.....	150
7.2. Complexos metàl·lics-salen i mecanisme de cicloadició.....	151
7.3. El nostre estudi: resultats i discussió.....	152
7.4. Conclusions	159
7.5. Referències.....	160
Capítol 8. Conclusions	165
8. Conclusions	167
Capítol 9. Informació de suport	169
9.1. Informació de suport del Capítol 4	171

9.2. Informació de suport del Capítol 5	182
9.3. Informació de suport del Capítol 6	189
Capítol 10. Articles publicats	195
10.1. Articles inclosos en la tesi	197
10.2. Articles no inclosos en la tesi	203

Capítol 1

Introducció

1. Introducció

L'increment de la demanda energètica ha impulsat la investigació en tecnologies i processos químics per reduir els nivells de CO_2 atmosfèric i satisfer les necessitats energètiques. La valorització del CO_2 implica reaccions químiques complexes amb diverses etapes intermèdies i vies reactives. Els catalitzadors, que no es consumeixen durant la reacció, poden millorar l'activitat i la selectivitat dels processos. L'estudi de nous catalitzadors combina experimentació i teoria, essent aquesta última essencial per racionalitzar, explicar i predir l'activitat i la reactivitat en catàlisi homogènia i heterogènia. Per afrontar aquest repte, la recerca computacional utilitza diferents representacions matemàtiques d'espècies i catalitzadors, des de models bàsics fins a prediccions avançades mitjançant aprenentatge automàtic.

1.1. L'efecte hivernacle i el CO_2

La relació entre el diòxid de carboni atmosfèric (CO_2) i les greus conseqüències que provoca per la Terra és un dels problemes més crítics de la ciència ambiental moderna. Com a gas d'efecte hivernacle clau, el CO_2 juga un paper fonamental en la regulació del clima mundial i en els darrers anys, l'evidència científica l'ha vinculat amb l'escalfament global i el canvi climàtic (*Figura 1.1*).¹ Els estudis s'han centrat en els mecanismes pels quals aquest gas afecta al balanç energètic de la Terra, el seu context històric i les projeccions futures de com afectarà i com el podem mitigar. A més a més, s'ha demostrat que l'augment de la concentració atmosfèrica de CO_2 influeix en els patrons climàtics, els extrems meteorològics que cada cop són més freqüents i els problemes que experimenten els ecosistemes.² El CO_2 és el gas d'efecte hivernacle amb una vida més llarga, que pot acumular-se a l'atmosfera durant segles.³ A més a més, el CO_2 absorbeix fortament la radiació infraroja dins de longituds d'ona específiques, atrapant eficaçment una quantitat de calor que, d'altra manera, s'escaparia a l'espai, la qual cosa contribueix directament a l'escalfament de la Terra.^{4,5} Aquests principis físics expliquen la contribució del CO_2 a l'efecte hivernacle i la seva comprensió ha assentat les bases de les projeccions actuals del canvi climàtic.

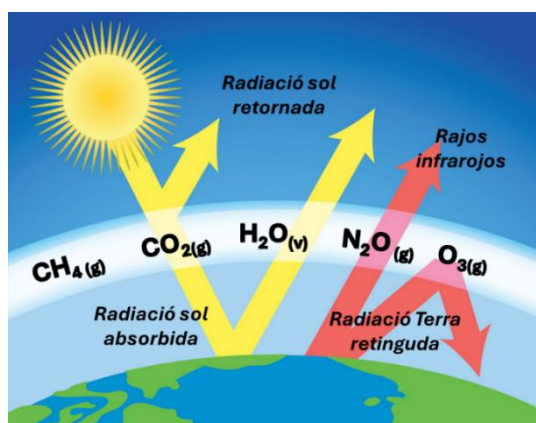


Figura 1.1. Representació de l'efecte hivernacle on la temperatura de la superfície terrestre augmenta degut als gasos emesos (CH_4 , CO_2 , O_3 , N_2O) retinguts a l'atmosfera i que promouen la calor atrapada.

L'augment actual dels nivells de CO_2 atmosfèric s'atribueix principalment a l'activitat humana (*Figura 1.2*). La combustió de combustibles fòssils per a la producció d'energia,

pel transport i pels processos industrials s'ha identificat com la principal font d'emissions de CO₂.⁶ Des de l'inici de la Revolució Industrial, les concentracions de CO₂ a l'atmosfera han augmentat dràsticament d'unes 280 parts per milió (ppm) a més de 415 ppm el 2020.⁴ A partir del 2024, les concentracions superen les 420 ppm, un nivell sense precedents en almenys 800.000 anys.⁵ Aquest augment ha estat impulsat en gran mesura per la crema de carbó, petroli i gas natural ja que la combustió de combustibles fòssils allibera carboni emmagatzemat de formacions geològiques a l'atmosfera en forma de CO₂.⁷ A més, els canvis en l'ús del sòl, com la producció de ciment i especialment la desforestació, han reduït la capacitat d'absorció del CO₂ per part dels ecosistemes i la Terra⁷ agreujant encara més el problema. Els oceans també absorbeixen CO₂, però aquest procés té límits i a més comporta altres problemes com l'acidificació dels oceans.⁸ Si bé els processos naturals també contribueixen als nivells de CO₂, com les erupcions volcàniques o la respiració de plantes i animals, aquests formen part d'un cicle equilibrat.⁹ Les activitats humanes, però, han alterat significativament aquest equilibri afegint CO₂ a l'atmosfera a un ritme molt alt, més del que els processos naturals poden compensar.¹⁰



Figura 1.2. Representació de les principals fonts humanes que produeixen les emissions de CO₂. Imatge generada amb software web.

Les projeccions futures suggereixen que si les emissions de CO₂ continuen al ritme actual, les temperatures globals podrien augmentar entre 3 °C i 4 °C a finals de segle.^{4,5} Això provocaria alteracions importants als ecosistemes, la biodiversitat i les societats humanes. Els models climàtics esbossen també que aquests augments de temperatura provocaran un clima més sever, un augment del nivell del mar i una interrupció dels sistemes agrícoles.¹¹ Els esforços per mitigar els impactes de l'augment dels nivells de CO₂ són crucials. La Cimera del Clima (COP, en anglès) del 2024, afirma que l'escalfament global ja ha superat els 1.5 °C¹² i que cal promoure la participació dels governs per mitigar els efectes i l'augment de la temperatura. Assolir aquests objectius requerirà reduccions substancials de les emissions de CO₂, aconseguides mitjançant la transició cap a les fonts d'energia renovables, la millora de l'eficiència energètica i la implementació de tecnologies de captura del diòxid de carboni i emmagatzematge (CCS, en anglès). Tanmateix, l'adopció a gran escala de les CCS continua sent un repte tecnològic i costós.¹³

1.2. Valorització del CO₂

Degut al que s'ha exposat prèviament, hi hagut un creixent interès en la captura i la utilització del CO₂ com a estratègia per mitigar-ne la presència. Les tecnologies CCS es refereixen a aquells processos dissenyats a diferents escales per capturar el diòxid de carboni com per exemple els de combustió i gasificació.¹³ D'aquesta manera, les CCS són

una eina potencial per poder continuar fent ús de les fonts d'energia a partir de combustibles fòssils tot prevenint les emissions de CO_2 a l'atmosfera.¹⁴ Tanmateix, el concepte CCS es queda curt i recentment s'ha incorporat la utilització del dioxid de carboni (CCUS, en anglès) com a font primària per tal d'obtenir altres productes químics de gran valor per a la indústria.¹⁴ Així doncs, les CCS han passat a ser les CCUS al focalitzar-se en la utilització, les quals poden propiciar grans avenços alhora de trobar solucions energèticament sostenibles.¹⁴

A partir de l'ús del CO_2 com a matèria prima es poden obtenir productes químics com el gas de síntesi (*syngas*, en anglès), el monòxid de carboni, el metanol, el metà, hidrocarburs (alcans i compostos aromàtics) o alcohols entre altres.¹⁵ Tots aquests productes són de gran valor, ja que poden ser transformats posteriorment i utilitzats en altres processos químics en les indústries farmacèutiques, plàstiques o com a possibles combustibles del futur. L'assoliment d'aquest propòsit es pot obtenir mitjançant tres grans estratègies: ús directe del CO_2 , transformació biològica i transformació química.¹⁶ Totes elles requereixen temperatures elevades, ja que el CO_2 és una molècula termodinàmicament estable i cinèticament inerta. Tanmateix, es poden promoure mitjançant processos catalítics (termo-catàlisi, electro-catàlisi o fotocatàlisi) sota les condicions de reacció favorables mitjançant el coneixement i una comprensió dels catalitzadors, la cinètica de la reacció i el disseny del reactor.¹⁶

En el panorama científic recent, s'han estudiat un gran nombre de reaccions de conversió del CO_2 a productes de carboni d'alt valor afegit.^{14,16} La *Figura 1.3* mostra rutes desenvolupades mitjançant la catàlisi: **(a)** heterogènia¹⁷ o **(b)** homogènia.¹⁸ En aquest sentit les més destacades en el camp heterogeni són (i) la hidrogenació de CO_2 a metanol, (ii) la reacció de reducció del CO_2 (CO_2RR , en anglès), (iii) el desplaçament invers aigua-gas (RWGS, en anglès) i (iv) la reacció de la reformació seca del metà (DRM, en anglès) entre altres. En el camp homogeni se'n poden destacar d'altres com (i) la cicloadició en epòxids, (ii) la formació d'urea a partir de CO_2 i NH_3 , (iii) la síntesi de compostos carbonats orgànics i (iv) també l'electroreducció del CO_2 (CO_2ER , en anglès).

Aquesta tesi doctoral analitza en profunditat tres reaccions de conversió del CO_2 ja esmentades i que s'expliquen més en profunditat en la secció 1.6 d'aquest capítol: la hidrogenació de CO_2 a metanol i la reacció de reducció del CO_2 (CO_2RR) mitjançant catàlisi heterogènia i la cicloadició de CO_2 en epòxids via catàlisi homogènia. Els sistemes catalítics estudiats s'expliquen en la secció 1.5 d'aquest capítol.

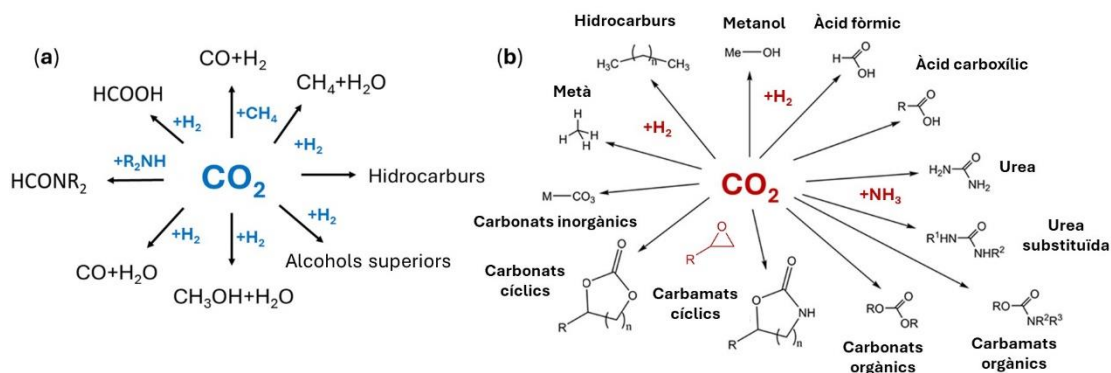


Figura 1.3. Principals transformacions químiques del CO_2 a productes de carboni en el **(a)** camp de la química heterogènia i en el **(b)** camp de la química homogènia.

1.3. La molècula: el diòxid de carboni (CO₂)

En aquesta secció es descriu amb més profunditat la química i la reactivitat de la molècula de CO₂, ja que és el principal compost estudiat en aquesta tesi doctoral. Es tracta d'una molècula estable amb una energia d'entalpia de formació (ΔH_f) de $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.¹⁹ Tanmateix, aquesta molècula pot ser reactiva en els llocs específics que ofereixen els sistemes catalítics i activar-la és clau per a la seva posterior transformació química. La reactivitat del CO₂ es pot descriure a través dels canvis en la seva estructura: la flexió de l'angle O–C–O (180°), l'elongació d'almenys un dels enllaços C–O i la polarització de la càrrega en els àtoms de C i O.²⁰

La flexió de la molècula neutre, partint de la seva geometria lineal d'equilibri, modifica la forma i l'energia dels orbitals moleculars. Durant la flexió, l'angle decreix (de 180° a ~157°) tot mantenint la distància entre el carboni i l'oxigen pràcticament constants.²¹ Però com més es doblega, menor és el nivell d'energia contribuït pel pla de flexió en l'orbital $2\pi_u$ (nivell no ocupat de més baixa energia; *i. e.* LUMO en anglès). Aquesta disminució energètica del LUMO promou accessibilitat de transferència de càrrega electrònica i fa que l'àtom de carboni sigui electròfil, *i. e.* amb tendència a captar electrons (*Figura 1.4*).²⁰ Quan la molècula flexionada es troba aïllada, té una càrrega positiva a l'àtom de carboni (la càrrega de Mulliken és de +0.368 e) mentre que les càrregues dels dos àtoms d'oxigen prenen valors negatius (-0.184 e).²² A més, si el CO₂ es troba en un medi polaritzat com l'aigua,²² pot augmentar la càrrega del carboni fins a +0.407 e, que juntament amb el primer punt de reducció del nivell LUMO pot fer que l'àtom de carboni del CO₂ sigui més reactiu.

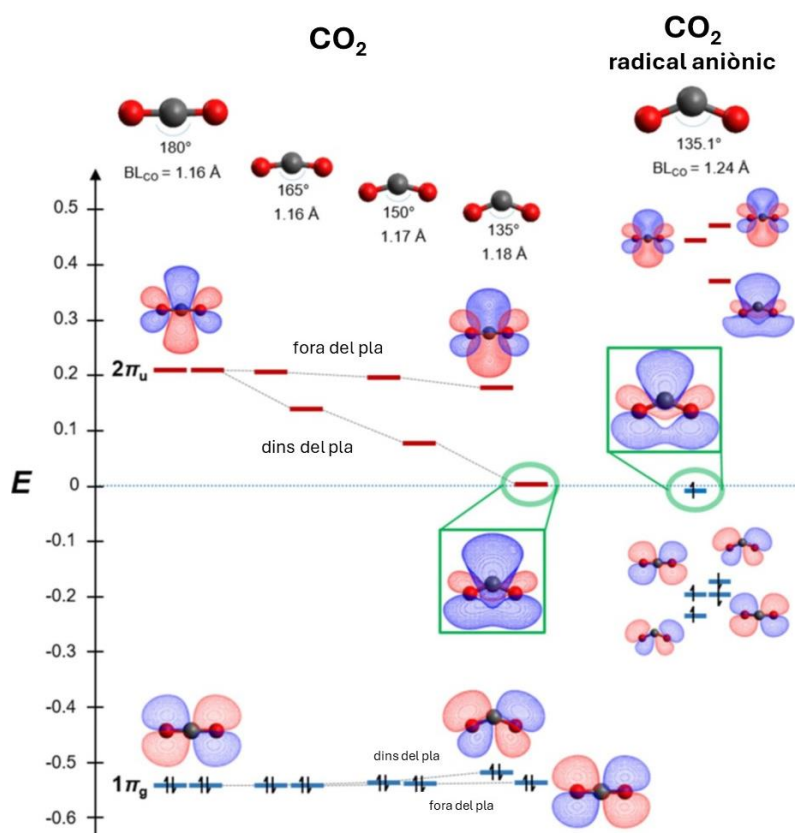


Figura 1.4. Diagrames d'energia orbital amb angle O–C–O característic i longitud d'enllaç C–O del CO₂ en les formes lineal i doblegada. Els càlculs es van realitzar amb (U)CCSD/cc-pVTZ.²² L'escala d'energia es mostra en Hartrees. Imatge extreta i adaptada d'Álvarez i col·laboradors.²⁰

La transferència d'un electró al CO_2 dóna lloc a la formació de l'anió radical ($\text{CO}_2^{\bullet-}$)²³ i aquest procés es facilita quan el CO_2 es doblega per les condicions orbitals (LUMO) esmentades anteriorment. La geometria d'equilibri de l'anió radical ($\text{CO}_2^{\bullet-}$) té un angle de O–C–O ca. 135° on ara el nivell més alt ocupat (que prèviament era el LUMO del CO_2 neutre) correspon al nivell ocupat més alt en energia, que conté tan sols un electró, *i. e.*, SOMO en anglès. L'energia del SOMO té una energia similar al del LUMO d'un CO_2 neutre i doblegat, on l'angle pren un valor de 135° .²⁰ La longitud de l'enllaç s'allarga aproximadament uns 0.08 Å en comparació amb l'estat lineal neutre, la qual cosa indica clarament un debilitament dels enllaços C–O.²⁰ Aquest estat específic, *i. e.* $\text{CO}_2^{\bullet-}$ s'ha identificat com l'estat intermedi clau en moltes reaccions de transformació de CO_2 .²³ En aquest estat, l'àtom de carboni té una càrrega negativa ($-0.133 e$)²² i esdevé nucleòfil. A més, l'allargament d'un dels enllaços C–O pot facilitar-ne la dissociació, tot formant d'àtoms de CO i O adsorbits a la superfície.

Finalment, tant en les transformacions catalítiques heterogènies com homogènies, un dels intermedis més comuns és el formiat (HCOO). Sovint es suggereix que la forma aniònica i/o radical d'aquest compost químic és l'intermedi que s'obté quan un hidrur o un àtom d'hidrogen, respectivament, reaccionen amb el carboni del CO_2 .^{24,25} i permet donar lloc a les posteriors transferències. Fruit d'aquesta formació de l'anió formiat, l'orbital molecular més alt ocupat (nivell d'energia HOMO, en anglès) s'estabilitza en comparació amb el del radical de CO_2 (SOMO).²⁰ En canvi, el radical de formiat mostra caràcters orbitals totalment diferents i, per tant una reactivitat diferent, ja que tan el LUMO com el SOMO prenen nivells d'energia molt baixos. Això dóna lloc a un caràcter altament electròfil del radical formiat.²⁰

1.4. La reactivitat del CO_2

La naturalesa química esmentada del CO_2 implica que la seva activació i posterior transformació en superfícies catalítiques té lloc mitjançant la seva flexió i la transferència d'electrons/hidrògens. Fins ara s'han descrit diversos mètodes d'activació²⁰ sobre la superfície del catalitzador que, generalment, permeten aquesta reactivitat característica del CO_2 i la formació dels productes. També es reporten les reaccions de transformació²⁰ que es poden classificar segons: (i) activació tèrmica (que inclou l'activació metàl·lica i l'activació àcid-base), (ii) activació fotoquímica, (iii) activació electroquímica i (iv) activació per plasma (*Figura 1.5*). A continuació descriurem amb més detall l'activació tèrmica i l'electroquímica del CO_2 , ja que són les que tenen més rellevància en el marc d'aquesta tesi doctoral.

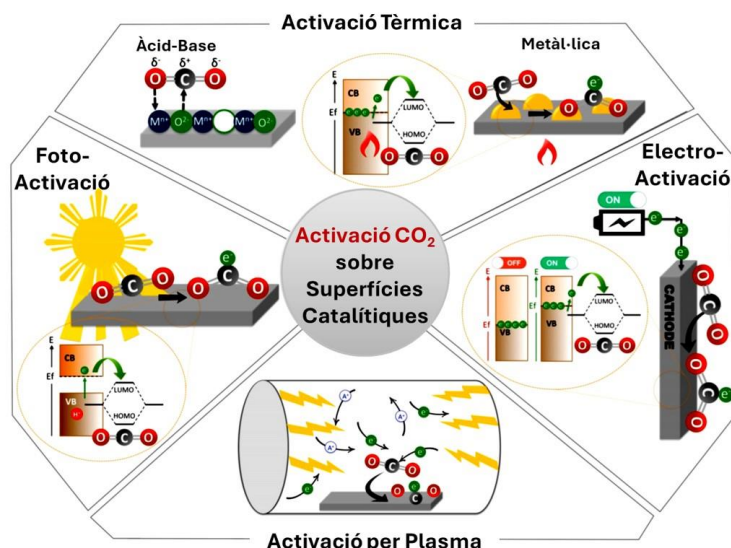


Figura 1.5. Mètodes comuns d'activació de CO₂ sobre superfícies catalítiques. Imatge extreta i adaptada d'Álvarez i col·laboradors.²⁰

Per una banda, l'activació tèrmica del CO₂, quan aquesta té lloc sobre superfícies metàl·liques implica una transferència d'electrons del metall al CO₂ formant un radical de CO₂ adsorbit. La força d'unió i la configuració del radical depenen del tipus de metall i de la superfície específica on té lloc.²⁶ També depenent del metall, el radical CO₂ pot dissociar-se en CO i O o formar carbonats i CO mitjançant una reacció de desproporció. A més les espècies pre-adsorbides, com ara l'hidrogen o l'oxigen atòmics, poden modificar el camí de reacció resultant.²⁶ Les reaccions esmentades poden seguir dos mecanismes: Langmuir-Hinshelwood²⁷ (on les espècies que reaccionen estan adsorbides a la superfície metàl·lica) o Eley-Rideal²⁸ (una espècie està adsorbida i una altre prové de la fase gas). Els intermedis clau en les reaccions activades tèrmicament inclouen espècies de CO, el formiat (HCOO) i el carboxil (COOH).²⁹ La producció selectiva de productes com el CO, metà (CH₄) o metanol (CH₃OH) depenen de paràmetres de reacció utilitzats com la temperatura, la pressió i el catalitzador.²⁹ Tanmateix, el CO₂ es pot descriure també com una molècula amfòtera i lleugerament àcida, caracteritzada pel seu àtom de carboni amb deficiència d'electrons i àtoms d'oxigen rics en electrons, que li permet interactuar tant amb llocs rics com amb deficiència d'electrons. Aquestes interaccions són especialment importants en el seu comportament sobre superfícies sòlides, que sovint es descriuen utilitzant els conceptes àcid-base de Brønsted (donador/acceptador de protons) i de Lewis (donador/acceptador d'electrons). L'acidesa superficial afavoreix l'adsorció lineal, mentre que les superfícies bàsiques fomenten configuracions de CO₂ doblegades i més reactives.³⁰ Aquesta reactivitat fa que els materials àcid-base siguin crucials per a l'activació del CO₂, especialment per defectes o vacants d'oxigen o als llocs de reacció amb parells àcid-base.

D'altra banda, l'activació electroquímica del CO₂, és un mètode prometedor demostrat per primera vegada a la dècada de 1870 mitjançant elèctrodes de carboni i Zn.³¹ El procés implica la transferència de càrrega cap al CO₂ adsorbit, generant espècies radicals reactives de CO₂. Aquesta reducció requereix una energia important i implica transferències múltiples d'electrons i protons per formar productes com l'àcid fòrmic, el metà o el metanol.³² Tanmateix, la reducció electroquímica del CO₂ s'enfronta a grans reptes com els alts sobrepotencials que requereix i a que la formació d'hidrogen via la

reducció de H^+ , també present al medi de reacció, en redueix el rendiment.³³ Els avenços en enginyeria de reaccions han estat fonamentals per tal d'abordar aquests reptes, com ara l'optimització de les propietats de la transferència de matèria, la utilització de la fase CO_2 (dissolta o gasosa) i els dissenys de reactor, demostrant que milloren significativament l'activació i la conversió del CO_2 .³⁴ Tanmateix, tot i els significatius avenços aconseguits, cal més innovació en el disseny i optimització dels catalitzadors per tal de millorar-ne l'eficiència i selectivitat, per a què siguin una solució viable i sostenible per convertir el CO_2 .

1.5. Catàlisi i tipus de catalitzadors

La catàlisi es defineix com l'acció d'una substància anomenada catalitzador que permet incrementar la velocitat d'una reacció sense variar-ne l'energia de Gibbs estàndard (*Figura 1.6*).³⁵ Per tant és un concepte clau que permet afectar la cinètica i no la termodinàmica de les reaccions químiques, és a dir, la ΔG no varia mentre que l'energia de Gibbs d'activació sí ($\Delta G^\ddagger$). A més a més, si la reacció de reactius a productes es divideix per etapes fins a recuperar el catalitzador inicial, s'aconsegueix que la catàlisi sigui un procés cíclic que s'anomena *cicle catalític*.³⁶

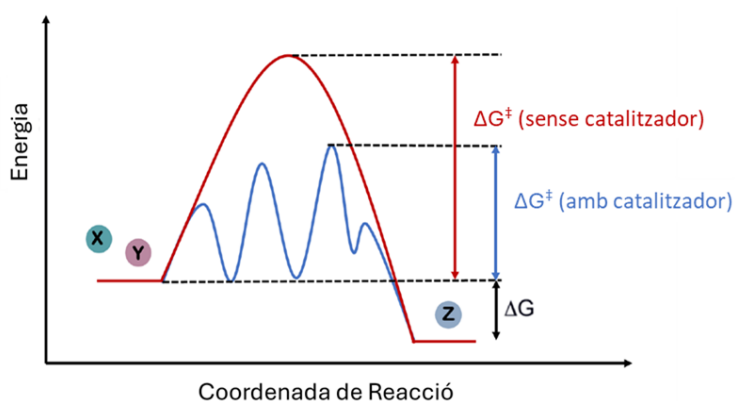


Figura 1.6. Perfil energètic de reacció ($X + Y \rightarrow Z$) entre l'energia de Gibbs d'activació ($\Delta G^\ddagger$) d'un procés no catalitzat (en vermell) i un catalitzat (blau). La termodinàmica ve donada per ΔG (negre).

Hi ha altres conceptes de la catàlisi que cal tenir en compte. Un d'ells és el principi de reversibilitat microscòpica³⁷ que es defineix com la possibilitat de que un catalitzador tan pot accelerar la formació dels productes a partir dels reactius com a la inversa ja que ambdós processos passen pel mateix camí. Un altre és que l'eficiència del catalitzador vindrà donada per la força d'enllaç que té amb els reactius i productes. Quan l'enllaç amb els reactius és feble, hi ha poca conversió mentre que si l'enllaç és massa fort, el catalitzador no estarà disponible per enllaçar-se amb els altres reactius i la reacció s'alentirà. De la mateixa manera, si es formen enllaços forts entre catalitzador i productes, la reacció no finalitza ja que el primer no s'allibera per tal de prosseguir amb el cicle catalític. El concepte qualitatiu respecte a l'equilibri entre la feblesa i la fortaleza dels enllaços entre catalitzador i reactius i productes, respectivament, es coneix amb el nom de principi de Sabatier.^{36,37} Per últim, altres tres conceptes clau per avaluar l'activitat dels catalitzadors són la quimioselectivitat, quan el catalitzador permet la formació de certs productes envers altre, la regioselectivitat quan es focalitza la reacció en un lloc concret de la molècula o l'enantioselectivitat quan es facilita la formació d'un enantiòmer envers l'altre.^{36,38}

Els catalitzadors es poden classificar segons la fase de tots els components de la reacció (catalitzador, reactius, productes) tal com es mostra a la *Figura 1.7*. Si es troben en la mateixa fase que reactius i productes, parlem de catàlisi homogènia.³⁸ La catàlisi àcid-base, o catalitzada amb compostos de metalls de transició o l'organocatàlisi pertanyen a aquesta classe. Si es troben en una altra fase diferent dels reactius i productes, parlem de catàlisi heterogènia com ara la que té lloc gràcies a metalls suportats i òxids o sals metàl·liques. Generalment els catalitzadors heterogenis són sòlids i els reactius-productes es troben en solució o en fase gas. Els avantatges de la catàlisi homogènia són la selectivitat, l'alta activitat i les condicions suaus de reacció mentre que l'inconvenient més important és la separació final entre els productes i el catalitzador (limitant important en la indústria).³⁹ Per altra banda, els avantatges de la catàlisi heterogènia són la fàcil separació entre catalitzador i productes, l'alta estabilitat tèrmica i vida mitja i que no requereixen la recuperació del catalitzador al final de la reacció. Alguns dels inconvenients són les condicions severes de reacció, una activitat catalítica variable i la difícil determinació del mecanisme de reacció o dels llocs actius.⁴⁰

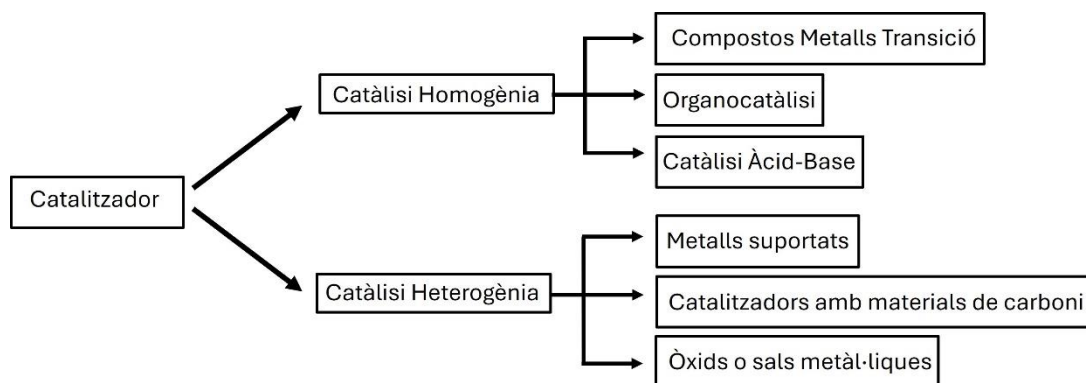


Figura 1.7. Classificació generalitzada i breu dels tipus de catalitzadors segons l'estat d'agregació dels components d'una reacció.

Als Capítols 4, 5 i 6 s'estudien reaccions i sistemes catalítics heterogenis basats en metalls de transició suportats mentre que en el Capítol 7 s'estudia una reacció i un sistema catalític homogeni basat en un compost de metall de transició amb lligands orgànics. A continuació s'expliquen en més detall cadascun dels sistemes catalitzadors emprats en aquesta tesi doctoral.

1.5.1. Sistema catalític (I): MXenes

El primer catalitzador heterogeni que es descriu són els MXenes. Aquest material sorgeix com una família atractiva de compostos amb característiques adequades com ara l'estabilitat tèrmica i interessants propietats físiques i mecàniques. Aquests materials 2D són una família de carburs, carbonitrurs i nitrurs de metalls de transició⁴¹ amb la fórmula general de $M_{n+1}X_nT_x$ (on la M és un metall de transició primerenc, $n = 1, 2, 3, \dots$, la X és C i/o N i finalment, la T són els grups terminals de superfície possibles = -O-, -OH i/o -F) representada a la *Figura 1.8 a*. Els MXenes sense grups de terminació superficial són un material oxofílic; així que poden unir-se i activar el CO₂.⁴² Els MXenes han mostrat propietats electròniques, òptiques, plasmòniques i termoelèctriques atractives, també estan emergint per aplicacions termocatalítiques.^{43,44} Gràcies a totes elles, s'ha explorat els seu

ús en bateries, fotocatalitzadors, sensors, agents d'adsorció i compostos flexibles d'alta resistència entre altres (Figura 1.8 b).⁴⁴

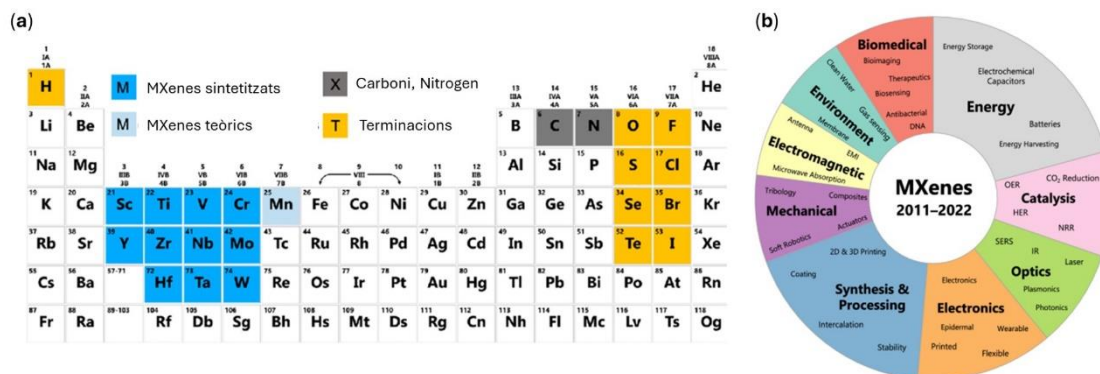


Figura 1.8. (a) Taula periòdica amb els elements químics més comuns en els MXenes segons la fórmula química: $M_{n+1}X_nT_x$. (b) Gràfic resum de les aplicacions dels MXenes entre 2011 i 2022. Imatges d'arxiu adaptades.⁴⁴

Les terminacions de la superfície dels MXenes tenen una influència significativa en la seva estabilitat, estructura electrònica i les seves propietats físiques i químiques.⁴⁵ La regulació controlada de les condicions de síntesi és un requisit previ efectiu per obtenir les característiques estructurals i les propietats desitjades. Aquesta regulació es duu a terme amb la selecció dels diferents tipus o proporcions de grups funcionals segons l'escenari d'aplicació desitjat. Alhora depèn del mètode de preparació i els requisits experimentals que moltes vegades impliquen un gran nombre de proves de comparació i caracterització per intentar resoldre la incertesa del nombre de grups funcionals generat. Per tant, el punt clau és desenvolupar bons mètodes de regulació, tècniques de caracterització i entendre la relació estructura-activitat entre les terminacions i les propietats amb el rendiment catalític dels MXenes. La Figura 1.9 resumeix el procés de síntesi més comú per preparar MXene a partir d'un precursor de síntesi anomenat MAX⁴⁶ que respon a la fórmula general $M_{n+1}AX_n$ (on M és un metall de transició primerenc, A és un element del grups 13 o 14 de la taula periòdica, i X és C i/o N i $n = 1-4$).

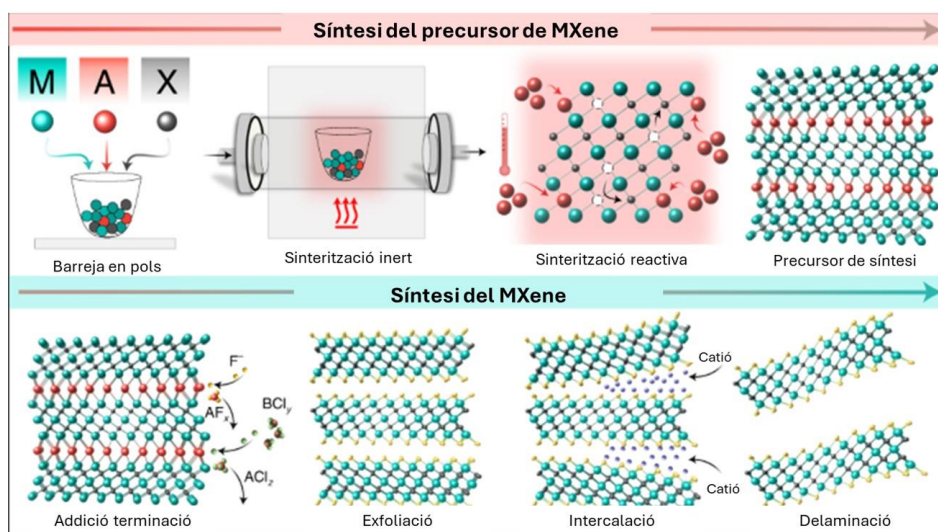


Figura 1.9. Procés de síntesi més comú per preparar MXene a partir d'un precursor de síntesi anomenat MAX. Imatge adaptada de Lim i col·laboradors.⁴⁶

Pel que fa la caracterització esmentada anteriorment, cal que sigui precisa. Com que les terminacions superficials de MXene presenten una distribució plana bidimensional i la probabilitat de col·lisió d'àtoms, molècules, electrons i senyals òptics és baixa, aquests materials contenen certes impureses.⁴⁷ A més, la majoria de les terminacions superficials no existeixen en un estat estable, la qual cosa dificulta la seva caracterització. Actualment, les tècniques més utilitzades per a l'anàlisi qualitativa i quantitativa d'aquests materials són: l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X, la microscòpia electrònica de rastreig, l'espectroscòpia d'absorció de raigs X i l'espectroscòpia de pèrdua d'energia electrònica (XPS, EDX, XAS i EELS en anglès, respectivament).^{46,48} En resum, aquesta capacitat de funcionalització superficial és un dels avantatges d'aquest material, ja que manté l'estructura 2D i permet millorar les seves propietats.⁴⁸ Com a conseqüència, les aplicacions dels MXenes s'han expandit sobretot en el camp de la biomedicina i com a dispositius d'emmagatzematge d'energia.

1.5.2. Sistema catalític (II): SAC

El segon sistema heterogeni que es detalla són els catalitzadors d'un sol àtom (SAC, en anglès). Es basen en un àtom metàl·lic aïllat estabilitzat pel suport o incrustat en un altre metall (*Figura 1.10*). Mostren certs avantatges com un rendiment excepcional, una reducció dels costos, una alta activitat, selectivitat i estabilitat.⁴⁹ A més, els SAC poden incorporar varietat de metalls, heteroàtoms i suports.⁴⁹ Així doncs, es tracta d'un camp de recerca transversal de la investigació química contemporània, que ha aparegut a partir de treballs pioners basats en espècies iòniques d'or o platí en una superfície de cèria⁵⁰ o les espècies oxidatives de cobalt i ferro coordinades amb nitrogen i oxigen en compostos de carboni.⁵¹ Els avenços en les tècniques experimentals han fet possible confirmar la presència exclusiva de centres metàl·lics aïllats. Un dels majors punts forts d'aquests centres aïllats és la uniformitat dels llocs actius en comparació amb les nanopartícules.⁵² La seva naturalesa ben definida és atractiva tant per raonar les relacions estructura-funció com per a la modelització computacional. A més, la semblança estructural propera amb complexos moleculars proporciona un pont entre la catàlisi homogènia i heterogènia.

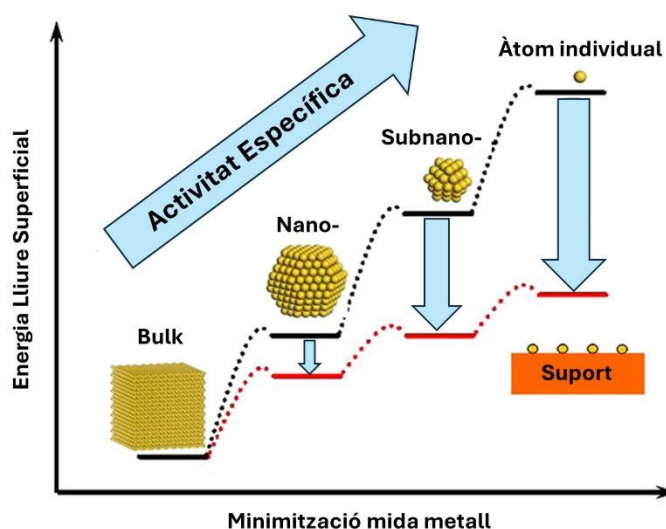


Figura 1.10. L'activitat específica per àtom de metall sol augmentar amb la disminució de la mida de les partícules metàl·liques. Imatge de Yang i col·laboradors adaptada.⁵²

En els darrers anys, ha crescut l'interès per comprendre i personalitzar l'entorn local dels àtoms individuals amb l'objectiu d'optimitzar les seves propietats geomètriques i electròniques, així com la seva reactivitat. L'hoste específic i l'entorn de coordinació determinen l'estructura electrònica del SAC.⁵³ Així doncs una unió forta mitjançant interaccions iòniques o covalents és normalment essencial per ancorar fermament els àtoms individuals induint a una possible transferència de càrrega significativa. La naturalesa catiònica o aniònica de l'element minoritari pot influir fortament en les seves característiques d'adsorció, tenint efectes beneficiosos o perjudicials en la catàlisi. El potencial dels catalitzadors d'àtoms individuals ha estat explorat en diverses aplicacions termo-, electro- i fotoquímiques, que van des de l'activació de molècules petites fins a la construcció de productes químics fins. Dins d'aquest ampli context, dues àrees prometen avenços revolucionaris: la substitució de catalitzadors basats en metalls preciosos en transformacions relacionades amb l'energia i la substitució de catalitzadors moleculars en síntesi orgànica. Diversos estudis^{54,55} han demostrat que els SACs presenten un rendiment superior en reaccions d' hidrogenació, d'oxidació de CO, de desplaçament invers d'aigua-gas (RWGS) i conversió de CO₂ (Figura 1.11). A més, la família dels materials SAC basats en Cu ha guanyat interès a causa de la seva capacitat per convertir el CO₂ en productes C₂₊ amb alta selectivitat.

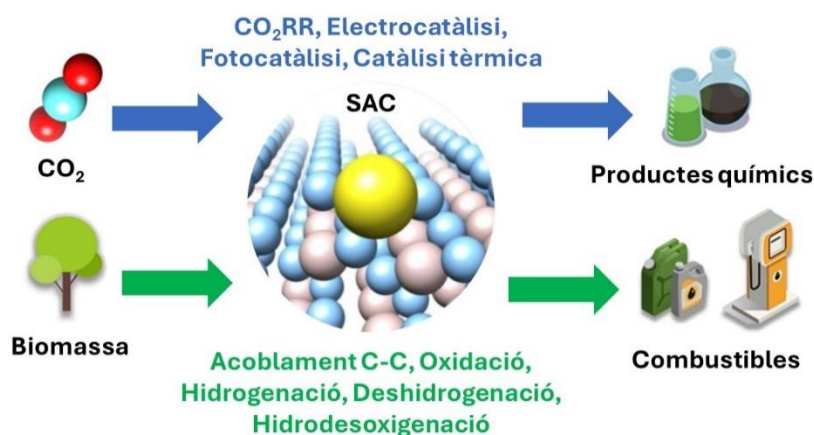


Figura 1.11. Esquema de l'ús dels catalitzadors d'un sol àtom en reaccions per a la producció de combustibles renovables i productes químics a partir de biomassa i CO₂. Imatge adaptada de Lu i col·laboradors.⁵⁵

Els àtoms individuals no són l'única entitat d'elements minoritaris amb el potencial d'aconseguir una dispersió atòmica, és a dir, d'estendre's sobre la superfície catalítica. Entendre els efectes de la nuclearitat és crucial, ja que afegir o eliminar un àtom pot influir en les propietats dels metalls així com en la interacció amb el material hoste (superfície o suport). L'ús de clústers dispersos atòmicament permet augmentar les càrregues metàl·liques i la versatilitat del sistema proporcionant àtoms veïns d'identitat química definida. En el disseny atòmic d'aquests sistemes, els investigadors han superat les fronteres experimentals de caracterització degut a la dificultat per verificar les estructures creades i s'ha generat una dependència creixent dels mètodes computacionals per donar suport a les hipòtesis sobre la reactivitat observada. Els avenços en el rendiment catalític dels SACs en comparació amb els catalitzadors heterogenis tradicionals demostren de manera convincent el gran potencial d'aquests materials en diverses aplicacions, però són necessaris més avenços en la síntesi controlada i la seva caracterització per tal d'avançar en el disseny, en la comprensió dels llocs actius i en les condicions de reacció.

1.5.3. Sistema catalític (III): 2D-(g-C₃N₄)

El tercer sistema heterogeni que es descriu és el nitrur de carboni gràfic (g-C₃N₄).⁵⁶ Aquest material bidimensional té una estructura semblant al grafè, d'aquí el seu nom. Cada capa, unides per forces de van der Waals dèbils, conté unitats periòdiques d'heptazina (C₃N₃) connectades mitjançant amines terciàries (*Figura 1.12*). D'una banda, els àtoms de carboni adopten una hibridació sp² responsable de la formació d'enllaços p deslocalitzats. D'altra banda, la presència dels àtoms de nitrogen proporcionen parells d'electrons solitaris, així doncs es forma una xarxa rica en electrons facilitant la seva mobilitat i la separació de càrregues per capturar ions metàl·lics en els lligands. Aquests parells d'electrons també promouen la corrugació de les capes a causa de les seves repulsions electròniques, tot i que els fenòmens de corrugació afavoreixen la generació de llocs actius per a la deposició de metalls.⁵⁷

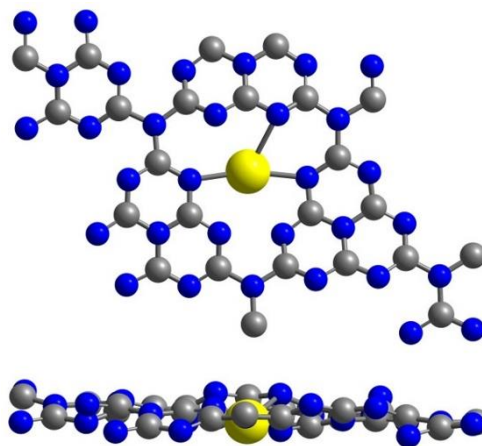


Figura 1.12. Esbossos de monocapa amb fórmula química M₁@g-C₃N₄ on M és un metall suportat, amb vista superior (amunt) i lateral (avall). Els colors dels àtoms són: metall (groc), carboni (gris), nitrogen (blau).

És important mencionar altres propietats que presenta el g-C₃N₄ segons la seva composició química. En un primer lloc, l'estructura electrònica de banda del g-C₃N₄ juga un paper clau en la seva activitat fotocatalítica. Mostra una banda prohibida (bandgap, en anglès) moderada, al voltant de 2.7-2.8 eV, fet que el fa ser un material sensible a la llum visible.⁵⁸ Per tant, els fotons amb una energia igual o superior al bandgap poden excitar electrons de la banda de valència a la banda de conducció, iniciant el procés fotocatalític. El valor de la banda prohibida permet que el g-C₃N₄ aprofiti una porció substancial de l'espectre solar, així doncs el fa efectiu per a aplicacions impulsades per l'energia solar. En segon lloc, l'estructura formada capa a capa resulta en una superfície que proporciona nombrosos llocs per a l'adsorció de reactius i reaccions fotocatalítiques. L'espai intercapil·lar entre les capes de g-C₃N₄ es pot ajustar per crear porositat facilitant el transport de massa i una bona accessibilitat dels reactius. Finalment, la superfície del g-C₃N₄ es pot funcionalitzar amb grups amino, hidroxil o carboxil.⁵⁹ Aquestes modificacions poden influir en la càrrega superficial del material, la hidrofília i la reactivitat química, adaptant-lo a aplicacions específiques. La funcionalització de la superfície també permet l'adherència de co-catalitzadors, millorant la separació de càrregues i el rendiment fotocatalític global. Al llarg dels anys, la síntesi del g-C₃N₄ ha mostrat un gran desenvolupament donant fruit a processos i metodologies sintètiques fàcils.⁵⁹ Alguns exemples d'aquests mètodes de síntesi clau són: la deposició química de vapor (**a**) que permet dipositar pel·lícules primes del material precursor des d'un estat gasós a un estat

sòlid, la polimerització tèrmica **(b)** que és quan el monòmer es converteix en polímer únicament mitjançant energia tèrmica o les estratègies de dopatge **(c)** per introduir altres elements atòmics en el g-C₃N₄, respectivament. Aquests mètodes, resumits visualment a la *Figura 1.13*, permeten un control de les condicions de síntesi acurat, reduir costos o millorar el rendiment, és a dir, obtenir una conversió gairebé total del material sintètic inicial en el sistema catalític g-C₃N₄.⁵⁹

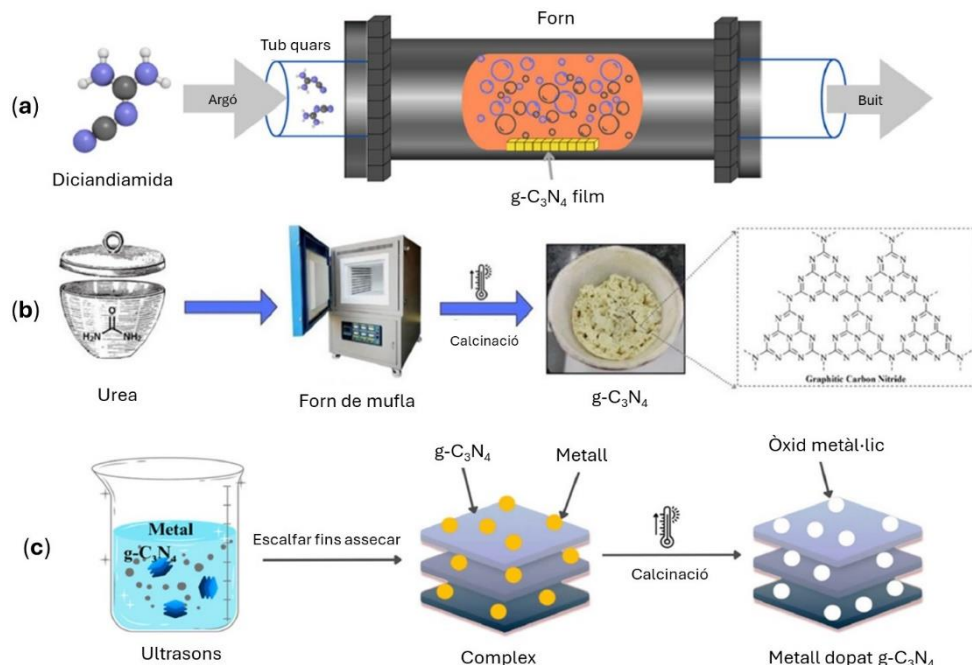


Figura 1.13. Mètodes de síntesi clau per obtenir g-C₃N₄ com **(a)** la deposició química de vapor, **(b)** la polimerització tèrmica o **(c)** estratègies de dopatge per introduir altres elements atòmics. Imatge adaptada de Bhandari i col·laboradors.⁵⁹

Finalment, els materials basats en carboni, en general s'utilitzen com a suports SAC per millorar la reacció de reducció d'oxigen,⁶⁰ la reacció d'evolució d'oxigen,⁶¹ la reacció d'evolució d'hidrogen⁶² i la CO₂RR,⁶³ entre altres, millorant així les activitats electroquímiques. A més, com ja s'ha esmentat, també s'ha usat com a fotocatalitzador. La seva àmplia gamma d'aplicacions abasta diversos dominis, cadascun contribuint a l'avenç de la sostenibilitat, com en reaccions per obtenir productes orgànics, la producció d'hidrogen a partir de la divisió de l'aigua, així com el tractament i la purificació d'aquesta i de l'aire, o com a materials per a plaques solars entre altres. En resum, les perspectives futures pel g-C₃N₄ són extraordinàriament prometedores, impulsades per la investigació en curs i estratègies innovadores. A mesura que el món continua prioritzant la sostenibilitat ambiental i l'energia neta, el g-C₃N₄ es manté al capdavant d'aquests avenços, representant una pedra angular en el camí cap a un futur més verd i sostenible.

1.5.4. Sistema catalític (IV): Complexos metàl·lics-salen

El quart, i últim sistema catalític que es detalla en aquest capítol, és l'únic sistema homogeni estudiat en aquesta tesi doctoral, els complexos de coordinació metàl·lics basats en lligands salen. El terme "salen" fa referència a una classe de bases de Schiff que són el producte de la condensació de dos equivalents d'un aldehyd arílic, més comunament el salicilaldehyd, amb un equivalent de diamina (*Figura 1.14 a*). El prototip de salen, N,N'-

bis-(salicilaldehid)etilendiamina, va ser sintetitzat per primera vegada el 1889 i es va descobrir que el compost formava un complex estable amb coure.⁶⁴ Així doncs, les bases de Schiff (bis-N,N,O,O-tetradentades) actuen com a lligands per a un gran nombre de ions metàl·lics.

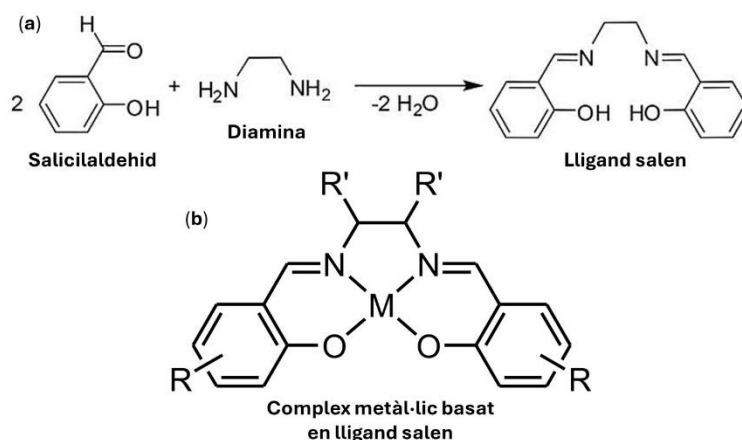


Figura 1.14. (a) Procés de condensació sintètica per la formació de lligands tipus salen. (b) Estructura química d'un complex metàl·lic basat en lligands salen.

Pel que fa les propietats dels lligands salen, la seva geometria tetradentada permet formar complexos de coordinació amb una àmplia gamma de metalls (*Figura 1.14 b*). El nucli metàl·lic d'aquests complexos pot ocupar diversos estats d'oxidació que poden ser químicament molt estables, i el complex resultant facilita reaccions com l'oxidació asimètrica. Com que té un lligand salen quiral envoltant el nucli metàl·lic, per un catalitzador de tipus salen-metall, l'entorn asimètric del complex acostuma a dirigir la reacció cap a un dels diversos resultats estereoquímics possibles. També la selecció dels substituents en la part salicil (R, *Figura 1.14 b*) dels complexos salen-metall és de gran ajuda per "ajustar" el catalitzador, no només pel que fa a les seves propietats estèriques, sinó també per a característiques electròniques que optimitzin el seu rendiment.⁶⁵ Per exemple, la incorporació de substituents donadors d'electrons, com grups metoxi, pot estabilitzar l'estat d'oxidació del nucli metàl·lic en un complex que d'altra manera seria massa inestable per a un ús pràctic. Existeixen fins a cinc mètodes per preparar complexos metàl·lics a partir del lligand salen progenitor representats esquemàticament a la *Figura 1.15*.⁶⁶

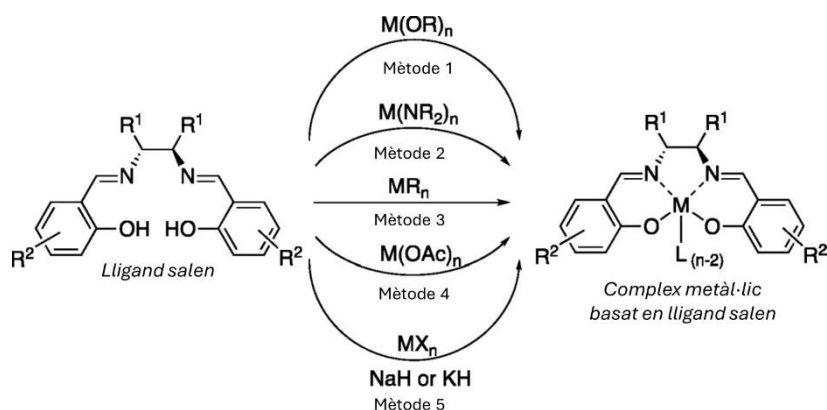


Figura 1.15. Esquema dels cinc mètodes de síntesi més comuns per preparar complexos metàl·lics a partir del lligand salen progenitor.

Les característiques estructurals presents en el lligand, la naturalesa del nucli metàl·lic, com el seu estat d'oxidació, i especialment la conformació reactiva del complex metàl·lic permeten un intercanvi d'informació estereoquímica entre el sistema de tipus salen-metall a un producte de reacció. La majoria dels complexos salen-metall adopten una configuració octaèdrica al coordinar-se amb el metall a través dels dos àtoms de nitrogen i els dos àtoms d'oxigen, però també amb lligands neutres o aniónics ocupant els llocs vacants.⁶⁶ Quan hi ha contraions metàl·lics no coordinants, com el PF_6^- o el ClO_4^- , els llocs vacants al centre metàl·lic poden ser ocupats per una molècula del dissolvent emprat. Per a un complex octaèdric salen-metall amb dos lligands auxiliars coordinants, hi ha tres configuracions⁶⁶ possibles: (i) trans amb dos lligands apicals, (ii) cis- α amb dos lligands equatorials, o (iii) cis- β amb un lligand apical i un equatorial. Quan els lligands auxiliars són monodentats, els complexos salen-metall generalment adopten una configuració trans, i la catàlisi es produeix mitjançant el reemplaçament d'un lligand apical per una entitat reactiva com l'oxigen. Mentrestant, el metall electrofílic coordina el substrat.

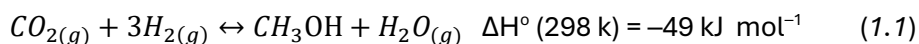
En resum, els complexos quirals salen-metall es troben entre els catalitzadors asimètrics més versàtils i han trobat utilitat en camps que van des de la química dels materials fins a la síntesi orgànica. Aquests complexos són capaços d'induir quiralitat en productes formiats a partir d'una gran varietat de processos químics, sovint mitjançant l'estereoinducció. Els lligands salen es poden ajustar per complir certes propietats estèriques i electròniques, i la seva capacitat de coordinació amb un gran nombre de metalls li dona una utilitat molt àmplia en la catàlisi asimètrica.

1.6. Reaccions valorització CO_2 estudiades

En aquesta última secció es descriuen en detall les tres reaccions de valorització de CO_2 estudiades en aquesta tesi doctoral que impliquen la conversió del CO_2 a productes d'alt valor afegit. Les dues primeres en catàlisi heterogènia mentre que la tercera correspon a la catàlisi homogènia.

1.6.1. Hidrogenació de CO_2 a metanol

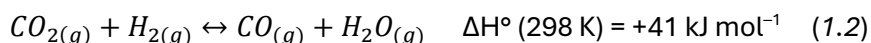
La primera reacció estudiada és la hidrogenació de CO_2 a metanol (CH_3OH). El metanol és una matèria orgànica crucial per a la indústria química, ja que és un precursor de diversos productes químics d'alt valor com el formaldehid, l'àcid acètic i l'èter metil-terc-butil.⁷¹ A més a més, amb l'exhauriment de les fonts d'energia no renovables, el metanol és un excel·lent candidat com a combustible industrial i de transport, amb capacitat per substituir la benzina, gasoil i gas natural.⁶⁷ Segons el concepte d'economia del metanol, ideat per Olah i col·laboradors,⁶⁸ el metanol podria jugar un paper indispensable en el futur, essent la hidrogenació directa de CO_2 a metanol, una de les seves rutes regeneratives més prometedores (*Equació 1.1*).



L'economia del metanol representa una alternativa al cicle del carboni natural com és la fotosíntesi i, per tant, la conversió de CO_2 a metanol és una de les rutes més atractives i rendibles en la captura, ús i emmagatzematge del diòxid de carboni (CCUS). L'hidrogen necessari per a la hidrogenació del CO_2 cal ser produït mitjançant l'ús d'energia renovable, com l'energia solar, eòlica o geotèrmica.⁶⁹ Aquest hidrogen “verd” és indispensable per

procurar que la seva producció i l'ús posterior siguin opcions netes i sostenibles. Ja s'ha integrat tant en investigacions de laboratori com en implementacions pràctiques.⁶⁹

Pel que fa als catalitzadors emprats, la selecció per triar l'adequat és crucial per impulsar l'ús de l'hidrogen i evitar reaccions competitives que formin altres productes diferents del metanol. En aquest context, hi ha un aspecte crític en la hidrogenació directa del CO₂, la reacció competitiva RWGS (*Equació 2*) que disminueix la selectivitat cap al metanol formant CO. La producció de CO disminueix dràsticament les opcions per obtenir metanol així com formar grans quantitats d'aigua també pot disminuir l'activitat del catalitzador i reduir-ne l'estabilitat.⁷⁰



Recentment s'han investigat molts catalitzadors heterogenis basats en coure (Cu) per a aquest propòsit⁷¹ i, a més, han estat àmpliament estudiats per la seva similitud amb la conversió de gas de síntesi a metanol.⁷² El catalitzador industrial basat en Cu (Cu-Zn/Al₂O₃), el qual mostra una naturalesa altament dinàmica,⁷³ promou la síntesi de metanol⁷⁴ a partir d'una síntesi de mescla de gasos (CO₂/CO/H₂) a pressions ($P = 50$ a 100 bar) i temperatures ($T = 200^\circ$ a 300°C) elevades. Tanmateix, aquests catalitzadors presenten cicles de vida curts i baixa activitat a temperatures més baixes, on la síntesi de metanol és més favorable termodinàmicament.⁷⁴ Com a alternatives, ja que els catalitzadors de metalls preciosos han mostrat baixa selectivitat, els òxids bimetàl·lics com els sistemes de Pd-Zn o Ni-Ga han emergit com a catalitzadors actius, estables i econòmics.⁷⁵ Un altre sistema catalític estudiat en més profunditat i ja esmentat dins d'aquesta tesi doctoral, és el material 2D anomenat MXene juntament amb el catalitzador SAC. La seva combinació ha permès el desenvolupament d'un nou marc de catalitzadors⁷⁶ on entendre la implicació dels seus diversos llocs de reactivitat (l'àtom metàl·lic, la interfície metall-suport i el MXene com a suport) són claus per entendre com funcionen i el mecanisme que promouen. Una altra de les preguntes obertes en els catalitzadors basats en Cu i els sistemes MXene-SAC és quina és la font de carboni que usen en últim terme per tal de produir metanol, a partir del CO₂ directe o del CO provinent de la RWGS.^{77,78} Les qüestions mecanístiques respecte l'obtenció del metanol segueixen obertes (*Figura 1.16*).

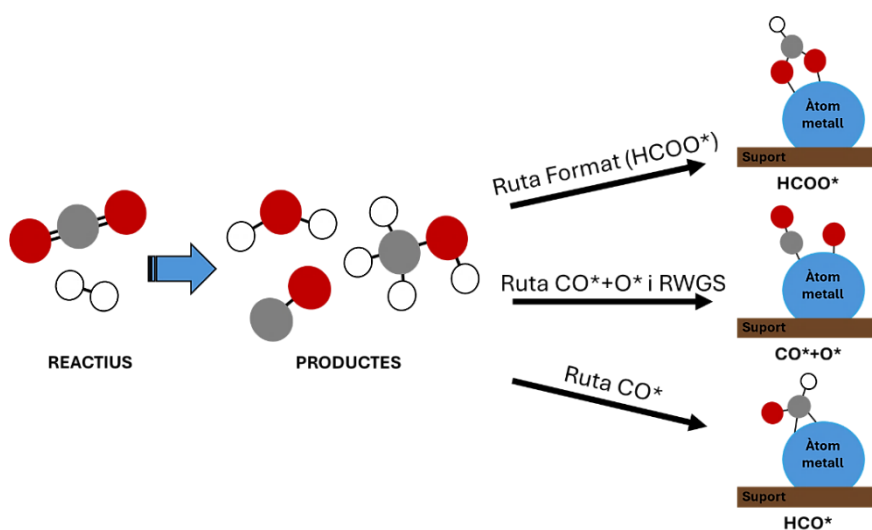


Figura 1.16. Vies d'hidrogenació del CO₂ als principals productes a través dels possibles mecanismes de reacció estudiats en aquesta tesi doctoral.

Al Capítol 4 d'aquesta tesi doctoral, mitjançant l'ús de càlculs DFT, avaluem els perfils d'energia de la hidrogenació CO_2/CO i la reacció RWGS mitjançant el catalitzador $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{C}$ (sistema MXene-SAC) per tal de respondre als aspectes mecanístics claus de la reacció. Al Capítol 5, s'avalua l'activació de la molècula de CO_2 en sistemes MXene-SAC per diferents àtoms metàl·lics i 2 suports (Mo_2C i Ti_2C). Tots dos capítols ofereixen aspectes crucials per intentar raonar la reactivitat i la selectivitat d'aquest sistema catalític.

1.6.2. Reacció de reducció de CO_2

La segona reacció estudiada és la reducció electroquímica del CO_2 (CO_2RR). És una reacció amb gran potencial gràcies als seus avantatges combinada amb l'ús de l'electricitat provinent de fonts renovables.⁷⁹ Pel que fa en les condicions de reacció, evita l'ús de temperatures i pressions altes. I, finalment, els sistemes electrocatalítics són senzills de sintetitzar.⁸⁰ Així doncs aquesta reacció ofereix un camí prometedori i atractiu, per la indústria i l'àmbit acadèmic, per a l'emmagatzematge i la conversió d'energia sostenible mitjançant un cicle redox a baixa temperatura. Malgrat això, la CO_2RR encara es veu obstaculitzada per la manca de catalitzadors eficients, ja que avui en dia encara presenten baixa eficiència energètica, velocitat de reacció limitada i una selectivitat pobre cap a espècies reduïdes de carboni.⁸⁰ A més a més, en termes termodinàmics, els potencials de reducció del CO_2 , cap als principals intermedis i productes, estan a $\pm 0,2$ V de la reacció d'evolució de l'hidrogen (HER, en anglès).⁸¹ Tanmateix, la barrera d'activació elevada del CO_2 i les vies de reacció, que impliquen múltiples passos de transferència d'electrons, resulten en una cinètica lenta per a la CO_2RR , mostrant sobrepotencials alts i una selectivitat baixa.⁸² La *Figura 1.17* representa alguns dels processos esmentats per la CO_2RR . Aquests processos depenen dels electrocatalitzadors emprats, ja que poden reduir el sobrepotencial necessari, acceleren les velocitats de reacció i millorar-ne la selectivitat cap als intermedis o productes desitjats.⁸³

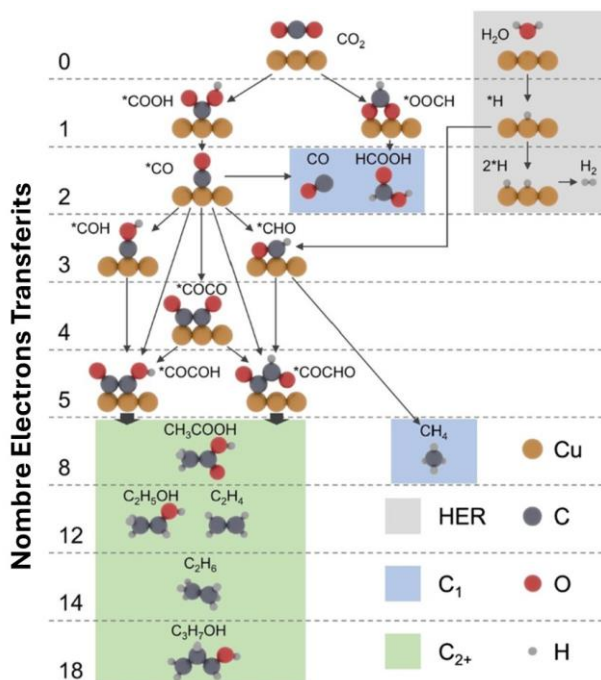


Figura 1.17. Possibles vies de reacció del CO_2RR electroquímic cap a productes de carboni. Imatge extreta i adaptada de Jiang i col·laboradors.⁸³

Els electrocatalitzadors de CO₂RR que s'han estudiat es basen en compostos organometàl·lics,⁸⁴ materials metàl·lics (òxids o aliatges)⁸⁵ i els materials basats en carboni.⁸⁶ Recentment, els catalitzadors SACs també s'han usat en aplicacions electroquímiques i han mostrat resultats prometedors en termes d'activitat, selectivitat i durabilitat.⁸⁷ Pel que fa als suports emprats pels SACs o petits clústers metàl·lics, els òxids metàl·lics exhibeixen fortes interaccions que promouen una alta activitat catalítica per a la CO₂RR. No obstant això, cal destacar que les espècies d'oxigen en els suports d'òxid metàl·lic poden oxidar els àtoms metàl·lics únics, cosa que podria disminuir la seva eficiència catalítica.⁸⁷ En canvi, els suports basats en carboni dopats amb nitrogen, com ara el g-C₃N₄ presenten un potencial més prometedori per a la CO₂RR.⁸⁸⁻⁹⁰ L'estructura bidimensional del g-C₃N₄, té una estabilitat remarcable en els dominis tèrmic, físic i químic, a més de la seva fàcil síntesi. Aquest material, ha demostrat ser un suport adequat per a la reducció electroquímica del CO₂, actuant de manera eficient per a SACs com els àtoms de Cu, Pd i Pt.⁸⁸⁻⁹⁰ Com s'ha esmentat anteriorment, la HER actua com una reacció competitiva que sovint condueix la CO₂RR a un rendiment deficient degut al seu impacte en la selectivitat.⁸¹ Per tant, és important evitar l'ús de catalitzadors amb baixos o moderats sobrepotencials per a l'HER.

Al Capítol 6 d'aquesta tesi doctoral, avaluem mitjançant càlculs DFT, la CO₂RR utilitzant un catalitzador basat en àtoms únics de metalls de transició de primera fila ancorats en una monocapa del material 2D-g-C₃N₄ així com també el possible ús avaluador de la HER.

1.6.3. Cicloadició de CO₂ a epòxids

La tercera i última reacció estudiada és l'acoblament del CO₂ en epòxids per tal d'obtenir carbonats cíclics útils. En aquest cas la transformació del diòxid de carboni no implica la reducció del carboni i cal considerar l'origen de l'epòxid, ja que si són derivats de recursos renovables, el procés esdevé sostenible. Pel que fa als sistemes catalítics emprats, s'ha demostrat que cap és efectiu per a tots els tipus d'epòxid i per obtenir selectivament les espècies orgàniques desitjades.⁹¹ Per tant segons l'epòxid emprat, alguns aspectes del catalitzador poden ser modificats com l'estructura del lligand, del metall o de l'iniciador (espècie química que promou l'obertura de l'anell de l'epòxid).

En el cas de l'addició cíclica CO₂ a epòxids (*Figura 1.18*), nombrosos catalitzadors metàl·lics i sense metall són molt efectius en la formació de carbonats cíclics a partir d'una àmplia varietat d'epòxids.⁹² Aquests carbonats cíclics tenen moltes aplicacions, com a solvents apròtics verds, electròlits per a bateries de ions de liti i com a intermedis importants en la síntesi de molècules petites i polímers d'ús en la indústria farmacèutica.⁹¹ Així doncs, en vista del seu fort potencial econòmic i la seva utilitat, hi ha una gran demanda per tal de millorar les seves rutes sintètiques, tot disminuint-ne els costos de producció.

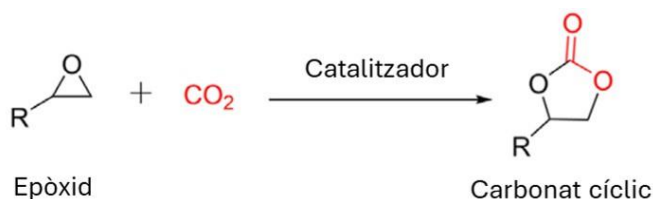


Figura 1.18. Esquema general de les estructures químiques involucrades de la síntesi de carbonats cíclics a partir d'epòxids i CO₂.

Els sistemes de catalitzadors capaços de facilitar aquesta cicloadició són: els catalitzadors metàl·lics (catàlisi homogènia i heterogènia,) els líquids iònics, els biocatalitzadors, els nano-catalitzadors i, més recentment, els organocatalitzadors.⁹³⁻⁹⁵ Des d'un punt de vista mecanístic,⁹⁶ esquematitzat de manera general a la *Figura 1.19*, aquests sistemes de catalitzadors tenen llocs amb caràcter d'àcid de Lewis, capaços de coordinar-se amb l'àtom d'oxigen dels epòxids, activant-los per a l'atac d'un nucleòfil que permet l'obertura de l'anell de l'epòxid. Aquest intermediari experimenta una inserció de CO₂, formant carbonat, el qual, mitjançant el tancament de l'anell intramolecular, dona lloc al carbonat cíclic final. Els complexos de coordinació homogènia basats en metalls com el Zn, Co, Mn, Fe, Cr, Mg i Al van ser els primers sistemes catalítics utilitzats.⁹⁷ Molts d'aquests catalitzadors operen a temperatures i pressions de CO₂ elevades o manquen de selectivitat. Per tant, hi ha un fort interès per desenvolupar nous catalitzadors basats en metalls que puguin operar en condicions suaus i que siguin atractius en termes de cost i d'impacte ambiental. En aquest sentit, s'han desenvolupat recentment diversos organocatalitzadors. També entre els avenços destacats, s'inclouen dendrímers suportats amb iodurs d'amoni i fosfoni,⁹⁸ sals de tetrabutilamoni,⁹⁹ i complexos metàl·lics basats en lligands salen.¹⁰⁰ Aquests catalitzadors han demostrat una activitat millorada en comparació amb els sistemes catalítics tradicionals, ja que disminueixen significativament les barreres energètiques associades al procés de cicloadició.

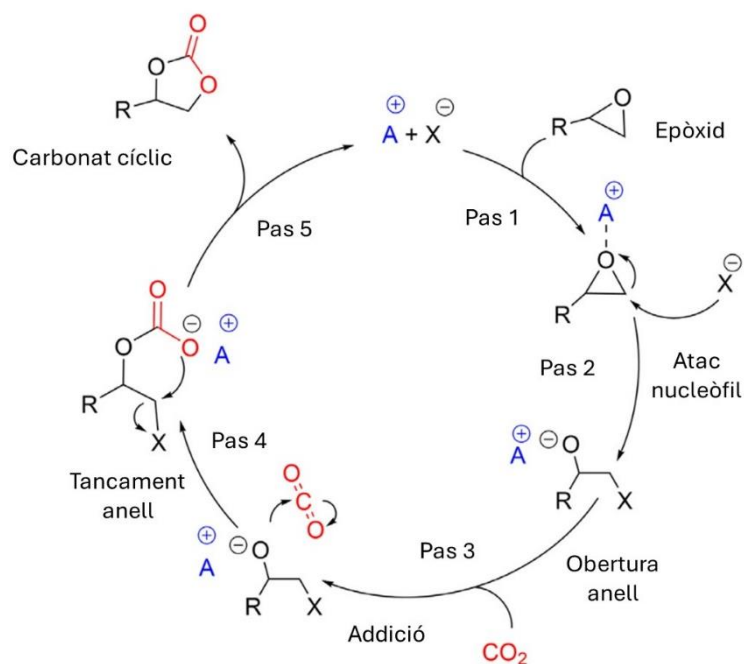


Figura 1.19. Mecanisme de reacció general de formació de carbonats cíclics en presència d'un catalitzador àcid-base. Imatge extreta i adaptada de Rehman i col·laboradors.¹⁰⁰

Al Capítol 7, s'avaluen a nivell computacional alguns complexos metàl·lics basats en lligands salen que catalitzen la cicloadició de CO₂ a uns epòxids seleccionats per tal d'obtenir carbonats cíclics.

1.7. Referències

1. Crowley T. J., Causes of climate change over the past 1000 years. *Science*, **289**(5477), 270–277 (2000).
2. Coumou D., Rahmstorf S., A decade of weather extremes. *Nat. Clim. Change*, **2**(7), 491–496 (2012).
3. Arrhenius S., On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground. *Philos. Mag. J. Sci.*, **41**(5), 237–276 (1896).
4. Masson-Delmotte V., Zhai P., Pirani A., Connors S. L., Péan C., Berger S., Caud N., Chen Y., Goldfarb L., Gomis M. I., Huang M., Leitzell K., Lonnoy E., Matthews J. B. R., Maycock T. K., Waterfield T., Yelekçi O., Yu R., Zhou B, *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC Report* (2021).
5. Lee H., Romero J., *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the IPCC. IPCC Report* (2023).
6. Le Quéré C. i col·laboradors, Global carbon budget 2018. *Earth Syst. Sci. Data*, **10**(4), 2141–2194 (2018).
7. Bashir A., Ali M., Patil S., Aljawad M. S., Mahmoud M., Al-Shehri D., Hoteit H., Kamal M. S., Comprehensive review of CO₂ geological storage: Exploring principles, mechanisms, and prospects. *Earth-Sci. Rev.*, **249**, 104672 (2024).
8. Doney S. C., Fabry V. J., Feely R. A., Kleypas J. A., Ocean acidification: The other CO₂ problem. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, **1**(1), 169–192 (2009).
9. Friedlingstein P. i col·laboradors, *Global carbon budget 2019. Earth Syst. Sci. Data*, **11**(4), 1783–1838 (2019).
10. NASA. *Global Climate Change: Vital Signs of the Planet*. <https://climate.nasa.gov/> (2020).
11. Boden T. A., Marland G., Andres R. J. *Global, regional, and national fossil-fuel CO₂ emissions*. Carbon Dioxide Information Analysis Center (2017).
12. World Health Organization. *COP29 special report on climate change and health: Health is the argument for climate action*. WHO, Geneva (2024).
13. Boot-Handford M. E., Abanades J. C., Anthony E. J., Blunt M. J., Brandani S., Mac Dowell N., Fernández J. R., Ferrari M.-C., Gross R., Hallett J. P., Haszeldine R. S., Heptonstall P., Lyngfelt A., Makuch Z., Mangano E., Porter R. T. J., Pourkashanian M., Rochelle G. T., Shah N., Yao J. G., Fennell P. S., Carbon capture and storage update. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 130–189 (2014).
14. Chery D., Poignet J.-C., Cassir M., Ringuedé A., Overview on CO₂ valorization: Challenge of molten carbonates. *Front. Energy Res.*, **3**, 1–10 (2015).
15. Adamu A., Russo-Abegão F., Boodhoo K. Process intensification technologies for CO₂ capture and conversion – a review. *BMC Chem. Eng.*, **2**, 2-20 (2020).
16. Alam M. I., Kattel S., Xu B., Chen J. G., Mechanistic and multiscale aspects of thermo-catalytic CO₂ conversion to C1 products. *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 6601–6629 (2021).
17. Estevez R., Aguado-Deblas L., Bautista F. M., López-Tenllado F. J., Romero A. A., Luna D., A review on green hydrogen valorization by heterogeneous catalytic hydrogenation of captured CO₂ into value-added products. *Catalysts*, **12**(12), 1555-1597 (2022).
18. Zhao Y., Liu Z., Transformation of CO₂ into valuable chemicals. In: Han B., Wu T. (eds), *Green Chemistry and Chemical Engineering*. Springer, New York, NY (2019). https://doi.org/10.1007/978-1-4939-9060-3_1011

19. Curtiss L. A., Raghavachari K., Redfern P. C., Pople J. A., Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation. *J. Chem. Phys.*, **106**, 1063–1079 (1997).
20. Álvarez A., Bansode A., Urakawa A., Towards understanding the heterogeneous catalytic reduction of CO₂ to methanol. *ChemPhysChem*, **18**, 3135–3141 (2017).
21. Mondal B., Song J., Neese F., Ye S., Bio-inspired mechanistic insights into CO₂ reduction. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **25**, 103–109 (2015).
22. Nakamura S., Hatakeyama M., Wang Y., Ogata K., Fujii K., A Basic Quantum Chemical Review on the Activation of CO₂. *Advances in CO₂ Capture, Sequestration, and Conversion*. ACS Symposium Series, Vol. 1194, Chapter 5, pp. 123–134 (2015).
23. Schröder D., Schalley A. C., Harvey N. J., Schwarz H., On the formation of the carbon dioxide anion radical CO₂^{•-} in the gas phase. *Int. J. Mass Spectrom.*, **185**(187), 25–35 (1999).
24. Fernández-Caso K., Díaz-Sainz G., Alvarez-Guerra M., Irabien A., Electroreduction of CO₂: Advances in the Continuous Production of Formic Acid and Formate. *ACS Energy Lett.*, **8**(4), 1992–2024 (2023).
25. Cheng D., Negreiros F. R., Aprà E., Fortunelli A., Computational Approaches to the Chemical Conversion of Carbon Dioxide. *ChemSusChem*, **6**(6), 944–965 (2013).
26. Liu X., Sun L., Deng W.-Q., Theoretical investigation of CO₂ adsorption and dissociation on low index surfaces of transition metals. *J. Phys. Chem. C*, **122**(15), 8306–8314 (2018).
27. Gómez-Marín A.-M., Hernández-Ortiz J. P., Langmuir–Hinshelwood mechanism including lateral interactions and species diffusion for CO electro-oxidation on metallic surfaces. *J. Phys. Chem. C*, **118**(5), 2475–2486 (2014).
28. Prins R., Eley–Rideal, the other mechanism. *Top. Catal.*, **61**, 714–721 (2018).
29. Lee K., Yan H., Sun Q., Zhang Z., Yan N., Mechanism-guided catalyst design for CO₂ hydrogenation to formate and methanol. *Acc. Mater. Res.*, **4**(9), 746–757 (2023).
30. Sánchez-Sánchez A., Suárez-García F., Martínez-Alonso A., Tascón J. M. D., Influence of porous texture and surface chemistry on the CO₂ adsorption capacity of porous carbons: acidic and basic site interactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**(23), 21237–21247 (2014).
31. Royer E., Sur un nouveau mode de formation des carbonates. *C. R. Acad. Sci.*, **70**, 731–735 (1870).
32. Han J., Bai X., Xu X., Bai X., Husile A., Zhang S., Qi L., Guan J. Advances and challenges in the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Chem. Sci.*, **15**(21), 7870–7907 (2024).
33. Liu Y., Qiao J., Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: Fundamentals and Technologies. *CRC Press*, pp. 1–46 (2016).
34. Verma S., Lu X., Ma S., Masel R. I., Kenis P. J. A., The effect of electrolyte composition on the electroreduction of CO₂ to CO on Ag based gas diffusion electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 7075–7084 (2016).
35. McNaught A. D., Wilkinson A., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*. Blackwell Scientific Publications (eds), Oxford (1997).
36. Rothenberg G., *Catalysis: Concepts and Green Applications*. Wiley-VCH, Weinheim (2008), ISBN:9-783-52731-8247.
37. Chorkendor I., Niemantsverdriet J. W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH, Weinheim (2007), ISBN 3-527-30574-2.
38. van Leeuwen P. W. N., *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2004), ISBN 1-4020-3176-9.

39. Hagen J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Wiley-VCH, Weinheim (2006), ISBN: 978-3-527-33165-9.
40. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., Niu J., Heon M., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M. W., Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Adv. Mater.*, **23**(37), 4248–4253 (2011).
41. Morales-García Á., Fernández-Fernández A., Viñes F., Illas F., CO₂ abatement using two-dimensional MXene carbides. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 3381–3385 (2018).
42. Anasori B., Lukatskaya M. R., Gogotsi Y., 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16098 (2017).
43. Kurlov A., Deeva E. B., Abdala P. M., Vile G., Baudouin D., Krumeich F., Capdevila-Cortada M., López N., Copéret C., Exploiting two-dimensional morphology of molybdenum oxycarbide to enable efficient catalytic dry reforming of methane. *Nat. Commun.*, **11**, 4920 (2020).
44. Anasori B., Gogotsi Y., MXenes: trends, growth, and future directions. *Graphene 2D Mater.*, **7**, 75–79 (2022).
45. Zhang X., Lv R., Wang A., Guo W., Liu X., Luo J., MXene aerogel scaffolds for high-rate lithium metal anodes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 15028–15033 (2018).
46. Lim K. R. G., Shekhirev M., Wyatt B. C., Anasori B., Gogotsi Y., Seh Z. W., Fundamentals of MXene synthesis. *Nat. Synth.*, **1**, 601–614 (2022).
47. Michałowski P. P., Anayee M., Mathis T. S., Maleski K., Sarycheva A., Shuck C. E., Gogotsi Y., Oxycarbide MXenes and MAX phases identification using monoatomic layer-by-layer analysis. *Nat. Nanotechnol.*, **17**, 1192–1197 (2022).
48. Tang M., Li J., Wang Y., Han W., Xu S., Lu M., Zhang W., Li H., Surface terminations of MXene: synthesis, characterization, and properties. *Symmetry*, **14**, 2232 (2022).
49. Creissen C. E., Fontecave M., Keeping sight of copper in single-atom catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction. *Nat. Commun.*, **13**, 2280 (2022).
50. Fu Q., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M., Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science*, **301**, 935–938 (2003).
51. Bashyam R., Zelenay P., A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature*, **443**, 63–66 (2006).
52. Yang X.-F., Wang A., Qiao B., Li J., Liu J., Zhang T., Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis. *Acc. Chem. Res.*, **46**(8), 1740–1748 (2013).
53. Lu Y., Wang J., Yu L., Kovarik L., Zhang X., Hoffman A. S., Gallo A., Bare S. R., Senanayake S. D., Sautet P., Lin S., Guo H., Greeley J., Wang Y., Identification of the active complex for CO oxidation over single-atom Ir-on-MgAl₂O₄ catalysts. *Nat. Catal.*, **2**(2), 149–156 (2019).
54. Zhu Y., Yang X., Peng C., Priest C., Mei Y., Wu G., Carbon-supported single metal site catalysts for electrochemical CO₂ reduction to CO and beyond. *Small*, **17**(16), 2005148 (2021).
55. Lu Y., Zhang Z., Wang H., Wang Y., Toward efficient single-atom catalysts for renewable fuels and chemicals production from biomass and CO₂. *Appl. Catal. B: Environ.*, **292**, 120162 (2021).
56. Lu Q., Eid K., Li W., Abdullah A. M., Xu G., Varma R. S., Engineering graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for catalytic reduction of CO₂ to fuels and chemicals: strategy and mechanism. *Green Chem.*, **23**, 5394 (2021).

57. Azofra L. M., MacFarlane D. R., Sun C., A DFT study of planar vs. corrugated graphene-like carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) and its role in the catalytic performance of CO_2 conversion. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 18507–18514 (2016).
58. Singh P. P., Srivastava V., Recent advances in visible-light graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) photocatalysts for chemical transformations. *RSC Adv.*, **12**, 18245–18265 (2022).
59. Bhanderi D., Lakhani P., Modi C. K., Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) as an emerging photocatalyst: a comprehensive review. *RSC Sustain.*, **2**, 265–288 (2024).
60. Wang Y., Li Q., Zhang L. C., Wu Y., Chen H., Li T., Xu M., Bao S.-J., A gel-limiting strategy for large-scale fabrication of Fe-N-C single-atom ORR catalysts. *J. Mater. Chem. A*, **9**, 7137–7142 (2021).
61. Ying Y., Fan K., Luo X., Qiao J., Huang H. Unravelling the origin of bifunctional OER/ORR activity for single-atom catalysts on C_2N by DFT and machine learning. *J. Mater. Chem. A*, **9**, 16860–16867 (2021).
62. Zeng L., Dai C., Liu B., Xue C., Oxygen-assisted stabilization of single-atom Au during photocatalytic hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 24217–24221 (2019).
63. Li M., Wang H., Luo W., Sherrell P. C., Chen J., Yang J., Heterogeneous single-atom catalysts for electrochemical CO_2 reduction reaction. *Adv. Mater.*, **32**, e2001848 (2020).
64. Combes A., Sur les carbonates de fer cristallisés. *C. R. Acad. Fr.*, **108**, 1252 (1889).
65. Escayola S., Solà M., Poater A., Mechanism of the facile nitrous oxide fixation by homogeneous ruthenium hydride pincer catalysts. *Inorg. Chem.*, **59**(13), 9374–9383 (2020).
66. Shaw S., White D. J., Asymmetric catalysis using chiral Salen–metal complexes: recent advances. *Chem. Rev.*, **119**, 9381–9426 (2019).
67. Goeppert A., Czaun M., Jones J.-P., Prakash G. K. S., Olah G. A., Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products—closing the loop. *Chem. Soc. Rev.*, **43**(23), 7995–8048 (2014).
68. Olah G. A., Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(18), 2636–2639 (2005).
69. Marlin D. S., Sarron E., Sigurbjornsson O., Process advantages of direct CO_2 to methanol synthesis. *Front. Chem.*, **6**, 446–454 (2018).
70. Wang G., Mine S., Chen D., Jing Y., Ting K. W., Yamaguchi T., Takao M., Maeno Z., Takigawa I., Matsushita K., Shimizu K., Toyao T., Accelerated discovery of multi-elemental reverse water-gas shift catalysts using extrapolative machine learning approach. *Nat. Commun.*, **14**, 5861 (2023).
71. Guil-López R., Mota N., Llorente J., Millán E., Pawelec B., Fierro J. L. G., Navarro R. M., Methanol synthesis from CO_2 : A review of the latest developments in heterogeneous catalysis. *Materials*, **12**(23), 3902–3926 (2019).
72. Yong S. T., Ooi C. W., Chai S. P., Wu X. S., Review of methanol reforming–Cu-based catalysts: surface reaction mechanisms and reaction schemes. *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**(22), 9541–9552 (2013).
73. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Knief B. L., Tovar M., Fischer R. W., Nørskov J. K., Schlögl R., The active site of methanol synthesis over $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ industrial catalysts. *Science*, **336**(6083), 893–897 (2012).
74. Studt F., Abild-Pedersen F., Varley J. B., Kondo T., Nørskov J. K., CO and CO_2 hydrogenation to methanol calculated using the BEEF-vdW functional. *Catal. Lett.*, **143**, 71–73 (2013).

75. Wu Q., Liang S., Zhang T., Louis B., Wang Q., Current advances in bimetallic catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol. *Fuel*, **313**, 122963 (2022).
76. Zhang M., Lai C., Li B., Liu S., Huang D., Xu F., Qin L., Li L., Yi H., Qin W., Fu Y., Chen Z., Li M., Chen L., Zeng G., MXenes as superexcellent support for confining single atom: properties, synthesis, and electrocatalytic applications. *Small*, **17**(29), 2007113 (2021).
77. Studt F., Behrens M., Kunkes E. L., Thomas N., Zander S., Tarasov A., Schumann J., Frei E., Varley J. B., Abild-Pedersen F., Nørskov J. K., Schlögl R., The mechanism of CO and CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-based catalysts. *ChemCatChem*, **7**(7), 1105–1111 (2015).
78. Ruland H., Song H., Laudenschleger D., Stürmer S., Schmidt S., He J., Wang Y., Lunkenbein T., Schlögl R., Behrens M., CO₂ hydrogenation with Cu/ZnO/Al₂O₃: a benchmark study. *ChemCatChem*, **12**(12), 3216–3222 (2020).
79. Centi G., Quadrelli E. A., Perathoner S., Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1711–1731 (2013).
80. Li M., Wang H., Luo W., Sherrell P. C., Chen J., Yang J., Heterogeneous single-atom catalysts for electrochemical CO₂ reduction reaction. *Adv. Mater.*, **32**, 2001848 (2020).
81. Ross M. B., De Luna P., Li Y., Dinh C.-T., Kim D., Yang P., Sargent E. H., Designing materials for electrochemical carbon dioxide recycling. *Nat. Catal.*, **2**, 648–658 (2019).
82. Vasileff A., Xu C., Jiao Y., Zheng Y., Qiao S.-Z., Surface and interface engineering in copper-based bimetallic materials for selective CO₂ electroreduction. *Chem*, **4**, 1809–1831 (2018).
83. Jiang G., Han D., Han Z., Gao J., Wang X., Weng Z., Yang Q.-H., Rational manipulation of intermediates on copper for CO₂ electroreduction toward multicarbon products. *Trans. Tianjin Univ.*, **28**, 265–291 (2022).
84. Franco F., Fernández S., Lloret-Fillol J., Electrocatalytic CO₂ reduction: From homogeneous approaches to hybrid systems. *Curr. Opin. Electrochem.*, **15**, 109–117 (2019).
85. Zhang L., Zhao Z.-J., Gong J., Nanostructured materials for heterogeneous electrocatalytic CO₂ reduction and their related reaction mechanisms. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 11326–11353 (2017).
86. Duan X., Xu J., Wei Z., Ma J., Guo S., Wang S., Liu H., Dou S., Metal-Free Carbon Materials for CO₂ Electrochemical Reduction. *Adv. Mater.*, **29**, 1701784 (2017).
87. Zhang H., Tian W., Duan X., Sun H., Liu S., Wang S., Catalysis of a Single Transition Metal Site for Water Oxidation: From Mononuclear Molecules to Single Atoms. *Adv. Mater.*, **32**, 1904037 (2019).
88. Gao G., Jiao Y., Waclawik E. R., Du A., Single Atom (Pd/Pt) Supported on Graphitic Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for Visible-Light Reduction of Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 6292–6297 (2016).
89. Cometto C., Ugoletti A., Graziotti E., Moretto A., Bottaro G., Armelao L., Di Valentin C., Calvillo L., Granozzi G. A., Two-Dimensional Carbon Nitride as a Support of Single Metal Atom for Carbon Dioxide Reduction Reaction. *npj 2D Mater. Appl.*, **5**, 63–73 (2021).
90. Peng Y., Lu B., Chen S., Carbon-Supported Single Atom Catalysts for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Adv. Mater.*, **30**, 1801995 (2018).
91. Chapman A. M., Keyworth C., Kember M. R., Lennox A. J. J., Williams C. K., Adding Value to Power Station Captured CO₂: Tolerant Zn and Mg Homogeneous Catalysts for Polycarbonate Polyol Production. *ACS Catal.*, **5**, 1581–1588 (2015).

92. Bhat G. A., Darensbourg D. J., Progress in the catalytic reactions of CO₂ and epoxides to selectively provide cyclic or polymeric carbonates. *Green Chem.*, **24**, 5007 (2022).
93. Andrea K. A., Kerton F. M., Triaryl borane catalyzed formation of cyclic organic carbonates and polycarbonates. *ACS Catal.*, **9**, 1799–1809 (2019).
94. Cokoja M., Wilhelm M. E., Anthofer M. H., Herrmann W. A., Kühn F. E., Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide by using organocatalysts. *ChemSusChem*, **8**, 2436–2454 (2015).
95. Alves M., Grignard B., Mereau R., Jerome C., Tassaing T., Detrembleur C., Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: catalyst design and mechanistic studies. *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 2651–2684 (2017).
96. Rehman A., Resul G., Eze V. C., Harvey A., A kinetic study of Zn halide/TBAB-catalysed fixation of CO₂ with styrene oxide in propylene carbonate. *Green Process. Synth.*, **8**(1), 719–729 (2019).
97. Yoon T. P., Jacobsen E. N., Privileged chiral catalysts. *Science*, **299**, 1691–1693 (2003).
98. Červenková Št'astná L., Krupková A., Petrikovič R., Mullerová M., Matoušek J., Kostejn M., Čurínová P., Jandová V., Šabata S., Strašák T., Pyrolyzed Triazine-Based Nanoporous Frameworks Enable Efficient CO₂ Electrochemical Reduction. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 11692–11703 (2020).
99. Méreau R., Grignard B., Boyaval A., Detrembleur C., Jerome C., Tassaing T., Exovinylene Cyclic Carbonates: Multifaceted CO₂-Based Building Blocks for Original Polymer Architectures. *ChemCatChem*, **10**, 956–960 (2018).
100. Vidal-López A., Posada-Pérez S., Solà M., D'Elia V., Poater A., The importance of the bite angle of metal(III) salen catalysts in the sequestration of CO₂ with epoxides in mild conditions. *Green Chem. Eng.*, **3**, 180–187 (2022).

Capítol 2

Objectius

2. Objectius de la tesi doctoral

L'objectiu principal d'aquesta tesi doctoral és estudiar les reaccions de valorització de CO₂ facilitades per catalitzadors heterogenis i homogenis mitjançant càlculs DFT per tal d'entendre aquests sistemes a nivell molecular i així predir i racionalitzar els resultats experimentals. Aquest objectiu global es pot dividir en quatre, reflectits en els quatre capítols de resultats dels quals consta aquesta tesi doctoral.

Els quatre objectius s'enumeren a continuació:

1. Avaluar mitjançant càlculs computacionals el mecanisme de la reacció de la hidrogenació de CO₂/CO a metanol catalitzada per Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML, tot discutint-ne els perfils energètics obtinguts, i caracteritzar les etapes més rellevants mitjançant càrregues de Bader. Per aquest sistema, s'ha col·laborat amb els grups experimentals del Prof. C. Copéret i del Dr. A. Fedorov i Prof. C. Müller, ambdós grups de l'ETH a Zurich. Els resultats obtinguts es descriuen al **Capítol 4**.
2. Estudiar a nivell teòric l'activació directa del CO₂ catalitzada per metalls de transició suportats en MXenes (Mo₂C i Ti₂C) tot comparant-ne la reactivitat, les tendències en les barreres i energies de reacció i els paràmetres que les determinen. Els resultats obtinguts es descriuen al **Capítol 5**.
3. Construir i optimitzar diversos catalitzadors monoatòmics basats en diversos metalls de transició ancorats a la superfície més estable del suport nitrur de carboni gràfític (g-C₃N₄). Avaluar la reacció de reducció electroquímica del CO₂ mitjançant descriptors i càlculs estàtics de DFT. Els resultats obtinguts es descriuen al **Capítol 6**.
4. Avaluar i racionalitzar la reactivitat dels llocs actius dels catalitzadors homogenis basats en complexos metàl·lics de Sc/Y/Co/Cr-salen per la cicloadició de CO₂ en epòxids per obtenir carbonats cíclics amb condicions suaus de reacció. A nivell experimental, s'ha comptat amb la contribució del grup de la VISTEC (Tailàndia) del Dr. V. D'Elia. Els resultats obtinguts es descriuen al **Capítol 7**.

Capítol 3

Mètodes Computacionals

3.1. Introducció

En el camp de la química computacional i la física de l'estat sòlid per a l'estudi de sistemes electrònics complexos, la Teoria del Funcional de la Densitat (DFT, en anglès) ha esdevingut una eina fonamental. Enfront del repte que suposa resoldre l'equació de Schrödinger dependent de múltiples cossos, la DFT ofereix una aproximació eficient que permet tractar sistemes formats per desenes, centenars o fins i tot milers d'àtoms^{1,2} amb una precisió raonable i un cost computacional moderat. El desenvolupament de la DFT s'inicia formalment amb els teoremes de Hohenberg i Kohn (1964), els quals estableixen que l'estat fonamental d'un sistema electrònic està completament determinat per la seva densitat electrònica (ρ). Aquest principi fonamental obre la porta a substituir la funció d'ona de molts cossos, altament complexa, per aquesta quantitat escalar tridimensional. L'any següent (1965), Kohn i Sham introdueixen una formulació pràctica basada en orbitals independents que permet fer càlculs reals tot mantenint la base teòrica dels teoremes originals. Des de llavors, la DFT ha esdevingut la base de nombrosos mètodes computacionals i ha estat incorporada en múltiples paquets de simulació, sent aplicada a una àmplia varietat de camps com la catàlisi, el disseny de materials, la bioquímica o la nanotecnologia.

L'atractiu principal de la DFT rau en la seva eficiència computacional en comparació amb altres mètodes de química quàntica com la teoria del camp autoconsistent post-Hartree-Fock (MP2, CCSD(T), etc.). Aquesta eficiència fa que la DFT sigui especialment adequada per a l'estudi de sistemes moleculars i materials de mida mitjana a gran, on l'equilibri entre cost computacional i precisió és un factor determinant. A més, proporciona una descripció qualitativament correcta de moltes propietats electròniques, estructurals i, en alguns casos, espectroscòpiques dels sistemes estudiats. Tanmateix, la DFT també presenta limitacions notables. La seva precisió depèn fortament del funcional d'intercanvi-correlació utilitzat, que constitueix l'única part no exacta de la teoria. Aquest component ha de ser aproximat, i diferents funcionals poden conduir a resultats significativament diferents per un mateix sistema. A més, la DFT convencional no descriu de manera acurada les interaccions de dispersió (van der Waals), els estats excitats, ni tampoc els sistemes fortament correlacionats, com certs òxids de metalls de transició o sistemes amb electrons localitzats. Malgrat aquestes limitacions, la DFT continua essent una eina de referència, especialment quan es fa un ús crític i informat del funcional escollit i es valida mitjançant dades experimentals o càlculs més precisos quan és necessari.

3.2. Metodologia

En aquesta secció es descriu breument la metodologia que s'ha usat durant aquesta tesi doctoral. En primer lloc es descriu la teoria del funcional de la densitat (DFT), la qual s'ha usat per tal d'obtenir els valors de les energies electròniques de les espècies químiques involucrades en els passos dins dels mecanismes de reacció estudiats. Posteriorment es comenten les metodologies aplicades en la catàlisi heterogènia i homogènia així com els

programes de càlcul emprats, els funcionals i els tipus de càlcul realitzats. Finalment, la localització dels intermedis i els estats de transició en cada catàlisi.

3.2.1. Fonaments teòrics

L'anàlisi microscòpic de la matèria, especialment en sistemes moleculars i atòmics, requereix eines que permetin descriure les interaccions entre electrons i nuclis amb una base físicament sòlida. En aquest context, la química quàntica emergeix com la branca de la química teòrica que aplica els principis de la mecànica quàntica a l'estudi del comportament de les molècules, proporcionant les bases per predir propietats com estructures, energies, espectres i mecanismes de reacció.³ El nucli fonamental de la química quàntica és l'equació de Schrödinger (*Equació 3.1*),⁴ que regeix el comportament de sistemes quàntics. Tot i això, la seva resolució exacta és pràcticament impossible per a sistemes que continguin més d'un parell de partícules a causa de la complexitat computacional associada.

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_M) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (3.1)$$

Quan es considera un sistema compost per múltiples electrons (i nuclis), la funció d'ona total [$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$] ha de tenir en compte totes les possibles interaccions entre partícules, la qual cosa comporta una dependència en 3N coordenades espacials.³ Aquesta dimensionalitat elevada fa que la resolució directa de l'equació de Schrödinger sigui inviable per a la majoria de sistemes químics d'interès. Aquest és el conegut problema dels N-cossos, el qual limita severament l'aplicació de mètodes exactes. Per això, la química computacional es fonamenta en aproximacions que permeten reduir la complexitat del sistema mantenint una descripció acurada de les propietats d'interès. En aquest marc, la DFT ofereix una alternativa poderosa, per la seva eficiència i versatilitat, en tractar el problema mitjançant la densitat electrònica en lloc de la funció d'ona.

3.2.2. Teoria del Funcional de la Densitat (DFT)

La idea clau que introdueix la DFT és que la densitat electrònica $\rho(\mathbf{r})$, definida com la probabilitat de trobar un electró en una posició determinada de l'espai, conté tota la informació necessària per descriure l'estat fonamental del sistema. Això implica una reducció radical de la complexitat: en comptes de treballar amb una funció d'ona multi-electrònica, es fa servir una funció escalar dependent només de tres coordenades espacials tal i com es representa la *Figura 3.1*.

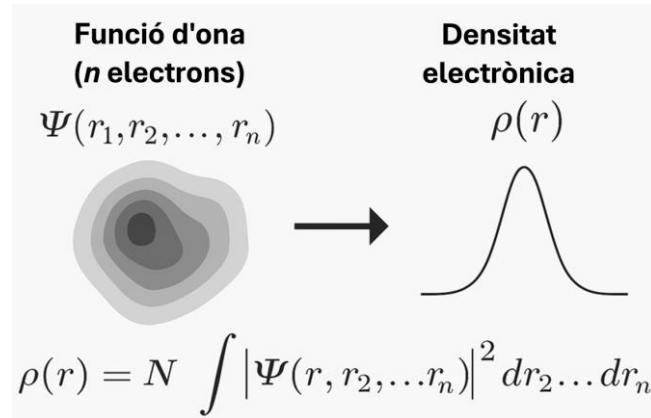


Figura 3.1. Comparació esquemàtica entre l'enfocament tradicional basat en la funció d'ona (n electrons) i l'enfocament de la DFT basat en la funció escalar: densitat electrònica $\rho(r)$.

Els teoremes postulats per Hohenberg i Kohn l'any 1964, estableixen que aquesta densitat determina de manera única el potencial extern del sistema, i per tant, l'estat fonamental complet. A partir d'això, la DFT fórmula l'energia total com un funcional de la densitat, que es pot minimitzar per trobar la configuració d'energia més baixa. Aquest enfocament representa un canvi fonamental en el tractament dels sistemes quàntics, permetent una reducció significativa del cost computacional i, alhora, mantenint un nivell de precisió suficient per a la majoria d'aplicacions en química teòrica i materials. A continuació es descriuen breument els teoremes de Hohenberg-Kohn:⁵

Primer teorema: “Existeix una relació funcional exacta i única entre el valor esperat de qualsevol observable i l'estat fonamental d'un sistema no degenerat.”

Aquesta afirmació implica que existeix un únic potencial extern que dona lloc a una determinada densitat electrònica de l'estat fonamental. Així, l'energia electrònica es pot expressar com:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(r) V_{en}(r) dr + F[\rho_0(r)] \quad (3.2)$$

On el primer terme correspon a l'energia d'interacció de la densitat electrònica amb els nuclis, i el funcional universal $F[\rho_0(r)]$ es defineix com:

$$F[\rho_0(r)] = T[\rho_0(r)] + J[\rho_0(r)] + E[\rho_0(r)] \quad (3.3)$$

On:

- $T[\rho_0(r)]$ és l'energia cinètica dels electrons.
- $J[\rho_0(r)]$ és l'energia de repulsió electrostàtica clàssica entre electrons.
- $E[\rho_0(r)]$ és l'energia d'interacció electró-electró no clàssica (d'intercanvi i correlació quàntica).

D'aquesta expressió, només el segon és un terme conegut, mentre que les formes dels altres dos termes, són desconegudes. Bona part del desenvolupament metodològic en DFT s'ha centrat en proposar formes adequades per a aquests termes desconeguts.

Segon teorema: “*Qualsevol expressió de densitat electrònica de prova donada es pot optimitzar variacionalment cap a la densitat electrònica real, sempre que es conegui el funcional energètic exacte $E[\rho]$.*”

El primer teorema estableix que la densitat electrònica fonamental conté tota la informació del sistema, però no proporciona un mètode per trobar-la. Per això, Hohenberg i Kohn van emprar el principi variacional per determinar si una densitat electrònica proposada correspon realment a l'estat fonamental. Aquest principi afirma que el funcional universal $F[\rho_0(r)]$ proporciona l'energia més baixa del sistema si, i només si, la densitat emprada és la densitat electrònica real de l'estat fonamental ρ_0 . Amb qualsevol altra densitat de prova s'obindrà una energia més elevada que l'energia real de l'estat fonamental. Aquesta densitat de prova ha de complir, a més, certes condicions físiques (com la normalització i la no-negativitat). El segon teorema, doncs, dóna suport a la selecció de la millor densitat electrònica per al sistema estudiat, ja que és la que proporcionarà l'energia més baixa. Tanmateix, el desafiament continua sent la forma desconeguda del funcional universal $F[\rho(r)]$.

3.2.3. Equacions de Kohn-Sham

Els teoremes de Hohenberg i Kohn no permeten conèixer l'expressió exacta del funcional que relaciona la densitat electrònica i l'energia. Per tant, un aspecte clau en l'ús dels mètodes DFT consisteix en dissenyar funcionals que sí ens permetin relacionar-les.

El 1965, Walter Kohn i Lu Jeu Sham van establir les bases⁶ pràctiques de la DFT al definir que la densitat del sistema real és la d'un sistema de N electrons, que no interaccionen entre si, que es mouen sota l'acció d'un potencial extern, és a dir, l'energia cinètica es podia aproximar a partir de la funció d'energia potencial experimentada. D'aquesta manera la densitat es pot escriure com a combinació d'un conjunt de funcions monoelectròniques, els anomenats orbitals de Kohn-Sham. L'Equació 3.3 passa a ser:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.4)$$

On:

- $T_S[\rho]$ és l'aproximació de l'energia cinètica real T .
- $E_{en}[\rho]$ és l'energia d'interacció electró-nucli.
- $J[\rho]$ és l'energia d'interacció coulòmbica electró-electró.
- $E_{xc}[\rho]$ és l'energia de correlació-intercanvi.

L'únic terme que resta per conèixer és E_{xc} . Aquest es pot descompondre en dues parts: la primera, anomenada T_c , representa la diferència entre l'energia cinètica del sistema real T la del sistema de N electrons no interactuants T_S . La segona part, W_{xc} , recull la diferència entre la interacció electró-electró total (E_{ee}) i la interacció coulòmbica clàssica entre electrons (J). Aquest darrer terme, W_{xc} , és el que s'anomena energia d'interacció electró-electró no clàssica.

És precisament en el funcional E_{xc} on es concentra el desafiament principal de la DFT, ja que inclou totes aquelles contribucions a l'energia que no poden ser expressades de

forma simple en funció de la densitat electrònica. Així doncs, la dificultat essencial dels mètodes basats en la DFT consisteix a trobar una aproximació adequada per a aquest funcional E_{xc} . Un cop s'assumeix que es disposa d'una expressió per E_{xc} , el següent pas és determinar el conjunt d'orbitals ψ_i que minimitzen l'energia total del sistema, tot imposant la condició que siguin ortogonals entre ells. Aquest procés condueix al sistema d'equacions conegut com les equacions de Kohn-Sham. En aquestes es descriu v_{ef} que és un potencial efectiu que inclou el potencial d'atracció electró-nucli V_{en} , així com el terme de repulsió electró-electró clàssic J_i i el terme V_{xc} que és el potencial de correlació-intercanvi. Atès que el potencial efectiu v_{ef} depèn de la densitat electrònica total, la determinació dels orbitals ψ_i s'ha de fer mitjançant un procés iteratiu. Si es conegués amb exactitud el funcional $E_{xc}[\rho]$, la resolució de les equacions de Kohn-Sham ens proporcionaria l'energia exacta de l'estat fonamental del sistema, amb tota la correlació electrònica correctament representada. Tanmateix, com que en la pràctica cal emprar aproximacions, la qualitat dels resultats dependrà del tipus d'aproximació utilitzada. Això dóna lloc a diferents famílies o classes de funcionals,⁷ segons el nivell de complexitat i la naturalesa de la informació que incorporen sobre la densitat electrònica.

Amb l'objectiu de classificar la gran varietat d'aproximacions existents per al funcional $E_{xc}[\rho]$, Perdew i Schmidt van establir diversos nivells d'aproximació basats en la coneguda "escala de Jacob de la DFT" i que es troba resumida en la *Taula 3.1*.

Taula 3.1. Resum dels nivells i tipus de funcionals que permeten calcular el funcional de correlació-intercanvi $E_{xc}[\rho]$, així com les característiques principals i alguns exemples dels més emprats.

Nivell	Tipus de funcional	Característiques	Exemples típics
1	LDA (Aproximació de la Densitat Local)	Depèn només de la densitat local $\rho(r)\rho(r)$	Slater, VWN
2	GGA (Aproximació de Gradient Generalitzat)	Inclou el gradient de la densitat $\nabla\rho(r)\nabla\rho(r)$	PBE, BLYP
3	Meta-GGA	Afegeix informació com la densitat cinètica $\tau(r)\tau(r)$ o la Laplaciana $\nabla^2\rho\nabla^2\rho$	TPSS, M06-L
4	Funcionals híbrids	Barreja una fracció de l'intercanvi de Hartree-Fock amb un funcional GGA o meta-GGA	B3LYP, PBE0, HSE06
5	Funcionals de rang llarg / doble híbrids	Inclouen interaccions de correlació no locals i energia de correlació explícita	ω B97X-D, B2PLYP

En termes generals, els funcionals es classifiquen en empírics/semi-empírics, basats per ajustar-se a dades experimentals, i els no empírics, fonamentats en càlculs teòrics. Els empírics poden ser més precisos que els no empírics només si es comparen amb funcionals de cost similar i dins del context per al qual han estat desenvolupats. No obstant això, la seva precisió es redueix considerablement en prediccions sobre sistemes que no formaven part del conjunt de dades "d'entrenament". En aquests casos, els funcionals basats en primers principis resulten molt més versàtils i fiables per descriure sistemes complexos, especialment aquells per als quals no hi ha dades experimentals disponibles més enllà de les constants fonamentals. A continuació, es farà una breu descripció dels diferents funcionals d'intercanvi-correlació pujant successivament els esglaons de l'escala de Perdew i Schmidt.

Els primers funcionals desenvolupats dins del marc de la DFT foren els de tipus LDA (Aproximació de la Densitat Local), que es basen en la densitat electrònica local d'un gas. Tot i que aquests mètodes es van emprar en les primeres aplicacions dels càlculs DFT en l'àmbit de la catàlisi homogènia, van ser ràpidament descartats en l'estudi de la química de metalls de transició. Això es deu al fet que tendeixen a subestimar l'energia d'intercanvi i sobreestimar en excés l'energia de correlació, cosa que condueix a una sobreestimació de l'energia d'enllaç. A continuació, trobem els funcionals GGA (Aproximació de Gradient Generalitzat), que introdueixen correccions a través del gradient de la densitat electrònica. Aquest avenç va suposar una millora considerable respecte dels funcionals LDA. No obstant això, els funcionals GGA simples no tenen en compte les interaccions de van der Waals (vdW), la qual cosa resulta en una estimació inexacta de l'energia de fisisorció de les molècules a les superfícies metàl·liques, especialment a les d'òxid metàl·lic.⁸ Una classe posterior són els funcionals híbrids, que incorporen una fracció de l'energia d'intercanvi exacta obtinguda mitjançant la teoria de Hartree-Fock. Aquesta hibridació millora notablement la precisió en moltes aplicacions. Els funcionals meta-GGA, per la seva banda, no només depenen del valor local de la densitat i del seu gradient, sinó també de quantitats derivades d'ordre superior, com ara la densitat d'energia cinètica, la qual implica la presència explícita de les derivades dels orbitals de Kohn-Sham ocupats. Finalment, hi ha els funcionals híbrids de tipus meta-GGA, que combinen tots els elements anteriors: inclouen intercanvi de Hartree-Fock, informació sobre la densitat electrònica, el seu gradient, i també la densitat d'energia cinètica. Aquests funcionals representen actualment el grau més alt de sofisticació dins de l'escala Jacobiana de la DFT. A mesura que pugem a l'escala (nivell o tipus de funcional), augmenta la precisió i la qualitat dels resultats però també el cost computacional. L'elecció del funcional adequat depèn de l'equilibri entre precisió desitjada i recursos disponibles. Un dels inconvenients latents és que encara hi ha propietats químiques que no es poden descriure fàcilment i els funcionals mostren limitacions: les interaccions no-enllaçants, aquí fer ús dels efectes de la dispersió és una de les eines amb més atractiu.

En aquesta tesi doctoral, en la catàlisi heterogènia s'empren els funcionals de tipus GGA: BEEF-vdW (Capítols 4 i 5) i PBE-D3 (Capítol 6). Tots dos inclouen les interaccions de van der Waals per descriure l'adsorció de molècules sobre superfícies metàl·liques o d'òxids, ja que sovint depèn de forces dispersives febles. D'una banda, el BEEF-vdW⁹ és un funcional que permet ajustar-se bé a superfícies metàl·liques i adsorbats orgànics així com proporcionar una estimació estadística de l'error per cada càlcul, cosa molt útil per comparar diferents camins mecanístics o superfícies. A més a més, té bon comportament en superfícies de metalls de transició com és el cas dels sistemes catalítics estudiats. D'altra banda, el PBE¹⁰ és un funcional amb una bona relació cost-precisió per sistemes més petits i s'ha utilitzat àmpliament en estudis de mecanismes catalítics i d'adsorció, amb bons resultats experimentals comparables. En resum, el BEEF-vdW és molt bo per comparar múltiples superfícies/reaccions mentre que el PBE-D3 és sòlid i fiable per estudis concrets d'adsorció o mecanismes, amb resultats consistents. Pel que fa la catàlisi heterogènia (Capítol 7) s'empra una estratègia que

combina un funcional GGA i un híbrid. Aquesta combinació equilibra eficiència computacional i precisió química. S'utilitza el funcional BP86-D3¹¹ amb el pseudopotencial SDD que sovint proporciona geometries més properes a l'experiment, especialment per a estats de transició i intermedis amb metalls pesants sense perdre gaire precisió. Així es poden realitzar càlculs per optimitzar les geometries i calcular les freqüències abans de realitzar càlculs puntuals d'energia (single point energy, en anglès) més precisos. Els càlculs puntuals amb el funcional híbrid B3LYP-D3^{12,13} i la base cc-pVTZ ofereixen una alta precisió energètica, especialment en l'estudi de reaccions mecanístiques, ja que milloren la descripció de les energies d'enllaç i dels estats de transició, així com dels orbitals de valència. Així, es poden dur a terme càlculs puntuals incorporant l'efecte del solvent, amb correccions de ZPE i el càlcul de les energies de Gibbs, a partir de geometries optimitzades a un nivell de teoria inferior.

3.2.4. Superfície d'energia potencial

En el marc de la química teòrica i la física computacional, la superfície d'energia potencial (PES, en anglès) és una representació multidimensional que descriu com varia l'energia total d'un sistema en funció de les coordenades nuclears que sorgeix a partir de l'aplicació de l'aproximació de Born-Oppenheimer.¹⁴ Cada punt estacionari d'aquesta superfície correspon a una configuració geomètrica concreta del sistema, i l'energia associada s'obté a partir de la resolució de l'estructura electrònica mitjançant DFT. Així doncs es pot localitzar amb eficiència l'energia per a geometries diverses, fent possible la construcció de la PES (*Figura 3.2*) de manera explícita o bé a partir de l'exploració de punts clau que es determinen analitzant la matriu Hessiana (les derivades segones de l'energia respecte a les coordenades nuclears). La diagonalització de la Hessiana proporciona els modes normals de vibració i les seves freqüències associades, les quals permeten classificar els punts estacionaris en:

- **Mínims:** tots els valors propis positius (corresponen a geometries d'energia mínima d'estructures estables com reactius, productes, intermedis).
- **Punts de sella (ordre 1):** un valor propi negatiu (corresponen a estats de transició, fonamentals per a l'estudi cinètic de reaccions).

La identificació dels estats de transició representa una de les etapes més complexes del procés. Tot i que existeixen diverses metodologies que permeten localitzar aquests punts de manera sistemàtica, sovint la seva cerca es basa principalment en la intuïció química. Un cop determinats els mínims i els estats de transició, és possible construir un perfil d'energia potencial per a la reacció estudiada (*Figura 3.2*). Això ens permet conèixer tant l'energia electrònica de reacció (ΔE) com la barrera electrònica d'energia ($\Delta E^\ddagger$). Cal destacar que l'alçada de la barrera energètica obtinguda a partir dels càlculs teòrics ($\Delta E^\ddagger$) no s'ha de confondre amb l'energia d'activació experimental (E_a), ja que aquesta darrera és una magnitud empírica.¹⁵ Aquests estudis són fonamentals per tal d'entendre la reactivitat química, els mecanismes de reacció, la difusió d'adsorbats sobre superfícies, i moltes altres propietats fisicoquímiques. Així doncs, la DFT no només proporciona informació electrònica sinó que, mitjançant la seva aplicació sistemàtica sobre

coordenades nuclears, esdevé una eina essencial per a la generació i anàlisi de PES en una gran varietat de sistemes moleculars i materials.

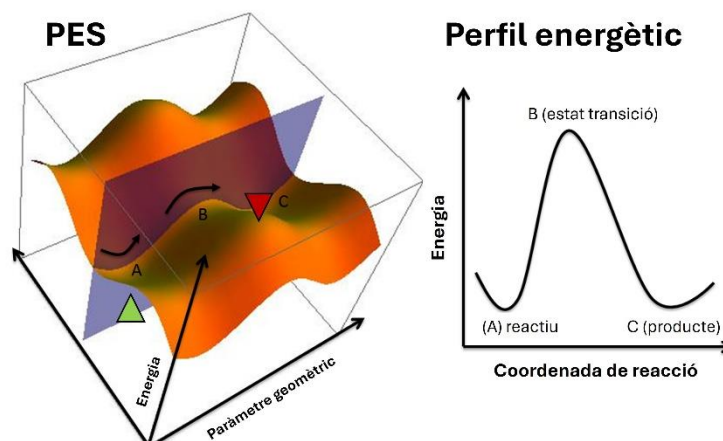


Figura 3.2. Superfície d'energia potencial (PES) i diagrama de coordenades de reacció 2-D (perfil energètic) corresponent derivat del pla que passa per la via d'energia mínima entre els punts estacionaris A i C (triangle verd: reactiu/producte) i que passa pel punt de sella B (triangle vermell: estat de transició).

3.3. Aplicació de la DFT en catàlisi heterogènia

En la catàlisi heterogènia l'eficiència d'un procés depèn de la rapidesa i de l'absència de grans variacions energètiques en què transcorre un camí de reacció. No obstant això, la complexitat afegida de les interaccions entre molècules reactives i superfícies sòlides fa que la detecció i la caracterització experimental dels intermedis i dels estats de transició sigui més complicada. La naturalesa heterogènia del sistema pot donar lloc a múltiples vies reactives en funció de la superfície, el lloc actiu i les condicions de reacció. Davant aquestes dificultats, els càlculs teòrics basats en la teoria del funcional de la densitat (DFT) també s'han consolidat com una eina indispensable per estudiar mecanismes en catàlisi heterogènia. Per construir perfils energètics, la superfície d'energia potencial (PES) esdevé clau per identificar els estats adsorbits i intermedis de reacció estables, així com les barreres d'activació associades a les transformacions químiques sobre la superfície catalítica.

3.3.1. Càlculs de sistemes periòdics

La catàlisi heterogènia es caracteritza per l'ús d'un catalitzador en una fase diferent dels reactius i productes, habitualment en estat sòlid, mentre que aquests últims solen ser gasosos o líquids. En la majoria dels casos, els catalitzadors heterogenis es basen en superfícies metàl·liques o òxids metàl·lics.¹⁶ Els metalls presenten estructures cristal·lines, amb àtoms ordenats de manera periòdica seguint una configuració repetitiva al llarg dels tres eixos cartesianes.¹⁶ Per aquest motiu habitualment es modelitzen emprant un enfocament periòdic. Qualsevol estructura periòdica es pot descriure mitjançant una xarxa de Bravais, definida per tres vectors de translació a_1 , a_2 i a_3 (Å), que no es troben necessàriament en un mateix pla i que representen l'espai tridimensional. El bloc

geomètric definit per aquests vectors primitius s'anomena cel·la primitiva (*bulk* per un sòlid 3D en anglès), i conté el nombre mínim d'àtoms necessari per reconstruir l'estructura cristal·lina. Replicant el *bulk* es pot generar tot el cristall, omplint completament l'espai sense solapaments ni buits. Aquest enfocament es pot estendre convenientment a qualsevol sistema —ja sigui per construir una supercel·la, una part de la cel·la anomenada *slab* (en anglès) on s'acostumen a fixar algunes capes en les coordenades de *bulk*, un clúster o un àtom i/o una molècula aïllats (*Figura 3.3*)— per simular el comportament sòlid mitjançant condicions de contorn periòdiques (PBC, en anglès).

Quan es modelitzen superfícies, el sistema es redueix a una simulació d'una caixa amb dues cares exposades i unes poques capes atòmiques per cel·la unitat. Les PBC generen un nombre infinit d'imatges de la nostra cel·la unitària. D'aquesta manera, la simulació només es realitza sobre els àtoms que es troben dins de la caixa principal, mentre que totes les altres caixes imatge simplement repliquen el contingut de la cel·la central. Aquesta estratègia permet modelitzar sistemes de mida molt reduïda aprofitant la naturalesa periòdica dels sòlids.

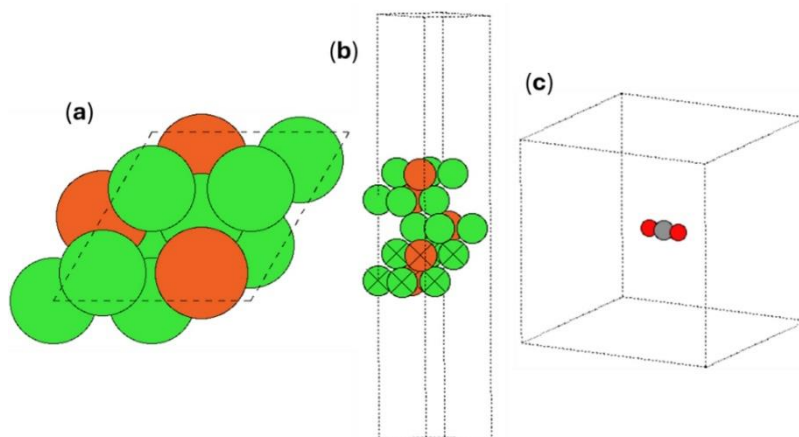


Figura 3.3. Representació de (a) cel·la primitiva (*bulk*) per a materials sòlids, (b) *slab* amb les dues últimes capes fixades i (c) molècules (o àtoms). Les línies discontinuïtes delimiten la cel·la unitària.

3.3.2. Paràmetres principals

A continuació es descriuen els paràmetres principals involucrats en l'optimització de sistemes periòdics que permeten el seu càlcul així com reduir el cost computacional.

A. Bases d'ones planes (PW)

El teorema de Bloch centra el problema en la resolució de l'equació de Schrödinger a la cel·la unitària, mentre que per sistemes moleculars s'empren orbitals moleculars, en materials sòlids és més eficient utilitzar ones planes (plane-waves, PW, en anglès) aprofitant la periodicitat del sistema, cosa que redueix significativament el cost computacional. A causa de la simetria translacional de la cel·la unitària, el potencial extern, les funcions d'ona i la densitat electrònica presenten una periodicitat que

correspon a la cèl·la unitària. Formalment, aquesta periodicitat s'estén a qualsevol propietat que depengui de la posició (r), com ara el potencial que actua sobre els electrons, que roman invariant quan es tradueix pel vector de xarxa real R :¹⁷

$$U_{(r)} = U(r + R) \quad (3.5)$$

Aplicant el teorema de Bloch que estableix que en un sòlid amb un potencial periòdic (com el d'un cristall), les funcions d'ona dels electrons es poden escriure com:

$$\psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (3.6)$$

i les ones-planes (PW), es determina que la funció d'ona d'un electró en un sòlid es pot expressar com el producte d'una funció periòdica amb la cèl·la i un factor de fase, dependent del vector d'ona k . És a dir, les funcions d'ona quasi periòdiques s'introdueixen a partir d'una funció $u_k(r)$, amb la mateixa periodicitat que el potencial, gràcies a la simetria translacional del cristall.

$$u_k(r) = u_k(r + R) \quad (3.7)$$

B. Punts-k

Tot i que hi ha infinites possibles direccions del vector k , es pot seleccionar un conjunt finit de k -punts per obtenir una aproximació acurada. Aquest concepte anomenat xarxa recíproca és fonamental en la ciència de materials i la cristal·lografia ja que proporciona informació clau sobre les propietats i el comportament dels materials cristallins, com ara l'estructura electrònica. Per aquest motiu, resulta molt útil treballar en l'espai recíproc. Aquesta xarxa es genera a partir dels tres vectors primitius de la xarxa directa (a_1 , a_2 i a_3), donant lloc als vectors recíprocs b_1 , b_2 i b_3 , que defineixen una nova xarxa de Bravais.¹⁸ El volum delimitat per aquests vectors recíprocs s'anomena la primera zona de Brillouin (BZ), que és la regió fonamental de l'espai recíproc que s'utilitza per estudiar les propietats electròniques dels sòlids, i es defineix com la cèl·lula de Wigner-Seitz de la xarxa recíproca.¹⁸ Així doncs, l'estructura electrònica del sistema es pot representar considerant els punts- k [K_1 , K_2 , K_3] situats dins d'aquesta primera zona. A més, les operacions de simetria pròpies de l'estructura cristal·lina permeten una reducció eficient del conjunt d'aquests punts mitjançant un mecanisme de "plegament" dins la xarxa recíproca per obtenir la zona de Brillouin irreductible (IBZ), fet que optimitza els càlculs necessaris sense comprometre'n la precisió. Un mètode habitual per generar aquesta graella de punts- k és el mètode de Monkhorst-Pack,¹⁹ que distribueix els punts uniformement per la IBZ. En sistemes amb cel·les grans i una primera BZ petita, sovint n'hi ha prou amb utilitzar un sol punt de la xarxa: el punt Γ , situat al centre de la BZ. Això és especialment útil per simular sistemes no periòdics, com ara molècules, clústers o nanopartícules. És important destacar que el volum de la cèl·la de l'espai real s'ha de tenir en compte quan es duen a terme simulacions que requereixen molt de temps: les malles de punts- k més denses proporcionen descripcions més precises del sistema amb un cost computacional més elevat. En aquest aspecte, la relació inversa entre el volum real

de la cèl·la i el seu volum recíproc és de gran utilitat. Les cel·les reals més grans tindran BZ corresponentment més petites, per a les quals es poden utilitzar malles de punts-k més gruixudes sense afectar significativament la precisió de la simulació.

C. Pseudopotencials

Els conjunts de bases d'ones planes (PWs) descriuen adequadament les densitats d'electrons deslocalitzades i que varien lentament, com les que presenten els sistemes metàl·lics. Però alhora de localitzar la densitat d'electrons al voltant del nucli implica que els fenòmens per un sol electró estan mal descrits, així doncs es requereixen d'ones planes addicionals per obtenir descripcions adequades. En general, els pseudopotencials semiempírics poden ajudar-hi ja que difuminen la càrrega nuclear modelant els electrons del nucli i, en alguns casos, també poden incloure implícitament correccions relativistes.²⁰

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ps}(r)\right]\psi^{ps}(r) = E\psi^{ps}(r) \quad (3.8)$$

On $\psi^{ps}(r)$ és la funció d'ona suau generada amb el pseudopotencial i $V_{ps}(r)$ és el pseudopotencial efectiu (local o no local). Aquesta funció d'ona s'aproxima bé a la funció d'ona real fora del radi del nucli, però és molt més suau prop del nucli, fet que permet descriure eficaçment els electrons de valència deslocalitzats, que no penetren gaire en la regió del nucli. Per tant, els pseudopotencials són útils per reduir el cost computacional i, alhora, descriure adequadament l'estructura electrònica dels materials. Tot i que es modelen normalment a partir d'àtoms aïllats, s'utilitzen en molts entorns de simulació diferents, ja que solen mostrar una versatilitat notable. Els pseudopotencials més utilitzats són els pseudopotencials ultrasuaus (USPP) i els pseudopotencials de ones augmentades per projectors (PAW),²⁰ una metodologia de nucli congelat. Tots dos pseudopotencials són eficients pel que fa a l'estalvi de temps computacional sense comprometre la precisió.

D. Energia de tall

La periodicitat de $u_k(r)$ permet que es pugui expressar com la suma d'un conjunt especial d'ones planes on la suma és sobre tots els vectors definits pel vector recíproc de la xarxa (G). Afortunadament, aquestes funcions tenen una interpretació senzilla com a solucions de l'equació de Schrödinger, ja que representen solucions amb energia cinètica:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}|k + G|^2 \quad (3.9)$$

S'espera que les solucions amb energies més baixes siguin més rellevants físicament, per la qual cosa cal implementar una energia de tall (energy cutoff, en anglès) per truncar la suma infinita.²¹

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (3.10)$$

3.3.3. Estats de Transició

Un càlcul que requereix una estratègia concreta és l'obtenció dels punts de sella anomenats estats de transició i que connecta dos mínims locals estables. Al llarg d'aquesta tesi s'han realitzats múltiples càlculs per localitzar els estats de transició en els diferents mecanismes de reacció heterogènia. En aquest context, el mètode Nudged Elastic Band²² (NEB, en anglès) és una tècnica potent utilitzada per simular un camí de mínima energia (MEP, en anglès) en una transició entre un estat inicial i un de final mitjançant l'ajust iteratiu (càlcul DFT) a partir d'una sèrie d'imatges intermèdies (configuracions atòmiques) entre reactius i productes (*Figura 3.4*). L'esquema que usa el NEB és:

1. Generació N+1 imatges entre els mínims inicial i final.
2. Càlcul de la força total per cada imatge: la component de la força de la molla en la direcció tangencial al camí, que serveix per mantenir la continuïtat i distribució de les imatges. Més la component real de la força en la direcció perpendicular al camí, que empeny cada imatge cap al camí de mínima energia.
3. Optimització iterativa fins que s'ajusten al MEP.
4. Com més imatges, més precisió però més cost computacionals.

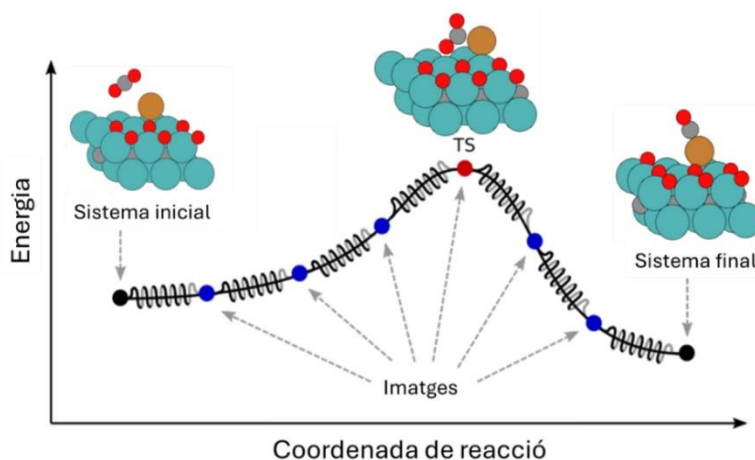


Figura 3.4. Representació del mètode NEB a partir de dos sistemes estables (bola negra) per computar imatges intermèdies (boles blaves) i un punt de sella (estat transició, bola vermella).

Des de la seva implementació original, s'han introduït diverses modificacions per millorar el mètode NEB. Una de les més destacades és la versió Climbing Image NEB (CI-NEB). Aquesta introdueix una imatge que "puja" al llarg del perfil d'energia, proporcionant una representació més precisa de la barrera energètica o de l'estat de transició. Aquesta imatge ajuda a refinar la determinació del punt màxim al llarg del MEP, oferint una estimació més exacta de l'energia d'activació d'una reacció o transició.²² A més, s'han

desenvolupat algorismes específics per fer els càlculs NEB més eficients i ràpids, tant per sistemes generals com especialitzats. Aquesta tesi utilitza el mètode CI-NEB per trobar estats de transició en totes les reaccions estudiades, perquè combina eficiència i precisió, especialment en simulacions amb condicions periòdiques.

3.3.4. Introducció al VASP

Tots els càlculs d'aquesta tesi doctoral s'han obtingut mitjançant el Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).²³ El VASP és un programari de càlcul ab initio àmpliament utilitzat per realitzar càlculs d'estructura electrònica utilitzant conjunts de bases d'ona plana i pseudopotencials (PAW) per descriure funcions d'ona electròniques. És especialment adequat per estudiar les propietats dels materials, com ara les estructures electròniques, les energies, les forces i els tensors de tensió. VASP també és conegut per la seva precisió i l'eficiència en el càlcul d'una àmplia gamma de propietats per a diversos sistemes, cosa que el converteix en una eina valuosa en la ciència computacional de materials i la física de la matèria condensada. El seu ús ha permès optimitzar les estructures dels models catalítics emprats en l'estudi de les reaccions de valorització del CO₂ en catàlisi heterogènia dels capítols 4, 5 i 6, així com localitzar els estats intermedis i de transició en els diferents mecanismes estudiats, realitzar càlculs de freqüència per computar les energies lliures i càrregues de Bader entre altres.

3.4. Aplicació de la DFT en catàlisi homogènia

Tal com s'ha comentat al primer capítol, un procés catalític eficient és aquell que transcorre amb rapidesa i sense variacions energètiques brusques. Aquesta característica fa que, fins i tot en les condicions més favorables, la detecció i caracterització experimental dels intermedis sigui complicada. A més, els cicles catalítics poden incloure nombroses etapes, fet que incrementa la seva complexitat. Davant d'aquesta situació, els càlculs teòrics esdevenen una eina especialment útil per a l'estudi dels mecanismes de reacció en catàlisi homogènia. En aquest context, la DFT esdevé l'eina més emprada i el concepte de superfície d'energia potencial (PES) és fonamental, ja que permeten identificar tant els intermedis de reacció com les barreres d'activació tal com s'ha explicat anteriorment.

3.4.1. Introducció a Gaussian

Per a l'estudi computacional del mecanisme de reacció en catàlisi homogènia del Capítol 7, s'ha utilitzat el programari Gaussian,²⁴ que permet dur a terme càlculs de l'estructura electrònica utilitzant diversos mètodes de la química quàntica com la teoria del funcional de la densitat (DFT). Aquest programari resulta especialment adequat per estudiar sistemes moleculars en fase gasosa o en solució i ofereix eines robustes per l'optimització geomètrica de mínims i estats de transició, l'anàlisi de freqüències vibracionals per verificar la naturalesa dels punts estacionaris, el càlcul de superfícies d'energia potencial, la descripció de mecanismes de reacció i la determinació d'energies

de Gibbs a diferents temperatures. Per una banda, Gaussian permet tractar sistemes que inclouen complexos de coordinació metàl·lics i molècules orgàniques, així com explorar camins de reacció detallats mitjançant càlculs de perfils d'energia. D'altra banda, també permet accedir a propietats electròniques i descriptors de reactivitat com el potencial electroestàtic molecular, les càrregues de Mulliken o NBO, i facilita la interpretació dels resultats en termes de química física i mecanística.

3.4.2. Estats de Transició i Modelatge del Solvent

De la mateixa manera que la catàlisi heterogènia, l'estudi detallat dels mecanismes en catàlisi homogènia requereix la identificació acurada dels estats de transició (TS). El programari Gaussian ofereix eines específiques per al seu càlcul i validació. Primer de tot cal la localització preliminar del TS, que sovint parteix d'una estimació raonable de la seva geometria, mitjançant interpolació lineal de coordenades entre reactius i productes, l'exploració del perfil d'energia al llarg d'una coordenada de reacció o l'estudi de modes de vibració reactius d'intermedis propers. Tot seguit, cal la confirmació del caràcter de punt de sella mitjançant un càlcul de freqüències vibracionals ja que un TS ha de presentar una freqüència imaginària (negativa), associada a la coordenada de reacció. A més aquesta freqüència ha de correspondre clarament al moviment que connecta els reactius i productes. Finalment, les energies dels TS es corregeixen incloent correccions zero-point (ZPE, en anglès) i termodinàmiques obtingudes a partir dels càlculs de freqüències així com revisar la raonabilitat química del TS a partir d'una geometria coherent amb la reacció esperada i el valor d'energia és consistent amb la barrera esperada per al procés estudiat.

Finalment, en catàlisi homogènia, és fonamental considerar l'efecte del medi en què tenen lloc les reaccions, ja que generalment es duen a terme en solució. Per aquest motiu, en aquesta tesi doctoral s'ha fet ús del model de solvatació implícita PCM²⁵ (Polarizable Continuum Model, en anglès). El model PCM representa el dissolvent com un continu dielèctric polaritzable que envolta la molècula d'interès, la qual es col·loca dins d'una cavitat definida per la unió d'esfèriques centrades en els àtoms de la molècula. Aquest enfocament evita la necessitat d'incloure explícitament molècules de dissolvent, reduint significativament el cost computacional, però mantenint una representació raonablement acurada dels efectes del medi. El PCM s'ha emprat tant en les optimitzacions geomètriques com en els càlculs de freqüències i de correccions termodinàmiques, permetent obtenir dades energètiques que reflecteixen millor les condicions reals de reacció. Aquesta metodologia proporciona una descripció eficient i realista dels efectes del dissolvent, essencial per reproduir amb fidelitat els mecanismes de reacció en catàlisi homogènia, on l'estabilització de determinats intermedis o estats de transició pot dependre fortament del medi de reacció.

3.5. Referències

1. Bowler D. R., Miyazaki T., Calculations for millions of atoms with density functional theory: linear scaling shows its potential. *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 074207 (2010).
2. Sun L., Reddu V., Wang X., Multi-atom cluster catalysts for efficient electrocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **51**(21), 8923-8956 (2022).
3. Saliccioli M., Stamatakis M., Caratzoulas S., Vlachos D. G., A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior. *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 4319–4355 (2011).
4. Szabo A., Ostlund N. S., Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Books, ISBN: 0486691861 (1996).
5. Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, **136**, B864–B871 (1964).
6. Kohn W., Sham L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
7. Koch W., Holthausen M. C., A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH, ISBN: 3-527-30422-3 (2000).
8. López N., Almora-Barrios N., Carchini G., Blonski P., Bellarosa L., García-Muelas R., Novell-Leruth G., García-Mota M., State-of-the-art and challenges in theoretical simulations of heterogeneous catalysis at the microscopic level. *Catal. Sci. Technol.*, **2**(12), 2405–2417 (2012).
9. Wellendorff J., Lundgaard K. T., Møgelhøj A., Petzold V., Landis D., Nørskov J., Bligaard T., Jacobsen K., Density functionals for surface science: Exchange-correlation model development with Bayesian error estimation. *Phys. Rev. B*, **85**, 32–34 (2012).
10. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, **132**, 154104 (2010).
11. Goerigk L., Grimme S., A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**(14), 6670–6688 (2011).
12. Becke A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
13. Lee C., Yang W., Parr R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
14. Born M., Oppenheimer R., Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Physik*, **84**, 457, (1927).
15. Chorkendor I., Niemantsverdriet J. W., Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-30574-2 (2007).
16. Kubo R., Nagamiya T., Price P., Solid state physics. *Phys. Today*, **24**, 59–60 (1971).
17. Kratzer P., Neugebauer J., The basics of electronic structure theory for periodic systems. *Front. Chem.*, **7**, 1–18 (2019).
18. Lee J. G., Computational Materials Science: an introduction. ISBN: 9781315368429 (2017).
19. van Leeuwen Piet W. N. M., Homogeneous catalysis: Understanding the art. Kluwer Academic Publishers vol. 53, ISBN: 1-4020-1999-8 (2019).

20. Blöchl P. E., Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953–17979 (1994).
21. Sholl D. S., Steckel J. A., Density functional theory. Quantum Theory of the Electron Liquid, WILEY & SONS INC. ISBN: 978047037317-0 (2009).
22. Henkelman G., Uberuaga B. P., Jónsson H., Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.*, **113**, 9901–9904 (2000).
23. Sun G., Kürti J., Rajczy P., Kertesz M., Hafner J., Kresse G., Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **624**(1–3), 37–45 (2003).
24. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R. i col·laboradors. (2016). *Gaussian 16, Revision B.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
25. Tomasi J., Persico M., Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. *Chem. Rev.*, **94**(7), 2027-2094 (1994).

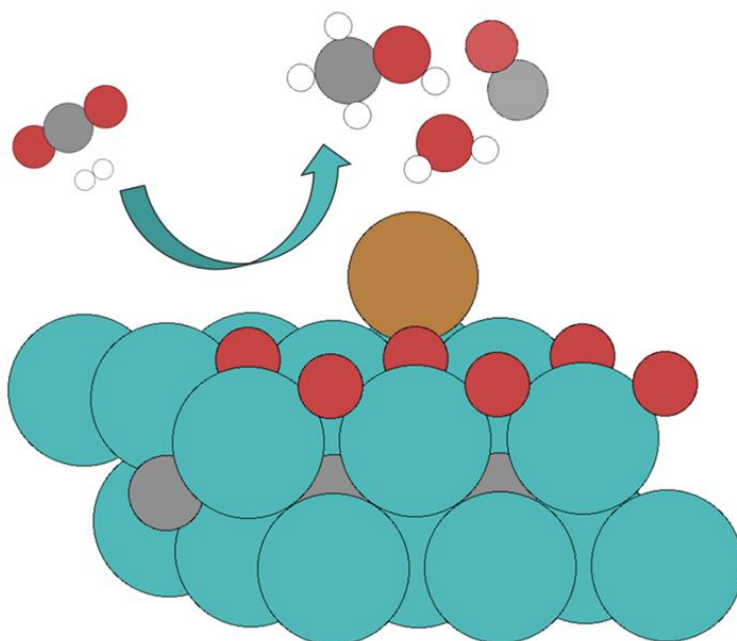
Capítol 4

Estudi teòric de la hidrogenació de CO₂/CO a metanol

4. Estudi teòric del rendiment catalític d'un sol àtom metàl·lic suportat en la superfície $\text{Mo}_2\text{CO}-0.67 \text{ O}^* \text{ ML}$ per la hidrogenació de CO_2/CO a metanol

En aquest capítol es presenten els resultats obtinguts en la reacció d'hidrogenació de CO_2/CO a metanol catalitzada per un àtom de Cu suportat en 2D- Mo_2C publicats en un article sota el de títol: “*Enhanced Catalytic Performance of a Single-Atom Cu on Mo_2C toward CO_2/CO Hydrogenation to Methanol: A First-Principles Study*” de la revista *Catalysis Science & Technology* dins del Volum 14 (pàgines 6904-6916) de l'any 2024. Tota la Informació de Suport (IS) referenciada en figures o taules, al llarg d'aquest capítol es troba al final d'aquesta tesi doctoral dins del Capítol 9 (pàg. 171).

Les emissions de CO_2 contribueixen significativament al canvi climàtic i a l'acidificació dels oceans. Fer-ne ús com a precursor per a combustibles pot ajudar a la transició energètica, on la conversió de CO_2 a metanol mitjançant hidrogen verd és un dels processos més prometedors. El catalitzador $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ (MXene) supera en eficiència el sistema industrial $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ per aquest propòsit. Els resultats experimentals i els posteriors càlculs DFT publicats van mostrar que la interfície del catalitzador de $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ proporciona rutes de baixa energia per a la hidrogenació de CO_2 a metanol, on tant l'àtom de Cu com la superfície de Mo_2CT_x participaven del mecanisme de reacció. Aquest catalitzador facilitava trencaments heterolítics successius de la molècula d' $\text{H}_2(\text{g})$, formant intermedis com ara HCOO^* , HCOOH^* i H_2COOH^* , donant lloc a la formació final del metanol. A més, la formació del CO era favorable, mitjançant la reacció inversa de desplaçament del gas d'aigua (RWGS), la qual és competitiva en condicions de reacció. Per tant, també quedava oberta la possibilitat que tingués lloc la hidrogenació del CO, com a ruta alternativa d'aquests tipus de catalitzadors per tal d'obtenir metanol. En aquest capítol s'aborda l'exploració de rutes alternatives per la formació de metanol a partir de la hidrogenació del CO_2 així com la del CO i la reacció competitiva RWGS.



4.1. Context experimental

La hidrogenació directa del CO₂ cap a derivats de carboni es considera una tecnologia emergent per tal de mitigar les emissions d'aquest gas i conforma la base de l'economia d'un dels seus productes principals, el metanol.^{1,2} Mentre que els catalitzadors industrials basats en Cu com el Cu-ZnO/Al₂O₃^(3,4) són eficients en convertir el gas de síntesi (barreja de H₂, CO i CO₂) a metanol, en són menys partint de mesclures riques en CO₂, especialment a velocitats de reacció més baixes.^{3,5-10} Utilitzant suports més específics com ara el Cu/ZrO₂,¹¹⁻¹³ el rendiment catalític dels catalitzadors basats en Cu augmenta però la seva activitat i selectivitat és insuficient pel seu desenvolupament i posterior ús industrial. Tan el suport, generalment un òxid, com la interfície metall-suport són factors essencials per tal de controlar el rendiment del catalitzador.¹⁴⁻¹⁶ Els materials anomenats MXene, són materials bidimensionals inorgànics formats per carburs, nitrurs i carbonitrurs de metalls de transició que estan sorgint com a catalitzadors per aplicacions termocatalítiques¹⁷⁻¹⁹ o com a suports que afavoreixen les interaccions electròniques metall-suport.²⁰⁻²⁸

En un estudi anterior,²⁹ el grup del Dr. Alexey Fedorov, el Dr. Christophe Copéret i el Prof. Christophe Müller, establert a l'ETH Zürich (Suïssa), va dissenyar una interfície metall-suport a partir de nanolàmines d'un MXene de molibdè delaminat i dispers en un suport de sílice (Mo₂CT_x/SiO₂) amb un àtom de coure suportat (Cu/Mo₂CT_x/SiO₂). Aquesta interfície va mostrar una taxa de formació de metanol sis vegades superior en la hidrogenació directa de CO₂ en comparació amb el catalitzador Cu/SiO₂, i una major selectivitat cap al metanol, és a dir, valors alts de conversió de CO₂ respecte la del CO. Per tal de sintetitzar aquest catalitzador, van emprar la química organometàlica de superfície per tal d'inserir un precursor de coure a Mo₂CT_x/SiO₂. El tractament del material sota atmosfera d'H₂ va provocar la migració de l'àtom de Cu des de la superfície de la sílice cap a les nanolàmines de Mo₂CT_x. A partir de l'espectroscòpia operando infraroja de Fourier (DRIFTS, en anglès) i la ressonància magnètica nuclear (NMR, en anglès) en estat sòlid utilitzant ¹³C marcat isotòpicament, es va confirmar la presència d'intermedis de format i metoxi a la interfície de Cu/Mo₂CT_x, els quals presentaven una major abundància en comparació amb la interfície de referència Cu/SiO₂. Aquesta diferència, anava acompanyada per una activitat catalítica més elevada pel catalitzador Cu/Mo₂CT_x/SiO₂ en comparació amb el sistema Cu/SiO₂. Finalment, els espectres i les dades DRIFT mitjançant el CO com a molècula de sondeig suggerien que l'augment de l'activitat catalítica de Cu/Mo₂CT_x/SiO₂ estava associat amb una major fracció de llocs amb caràcter d'àcid de Lewis; és a dir amb una naturalesa de Cu⁺, a la interfície Cu/Mo₂CT_x, la qual cosa també està en concordança amb els càlculs de DFT publicats²⁹ i que s'expliquen més endavant a la secció 4.3 d'aquest capítol. Esbrinar com el MXene-SAC (Cu/Mo₂CO_x-SiO₂, *Figura 4.1 a*) catalitza la hidrogenació de CO₂/CO, pot proporcionar informació rellevant sobre els catalitzadors basats en SACs i el paper que juga la interfície de suport metàl·lic en la hidrogenació de CO₂, en contrast amb els mecanismes per als sistemes catalítics/industrials típics basats en nanopartícules de coure suportades com el Cu/ZnO-Al₂O₃ (*Figura 4.1 b*).¹⁶

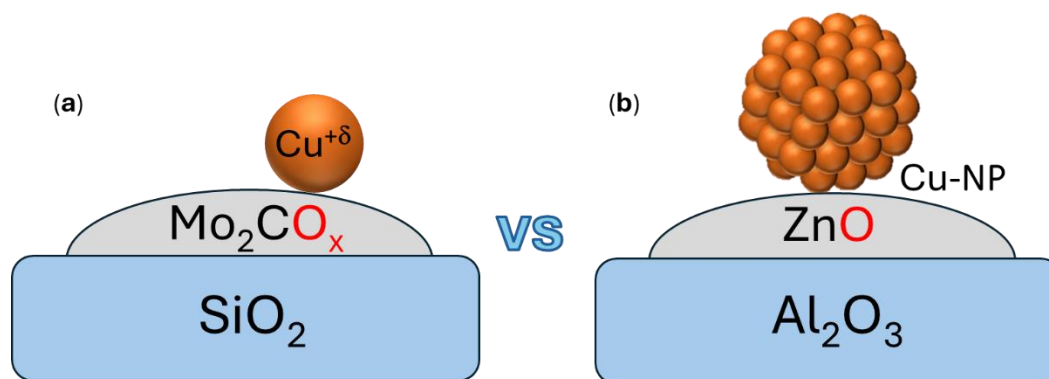


Figura 4.1. (a) Representació del sistema catalític (Cu/Mo₂CO_x-SiO₂) utilitzat en aquest estudi, vs. (b) la representació del catalitzador basat en Cu-NPs (Cu/ZnO-Al₂O₃) utilitzat habitualment.

4.2. Detalls computacionals

Tots els càlculs DFT es van realitzar utilitzant el paquet de simulació *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP)³⁰⁻³² amb una energia de tall (cutoff energy, en anglès) de 500 eV. Les estructures es van optimitzar mitjançant el mètode d'ones augmentades per projector (PAW, en anglès) que utilitza un conjunt de bases d'ones planes amb pseudopotencials,^{33,34} i fent ús dels pseudopotencials oficials de VASP,³⁵ i el funcional d'estimació d'error bayesià amb correccions de van der Waals (BEEF-vdW).³⁶ En el context del treball actual, altres grups de recerca també han realitzat estudis computacionals, on han avaluat la hidrogenació del CO₂ a metanol. Studt i col·laboradors van comparar el rendiment del BEEF-vdW amb el funcional RPBE per a la reacció catalitzada per una superfície esglaonada (stepped, en anglès) de coure,³⁷ mostrant que la selectivitat respecte al CO i al CO₂ en la formació de metanol només es descriu correctament amb BEEF-vdW en contrast amb altres funcionals utilitzats habitualment com el RPBE. En aquest cas es realitzen càlculs no polaritzats per espín. El criteri de convergència (EDIFF) per a la funció d'ona es va establir en un valor de 10⁻⁵ eV. Els criteris de convergència per a la relaxació iònica es van fixar en normes de forces inferiors a 0.01 eV Å⁻¹. Per relaxar els ions es va utilitzar l'algorisme de gradient conjugat (IBRION = 2). La malla de punts-k de tipus Monkhorst-Pack³⁸ amb un mostreig de 3×3×1 es va utilitzar per a avaluar la zona de Brillouin. Els models de catalitzadors es van il·lustrar utilitzant el programa de visualització tridimensional *Atomic Simulation Environment* (ASE) per a models estructurals.³⁹ L'energia de les molècules aïllades en fase gas es va determinar mitjançant un càlcul puntual, situant cada espècie en una caixa amb dimensions de 15×15×15 Å. El mètode de banda elàstica amb imatge d'escalada (climbing-image nudged elastic band, CI-NEB, en anglès)⁴⁰ es va utilitzar per tal localitzar tots els estats de transició (TS) mitjançant vuit imatges intermèdies. A continuació, totes les estructures TS es van refinar amb els mateixos criteris de convergència que pels mínims. En tots els perfils d'energia, els valors es van calcular i referenciar respecte a l'energia dels reactius inicials (kJ mol⁻¹). Es van calcular correccions termodinàmiques utilitzant termodinàmica estadística a 503.15 K i valors de pressió de 5 bar (CO₂, H₂O), 15 bar (H₂) i 2.5 bar (CO, CH₃OH) per tal de construir els perfils d'energia de Gibbs. L'energia de Gibbs de les espècies en fase gasosa es va calcular considerant contribucions translacionals, rotacionals i vibracionals (kJ mol⁻¹). En canvi, només es van

considerar les contribucions vibracionals de les espècies adsorbides. Finalment, es va emprar un algorisme⁴¹⁻⁴⁴ per realitzar l'anàlisi de Bader, determinant la càrrega total associada a cada àtom i definint les superfícies de flux zero que delimiten els volums de Bader.

4.3. Modelatge de la superfície catalítica Cu/Mo₂C-0.67 O* ML

Els càlculs periòdics de DFT es van dur a terme per tal de comprendre millor la naturalesa dels llocs de Cu⁺ i també per entendre millor la interacció entre el Cu i les nanolàmines de Mo₂CO_x. El modelatge previ de l'estructura del catalitzador Cu/Mo₂CO_x fou realitzat al nostre grup per l'Estefanía Díaz, en el marc de la seva tesi doctoral.⁴⁵ Es va utilitzar una cèl·lula unitat de dimensions 3×3 derivada d'una làmina superficial de Mo₂C (001) que contenia dues capes de Mo a les parts superior i inferior i una capa al mig de carboni, en concordança amb l'estequiometria del material. En primer lloc, es van construir models on 1 i 4 àtoms de Cu es van suportar a la superfície 2D-Mo₂C (3×3) respectivament, per tal de generar les estructures respectives de Cu/2D-Mo₂C (Figura 4.2, Model 1a) i Cu₄/2D-Mo₂C (Figura 4.2, Model 1b).

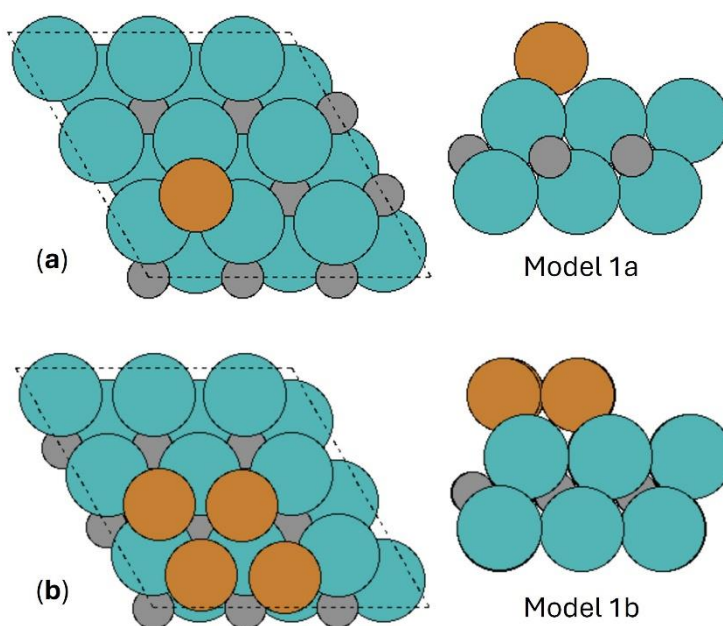


Figura 4.2. Estructures optimitzades corresponents d'un àtom de Cu suportat en 2D-Mo₂C (a) Cu/2D-Mo₂C i de quatre àtoms de Cu en 2D-Mo₂C (b) Cu₄/2D-Mo₂C.

Tal i com es mostra a la Figura 4.3 (a-d), pel sistema d' 1 àtom de Cu suportat es va considerar la coadsorció d'O* en diferents proporcions: 2/9, 5/9, 6/9 i 7/9 de monocapa d'oxigen atòmic (O* ML) per àtom de Mo superficial, denominats Models 2, 3, 4 i 5, respectivament. Aquestes cobertures serveixen per modelar diversos estats d'oxidació de les nanolàmines de Mo₂CO_x del sistema experimental sota condicions de reacció, on la font d'O* és el CO₂, tal com determinaven els anàlisis experimentals²⁹ XANES i XPS del catalitzador Cu/Mo₂CT_x/SiO₂.

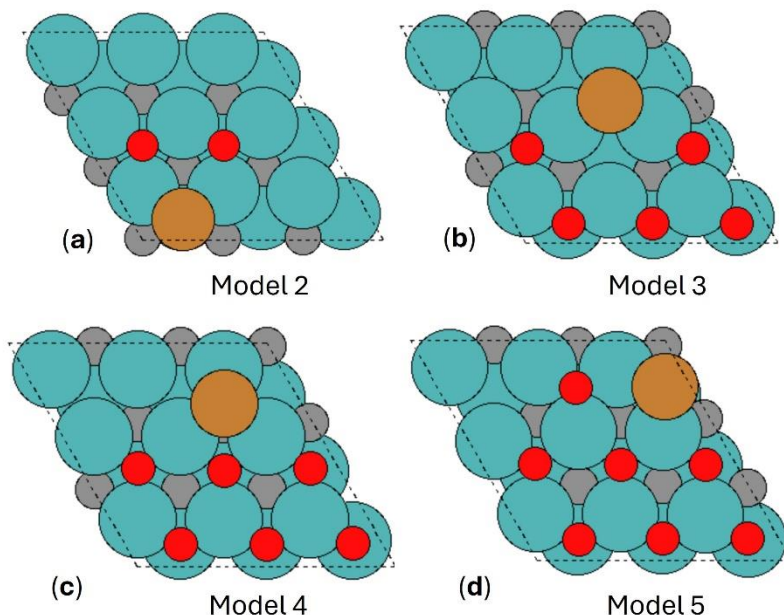


Figura 4.3. Estructures optimitzades corresponents amb un àtom de Cu suportat i considerant les diferents cobertures d'oxigen (O* ML): 2/9, 5/9, 6/9 i 7/9, donant lloc als Models 2, 3, 4 i 5, respectivament.

La caracterització de la interfície a nivell computacional es va realitzar mitjançant dues estratègies complementàries. En primer lloc, es van comparar les energies d'adsorció d'H₂ mitjançant l'avaluació de l'adsorció dissociativa d'aquest formant espècies d'hidrogen atòmic (H*) sobre 4 sistemes catalítics: Cu (111), Cu/2D-Mo₂C, Cu₄/2D-Mo₂C i Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML. Sobre el Cu (111), l'H* s'adsorbeix al forat de simetria *hcp* (hexagonal close packed, en anglès) amb una energia d'adsorció de -0.3 kJ mol⁻¹, mentre que a Cu/2D-Mo₂C, Cu₄/2D-Mo₂C i Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML (Models 1a, 1b i 4), l'H* s'adsorbeix a la interfície metall-suport (*Figura 4.4 a-c*, Cu/2D-Mo₂C) amb les energies d'adsorció electrònica respectives de -34, -28 i -27 kJ mol⁻¹ respecte a la molècula de H₂ en fase gas. Per tant s'observa una adsorció d'H* més forta a totes les interfícies Cu/2D-Mo₂C avaluades en comparació amb la superfície de Cu (111), fet que coincideix amb els resultats experimentals²⁹ de desorció programada per temperatura (TPD, en anglès) de l'H₂ (*Figura 4.4 d*). Aquests resultats TPD van mostrar una temperatura més alta per a la desorció d'H₂ per als catalitzadors Cu/Mo₂CT_x en comparació amb el catalitzador de referència Cu/SiO₂ (modelat mitjançant la superfície de Cu (111) en els càlculs DFT). Comparant els diferents models Cu/Mo₂C, en un principi, el Model 4 representa millor els sistemes experimentals que el Model 1 perquè el Mo està oxidat en els catalitzadors Cu/Mo₂CT_x/SiO₂ segons els resultats de XANES i XPS esmentats anteriorment.

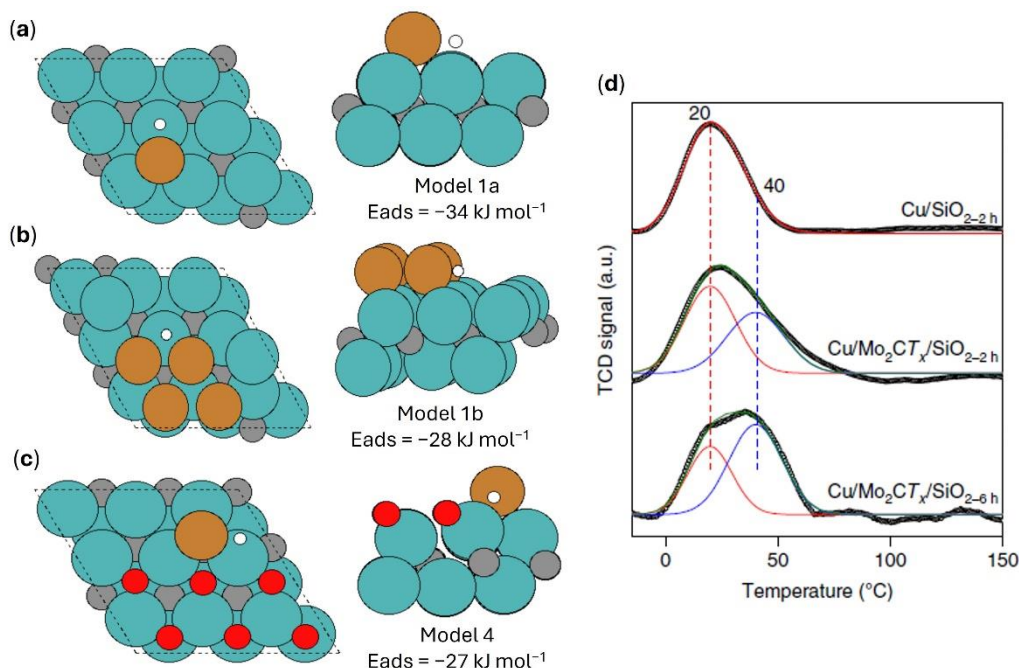


Figura 4.4. (a, b, c) Hidrogen atòmic (H*) adsorbit a la interfície metall-suport en els Models 1a (Cu/Mo₂C), 1b (Cu₄/Mo₂C) i 4 (Cu/Mo₂C-0.67 O* ML) amb les energies electròniques d'adsorció respectives usant com a referència la molècula d'H₂. (d) Resultats experimentals de TPD d'H₂: desorció d'hidrogen programada per temperatura després de la saturació en 5% H₂/Ar.

A continuació, es mostra l'avaluació de l'adsorció del CO com a molècula de sondeig, el qual s'adsorbeix preferentment sobre el Cu en els Models 1–5 (Figura 4.5 a-d) amb energies d'adsorció de -62, -77, -70, -89 i -83 kJ mol⁻¹, respectivament.

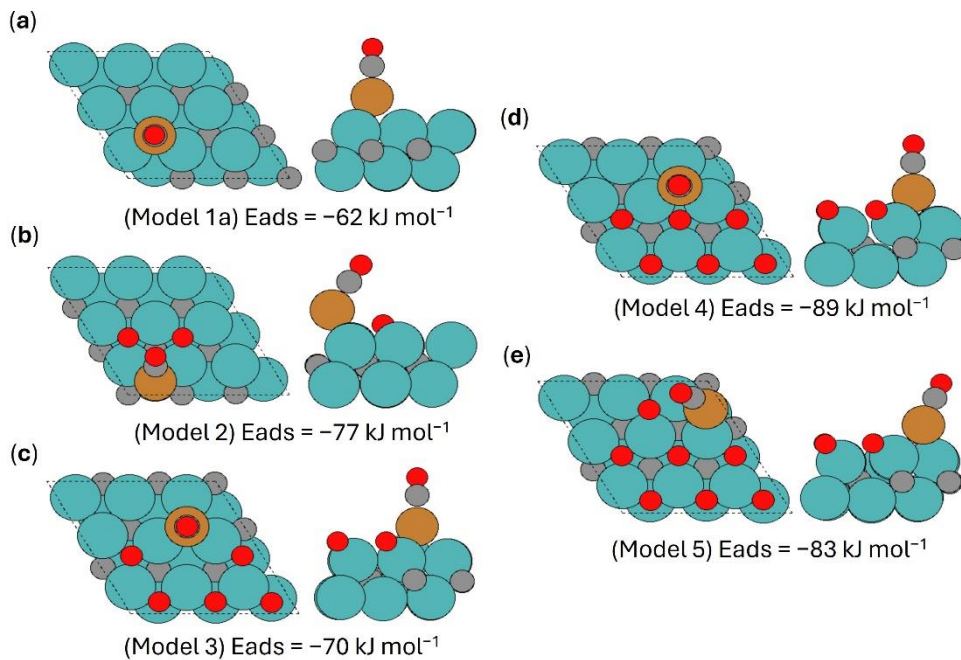


Figura 4.5. (a-e) Monòxid de carboni (CO*) adsorbit en l'àtom de Cu en els Models: 1a (Cu/Mo₂C), 2 (Cu/Mo₂C-0.22 O* ML), 3 (Cu/Mo₂C-0.55 O* ML), 4 (Cu/Mo₂C-0.67 O* ML) i 5 (Cu/Mo₂C-0.78 O* ML) amb les energies d'unió electrònica respectives.

Segons el calibratge mitjançant superfícies de sistemes de referència amb estats d'oxidació coneguts (Cu, CuO i Cu₂O), i a partir del càlcul de la càrrega de Bader i els possibles estats d'oxidació resultant del Cu (*Figura 4.6 a*), els àtoms de Cu en els models 4 i 5 presentaven estats d'oxidació de +0.6 i +0.5, és a dir, és en aquests models on el Cu té un caràcter catiónic (δ^+), més substancial (*Figura 4.6 b*). Els càlculs d'adsorció del CO en aquests models, van mostrar una energia d'adsorció del CO més alta i un desplaçament de la vibració de l'enllaç C≡O cap a freqüències més altes (blue shift, en anglès) respecte de la molècula de CO en fase gas. També es va calcular la freqüència del CO adsorbit en les superfícies de referència Cu (111) i Cu₂O (111). La vibració del CO sobre la superfície Cu (111) es desplaçava cap a freqüències més baixes (red shift, 2.020 cm⁻¹, en anglès,) mentre que sobre la superfície Cu₂O (111) es desplaçava cap a freqüències més altes (2.093 cm⁻¹). El valor d'aquesta última freqüència és comparable a la freqüència del CO adsorbit en els Models 4-5 esmentats anteriorment, confirmant que el caràcter catiónic del Cu desplaça la freqüència del CO cap les més altes en concordança amb els resultats experimentals²⁹ (*Figura 4.6 c*).

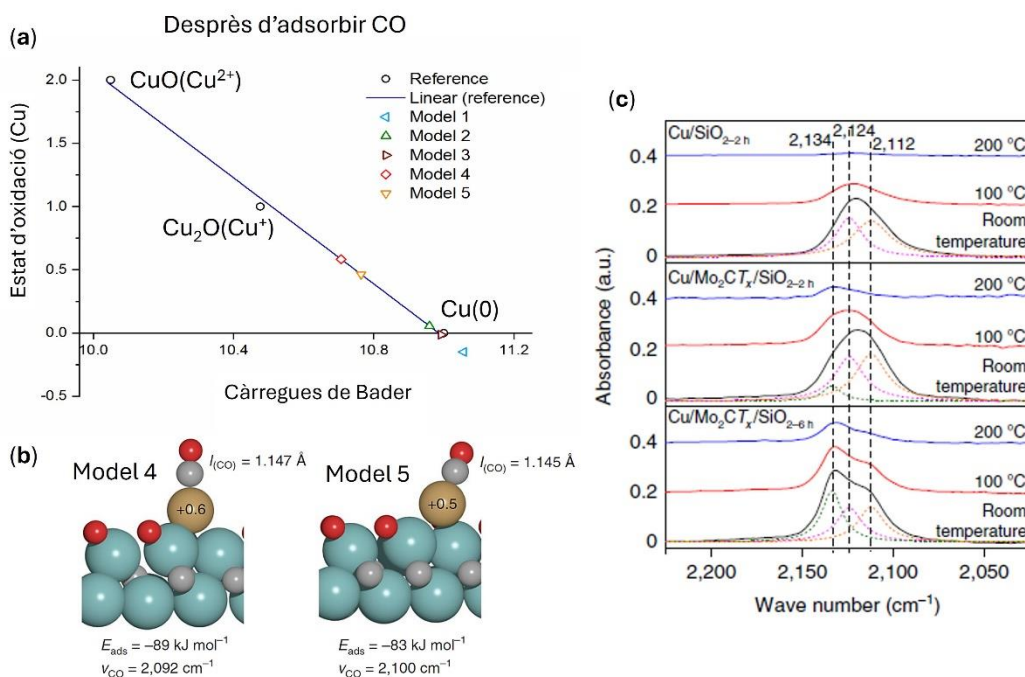


Figura 4.6. (a) Correlació lineal entre els possibles estats d'oxidació i les càrregues de Bader corresponents a l'àtom de Cu amb un CO* adsorbit en els models de Cu/2D-Mo₂C amb les diferents quantitats d'oxigen coadsorbits. (b) Estructures optimitzades per al CO adsorbit als models 4 i 5 amb el caràcter Cu(δ^+) més substancial, les respectives distàncies d'enllaç C≡O i energies d'adsorció de la molècula de CO (E_{ads}). (c) Espectres d'espectroscòpia DRIFT després de la desorció de CO a diferents temperatures.

Finalment, comparant tots els resultats teòrics amb la caracterització experimental, vam confirmar que els models teòrics amb una alta superfície d'oxigen mostraven una adsorció de CO més forta, un desplaçament a freqüències de C≡O més altes a l'adsorbir-se i un elevat caràcter catiónic en l'àtom de Cu⁺. Aquests resultats van suggerir que el model catalític 4 (Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML) és el que està més d'acord amb la caracterització experimental. Pel que fa al mecanisme concret de la hidrogenació de CO i CO₂ i la

participació de diversos llocs actius del model emprat (àtom de Cu, interfície Cu-Mo₂CO_x i suport) continuava sent una qüestió oberta i s'aborda en profunditat en aquest capítol.

Per tant, en aquest capítol, fem càlculs de DFT per tal respondre als aspectes mecànics més rellevants mitjançant un extens anàlisi del mecanisme d'hidrogenació de CO₂/CO a metanol i la reacció RWGS catalitzada pel catalitzador Cu/Mo₂C-0.67 O* ML.^{29,46} L'avaluació dels perfils d'energia revela aspectes crucials de l'activitat catalítica del Cu-MXene, com ara el paper de cada component catalític, l'àtom de Cu, la interfície i el suport, a més de contribuir a comprendre el material en relació en la seva reactivitat i selectivitat en la síntesi de metanol a partir de CO₂/CO i H₂.

4.4. Anàlisi mecànic

Per tal d'estudiar el mecanisme de reacció pel sistema Cu/Mo₂CO_x, vam emprar el Model 4, amb una quantitat fixa d'oxigen co-adsorbit de 0.67 O* ML, ja que és el que està més en concordança amb els resultats experimentals. Partint d'aquest sistema, es va avaluar l'adsorció del Cu en dos llocs de la superfície Mo₂CO_x. El primer lloc d'adsorció, avaluat anteriorment,²⁹ consistia en un forat de simetria de tipus *hcp* basat en tres àtoms de Mo mentre que en el segon lloc addicional,⁴⁶ el Cu ocupava una posició pont entre dos àtoms de Mo. Aquesta última estructura és més estable en 17 kJ mol⁻¹ que la primera i per tant es va utilitzar com a referència per a la construcció dels perfils energètics que es presenten al llarg d'aquest capítol. A partir d'aquí, es va avaluar la formació de metanol, CO i aigua a partir de CO₂ i H₂, catalitzada per la superfície Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML (*Figura 4.7 a*), considerant els possibles camins de reacció (*Figura 4.7 b*). Cada tram avaluat, es descriu en funció de les barreres energètiques i les energies de reacció calculades mitjançant la localització dels intermedis i estats de transició corresponents. En primer lloc es van explorar els mecanismes corresponents a la hidrogenació directa del CO₂ (**A**). Com que experimentalment es va trobar que el sistema Cu/Mo₂CO_x formava CO en condicions de reacció d'hidrogenació de CO₂ mitjançant la reacció de RWGS, també vam comprovar la viabilitat de la hidrogenació de CO a metanol (**B**), ja que és una altra via operativa potencial per catalitzar metanol mitjançant CO com a intermedi de reacció. Finalment, també es va avaluar la RWGS (**C**), que competeix amb la reacció d'hidrogenació del CO₂ a metanol, on les successives transferències d'hidrogen a O* produeixen aigua (H₂O*).

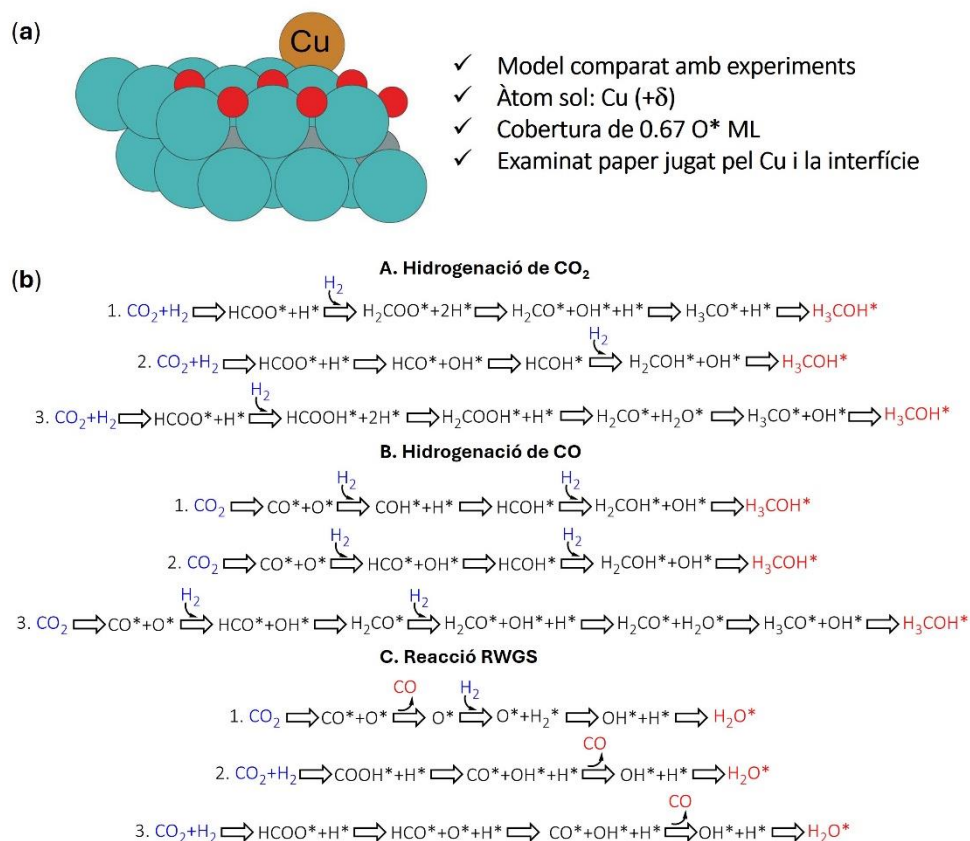


Figura 4.7. (a) Estructura optimitzada corresponent amb el sistema catalític de referència (Cu/Mo₂CO-0.67 O* ML) utilitzat en aquest capítol, on els àtoms estan representats per colors (Cu-ocre, Mo-blau, O-vermell, H-blanc, C-gris). (b) Resum dels reactius (**blau**), intermedis (**negre**) i productes (**vermell**) implicats en cadascun dels diferents mecanismes de reacció reportats en aquest estudi, corresponents a la hidrogenació de CO₂ (**A**) i de CO (**B**) així com la reacció competitiva del RWGS (**C**).

4.4.1. Hidrogenació de CO₂ a metanol

Aquesta secció resumeix les vies més factibles localitzades per a la síntesi de metanol a partir de CO₂ i H₂ (*Figura 4.7 a*, **A1-A2**) a través dels estats intermedis i de transició més rellevants, alhora que es racionalitzen i es comparen amb les observacions experimentals. Més endavant, alguns estats de transició s'analitzen amb detall a la secció 4.5 de l'anàlisi de càrrega de Bader (vegeu més avall).

- Ruta A1

El perfil energètic de la primera ruta²⁹ de la hidrogenació de CO₂ a metanol avaluada (A1) es mostra a la *Figura 4.8*. La primera etapa estudiada correspon a la interacció exoenergètica, de només 14 kJ mol⁻¹, dels dos reactius inicials (CO₂, H₂) amb el model. Les geometries del CO₂ i l'H₂ varien molt poc a l'interaccionar amb la superfície. A partir d'aquestes dues molècules s'obté el format (HCOO*) i l'H* adsorbit. Cal destacar que l'espècie HCOO* ha estat detectada mitjançant espectroscòpia DRIFT i de ressonància magnètica nuclear de ¹³C. En els càlculs, aquest pas ocorre via un estat de transició (TS1) que té associat una barrera d'energia de 103 kJ mol⁻¹, que es pot interpretar i caracteritzar (*vide infra*) com la

ruptura heterolítica de H₂ assistida per la molècula de CO₂. En el TS1, el CO₂ es corba fortament (l'angle $\angle\text{O}-\text{C}-\text{O}$ és aproximadament de 125°) i un dels oxígens del CO₂ interacciona amb un àtom de Mo del Mo₂C_x. La molècula de H₂ es trenca heterolíticament formant simultàniament dos nous enllaços: C-H i Cu-H. En aquest pas el H₂ es pot considerar quimisorbit a la superfície de 2D/Mo₂C-0.67 O* ML mentre que el CO₂ prové de la fase gas, per tant es pot classificar com un tipus Eley-Rideal.⁴⁷ En l'intermedi resultant, el format (HCOO*) està coordinat η^2 a la interfície de Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML de manera que un O* del format està coordinat al Cu i l'altre O* al Mo. L'àtom H* roman adsorbit a la interfície de Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML. Les espècies HCOO* poden reorientar-se per coordinar ambdós dels seus àtoms d'oxigen al Mo de la superfície en un procés assequible energèticament, mitjançant l'estructura TS2 (52 kJ mol⁻¹), probablement a causa de la major oxofilicitat del Mo comparat amb el Cu. Aquesta migració de les espècies HCOO* a la superfície permet estabilitzar les espècies dioximetilè (H₂COO*), tal i com es discuteix a continuació. Estudis DFT anteriors de la hidrogenació de CO₂ a metanol catalitzada per superfícies o aliatges de Cu proposaven que la formació d'H₂COOH* a partir de les espècies HCOO* procedia a través de l'àcid fòrmic (HCOOH*).³ En canvi, en la nostre cas, hem identificat una via que condueix a la formació d'H₂COO* a partir de les espècies HCOO*, amb una energia similar a la de la literatura, que inclou la transferència d'un hidrogen al format coordinat η^2 a través del TS3. En aquest TS, l'H₂ es trenca heterolíticament produint espècies H₂COO* i H*, és a dir, formant enllaços C-H i Cu-H de manera semblant a com té lloc via el TS1. El TS3 té la barrera d'energia més alta (141 kJ mol⁻¹) per aquest mecanisme de la hidrogenació directe de CO₂ a metanol, per tant, és probablement el TS limitant de la velocitat. A continuació, la formació del metanol a partir de les espècies H₂COO* i H* procedeix a través del formaldehid (H₂CO*) i l'espècie hidroxil (OH*). Aquest pas implica la ruptura de l'enllaç C-O de l'H₂COO* mitjançant la formació d'espècies OH* a partir d'un dels hidrogen adsorbits a la interfície Cu/Mo₂C-0.67 O* ML amb una barrera d'energia de tan sols 16 kJ mol⁻¹ (TS4). En el TS5 posterior, amb una barrera d'energia de 37 kJ mol⁻¹, la transferència del H* de l'OH* cap al H₂CO*, condueix a l'espècie metoxi (CH₃O*) i un àtom d'O*. Aquest intermedi de reacció té una energia de -273 kJ mol⁻¹ respecte els reactius inicials, i probablement aquesta alta estabilitat explica l'observació d'aquestes espècies en els experiments d'espectroscòpia infraroja de transformada de Fourier (FTIR, en anglès) i de ressonància magnètica nuclear.²⁹ La regeneració de l'espècie OH* es produeix mitjançant la reacció d'H* amb l'àtom d'O* a la interfície entre el Cu i el 2D-Mo₂C-0.67 O* ML. Aquest TS6 té una barrera energètica de 89 kJ mol⁻¹. L'últim pas genera metanol per transferència de protons del grup OH* a l'OCH₃* mitjançant el TS7 i requerint 57 kJ mol⁻¹. L'espècie CH₃OH* resultant es troba a -243 kJ mol⁻¹ al diagrama d'energia. La desorció del metanol requereix 87 kJ mol⁻¹. Finalment, l'àtom d'O* adsorbit forma aigua al reaccionar amb H* co-adsorbit, tal i com es descriu a la Informació de Suport del Capítol 9 (*Figura-IS 4.1*) i en la secció corresponent a la reacció RWGS, explicat amb detall a la secció 4.4.4 (vegeu més endavant).

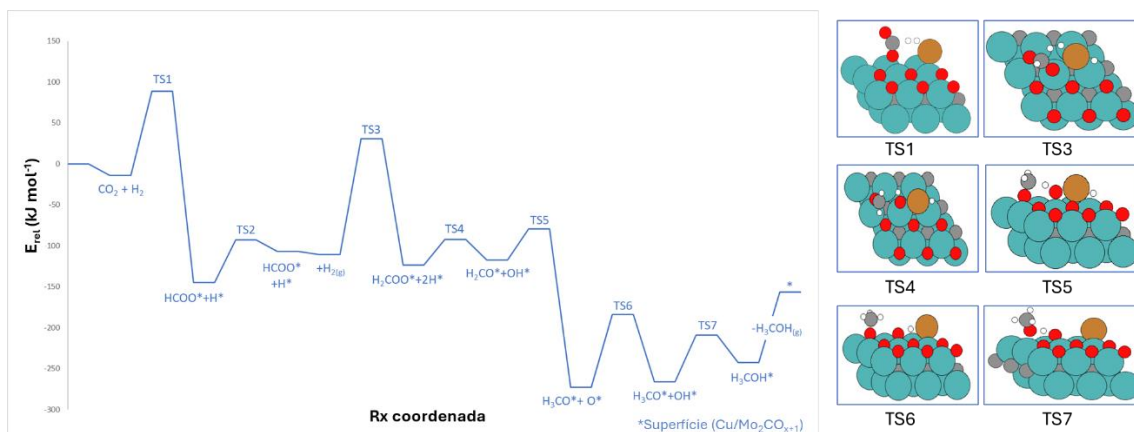


Figura 4.8. Perfil energètic (**A1**) per a la reacció de CO₂ i 2H₂ per formar metanol a partir d'espècies H₂COO*. Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició (enquadrats)) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}).

- Ruta A2

El perfil energètic resultant de la segona ruta⁴⁶ caracteritzada per a la hidrogenació de CO₂ (A2) es mostra a la *Figura 4.9* i analitza les espècies obtingudes a partir del HCOO* descrit anteriorment (**A1**). La seva posterior escissió, d'un dels enllaços C–O, forma HCO* i O* amb una barrera energètica de 92 kJ mol⁻¹ (TS2). El HCO* resultant està enllaçat al centre del Cu a través d'àtoms d'oxigen amb un H* (hidrur metàl·lic) adsorbit a la interfície Cu/Mo₂CO_x (HCO-s1*) produït durant l'escissió heterolítica d'H₂(g). Posteriorment, es forma OH* quan es combinen els àtoms adsorbits O* i H*. La formació del grup OH* és necessària perquè participa en passos d'hidrogenació posteriors, descrits més endavant. Aquest pas ha de superar una barrera d'energia de 70 kJ mol⁻¹ (TS3). El mecanisme segueix amb la rotació de l'espècie HCO* (TS4) sobre la superfície donant lloc a l'espècie HCO-s2*, que requereix una energia d'11 kJ mol⁻¹, la qual facilita el pas següent de migració al centre de Cu. Aquest pas (TS5) forma l'espècie HCO–Cu* i té una barrera d'energia de 85 kJ mol⁻¹. Tot seguit, l'HCO–Cu* pateix una lleugera rotació amb una energia d'uns 0.3 kJ mol⁻¹ (TS6), formant l'espècie HCO–Cu-rot* i que facilita la seva hidrogenació posterior. La nova configuració afavoreix la transferència d'un protó des de la superfície OH* al grup HCO* (TS7), amb una barrera d'energia de 2 kJ mol⁻¹, formant O* i HCOH*, respectivament. Després, la molècula H₂(g) es trenca sobre O* i HCOH* a través d'un estat de transició heterolític (TS8) tipus Eley–Rideal amb una barrera d'energia de 87 kJ mol⁻¹ produint OH* i H₂COH*, respectivament. Aquest pas és el segon més energèticament exigent d'aquest perfil d'energia. En l'estructura resultant, el grup OH* queda enllaçat a la superfície de Mo₂CO_x, mentre que l'espècie H₂COH* s'uneix al centre de Cu. Finalment, el metanol s'obté fàcilment mitjançant una transferència de protó del grup OH* a H₂COH (TS9), amb una barrera d'energia de 61 kJ mol⁻¹ que forma O* i CH₃OH*. En aquesta estructura, el CH₃OH* roman coordinat al centre de Cu. A continuació, el metanol es pot desorbir, amb un cost energètic de 99 kJ mol⁻¹, i l'aigua es pot formar fàcilment amb l'oxigen restant a la superfície (secció 4.4.4). També vam obtenir el perfil d'energia de Gibbs d'aquest mecanisme (*Figura-1S 4.2*), el qual manté la tendència del perfil electrònic. La diferència més notable entre els dos perfils rau en les barreres d'energia que impliquen l'addició o eliminació d'una espècie en

fase gas, a causa de la major contribució entròpica d'aquestes espècies a l'energia de Gibbs. Això passa quan les molècules entrants en fase gasosa reaccionen a la superfície, com ara el CO₂ o l'H₂, augmentant la barrera d'energia de Gibbs a causa de la penalització entròpica, i amb la desorció dels productes, com el CO o el metanol i H₂O, els quals són favorables entròpicament i donen lloc a energies de Gibbs més favorables en comparació amb les energies electròniques.

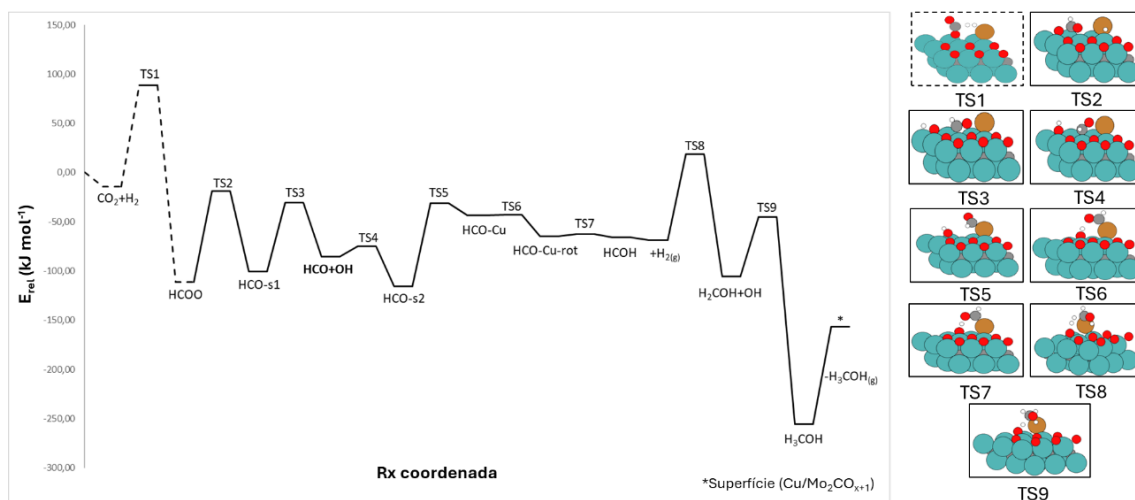


Figura 4.9. Perfil energètic (**A2**) per a la reacció de CO₂ i 2H₂ per formar metanol a partir d'espècies HCOO*. Les traces guionades mostren el pas compartit amb el perfil (**A1**). Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició (enquadrats)) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}).

Finalment, es pot considerar la ruta A3, la qual ocorre mitjançant la formació d'àcid fòrmic (HCOOH*), seguida de la seva hidrogenació (H₂COOH*) i posterior escissió a formaldehid (H₂CO*).⁴⁶ Tal com s'ha descrit anteriorment, aquests passos de reacció presenten barreres energètiques més elevades que les vies anteriors; i així doncs aquesta via (**A3**) es descriu a la Informació de Suport corresponent al Capítol 9 (*Figura-IS 4.3*).

En resum, els càlculs de DFT suggereixen els intermedis i els estats de transició més probables i permeten proposar perfils energètics assequibles energèticament per a la hidrogenació de CO₂ a metanol catalitzada pel model de Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML. La interfície entre l'àtom de Cu i la superfície resulten claus en les reaccions d'hidrogenació de CO₂. Tant l'àtom de Cu com el suport participen en el mecanisme de reacció reduint les barreres energètiques pels successius trencaments heterolítics de H₂ necessaris per formar les espècies HCOO*, H₂COO* i H₂COOH*, simultàniament amb H* adsorbit. El mecanisme més factible és el que evita la formació del dioximetilè, el qual és el pas més exigent en la ruta d'hidrogenació **A1**. Per tant la via energètica més favorable (**A2**) forma metanol a través de l'escissió del format en HCO* i O*, seguida de la hidrogenació d'HCO* a HCOOH*, H₂COH* per formar metanol. Les vies avaluades comparteixen passos crítics i barreres d'energia similars. Finalment, els intermedis de reacció més fortament adsorbits determinats pels nostres càlculs DFT van ser HCOO* i CH₃O*, és a dir, els mateixos intermedis observats en els experiments d'espectroscòpia DRIFT operando i de NMR.²⁹

4.4.2. Hidrogenació de CO a metanol

Aquesta secció avalua la formació de metanol a partir de CO i H₂ i descriu les energies de reacció i els perfils energètics obtinguts de les vies considerades (*Figura 4.7 a, B*). En un estudi previ, vam mostrar²⁹ que el CO* es forma fàcilment activant directament el CO₂ adsorbit a la interfície Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML, donant lloc a les espècies CO* i O*. La primera part del perfil energètic mostra com el CO₂ s'adsorbeix i la seva preactivació mitjançant una flexió que condueix a una estructura anomenada δ-CO₂ amb un angle (∠O-C-O) d'aproximadament 136° i una barrera d'energia de 35 kJ mol⁻¹, mentre que la posterior activació a partir de l'escissió d'un dels enllaços C-O té una barrera de tan sols 3 kJ mol⁻¹. Així doncs, com que el CO és un producte experimental i la seva formació és altament factible, el mecanisme per hidrogenar el CO* a metanol és una ruta que requereix més investigació i els resultats obtinguts es descriuen a continuació.

Un cop format el CO, vam considerar la seva posterior hidrogenació a metanol a través dels intermedis: COH* (**B1**) o HCO* (**B2, B3**).⁴⁶ La formació del COH* es produeix a l'àtom de Cu mitjançant la transferència d'hidrogen a la molècula de CO*. La via de COH* (*Figura 4.7 a, B1*) procedeix mitjançant hidrogenacions posteriors a les espècies HCOH*, H₂COH* i metanol a partir del trencament heterolític d'H₂(g) o transferències de H* adsorbits a la interfície del Cu/Mo₂C-0.67 O* ML i de protons dels grups OH* adsorbits a la superfície. Com que a nivell termodinàmic els mecanismes i intermedis obtinguts per la ruta COH* (**B1**) presenten energies més altes en comparació amb els altres (d'uns 60-80 kJ mol⁻¹), no vam realitzar càlculs addicionals d'estats de transició per a aquesta via. Per contra, vam avaluar tres possibles mecanismes que ocorren via l'intermedi HCO* (*Figura 4.7 a, B2-B2sup-B3*). Aquests mecanismes difereixen en l'energia d'estabilització dels intermedis i en la participació del suport en el mecanisme de reacció. Els tres perfils energètics corresponents, que en aquest punt només consideren les energies dels intermedis de reacció, es mostren a la *Figura-IS 4.4*. L'espècie HCO* formada està enllaçada al centre de Cu, i també es forma un grup OH* a la superfície Cu/2D-Mo₂CO_x a causa de l'escissió del CO₂. Aquest procés implica els mateixos estats de transició en les rutes avaluades per formar els intermedis posteriors HCOH* i H₂CO*.

- Ruta B2

La *Figura 4.10* mostra el perfil energètic corresponent a la formació de metanol a partir de l'espècie HCO* (**B2**) a través de diferents intermedis i estats de transició (TS) localitzats. Cal mencionar que la darrera part del perfil és compartida amb la ruta descrita anteriorment per a la hidrogenació del CO₂ en el pas on es genera l'espècie HCO* (**A2**). El primer pas del mecanisme **B2** és l'escissió heterolítica de l'H₂(g) mitjançant el mecanisme Eley-Rideal, que permet obtenir OH* i un àtom d'H* adsorbit a la interfície Cu/Mo₂CO_x, amb una barrera energètica de 96 kJ mol⁻¹ (TS3). L'estat de transició posterior per formar HCO* mitjançant la reacció de H* i CO* (TS4) requereix 102 kJ mol⁻¹ i és el pas més energèticament exigent del mecanisme. Després de formar les espècies HCO* i OH*, el mecanisme es bifurca en dues vies (**B2, B2-sup**) a la superfície Cu/2D-Mo₂CO-0.67 O* ML. A la primera ruta (**B2**), a través de l'espècie HCOH*, la reactivitat té lloc al centre de Cu. Aquesta via presenta les energies més favorables pel que fa als estats de transició i a les

energies de reacció per produir metanol. Per tant, és la ruta descrita i representada a la *Figura 4.10*. L'altra via (**B2sup**), que transcorre pel suport, es descriu a la Informació de Suport del Capítol 9 (*Figura-IS 4.5*), ja que és menys favorable energèticament. Un cop obtingudes les espècies HCO* i OH*, el mecanisme **B2** forma l'espècie HCOH* mitjançant una transferència de protó de l'OH* al HCO*. Tanmateix, primer cal una lleugera rotació de l'espècie HCO* al voltant del centre de Cu per tal de facilitar la transferència posterior. Aquesta rotació té un cost energètic de 0.3 kJ mol⁻¹ (TS5). Després, la nova configuració permet la transferència de protó de l'OH* adsorbit al Mo₂C al grup HCO* (TS6), amb una barrera energètica de 2 kJ mol⁻¹. Quan una segona molècula d'H₂(g) entra en el camí reactiu, mitjançant la seva fisisorció, el sistema s'estabilitza molt lleugerament, alliberant 2 kJ mol⁻¹. Posteriorment, té lloc la ruptura de la molècula d'H₂(g) a través d'un estat de transició heterolític (TS7) de tipus Eley–Rideal, amb una barrera energètica de 87 kJ mol⁻¹, formant espècies H₂COH* coordinades al Cu i un grup OH* enllaçat al suport. Aquest pas és el segon més exigent energèticament d'aquest perfil energètic. Finalment, s'obté el metanol mitjançant una última transferència de protó del grup OH* cap a l'espècie H₂COH* amb una barrera energètica de 61 kJ mol⁻¹ (TS8). El metanol queda adsorbit al centre de Cu. Finalment, la desorció del CH₃OH* té lloc tal com s'ha descrit prèviament pel perfil **A2**. El perfil energètic resultant confirma la viabilitat d'aquest mecanisme de reacció per a la hidrogenació del CO. Novament, el perfil d'energia de Gibbs (*Figura-IS 4.6*) manté la mateixa tendència que el perfil electrònic. Mostra les mateixes diferències descrites anteriorment en què les correccions entròpiques tenen més impacte per les espècies en fase gas. L'anàlisi de freqüències va confirmar la naturalesa de tots els estats de transició mostrats al perfil electrònic, excepte per la dissociació del CO₂ (TS2), on no es va trobar cap punt de sella, és a dir, la transició era energèticament més baixa en Gibbs que els respectius reactius segons l'energia de Gibbs. Això suggereix que la dissociació del CO₂ és pràcticament espontània després de la formació del CO₂ corbat, amb un enllaç C–O allargat fins a 1.46 Å.

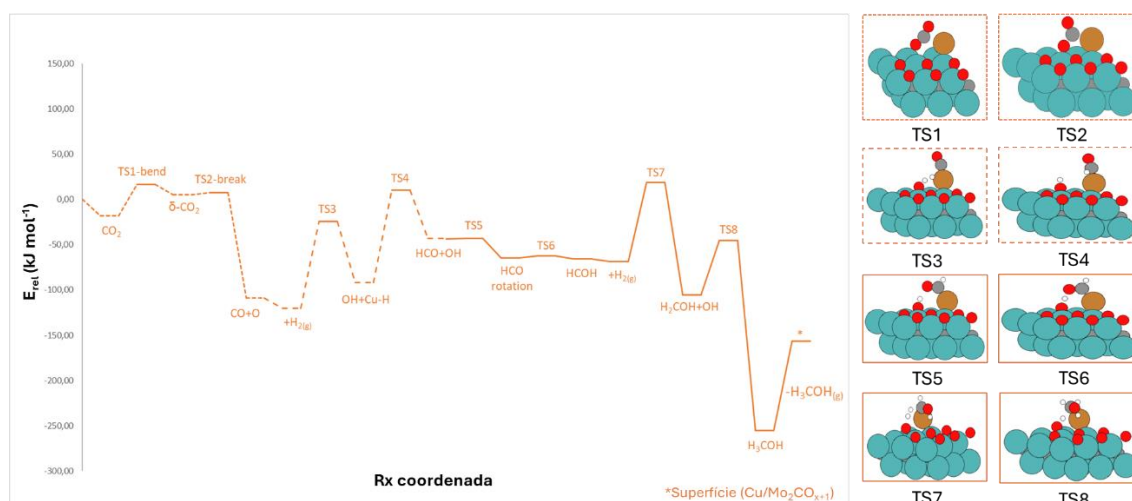


Figura 4.10. Perfil energètic (**B2**) per a la reacció de CO₂ i 2H₂ per formar metanol a partir de l'espècie HCOH*. Les traces guionades corresponen a l'activació de CO₂ a CO*+O* i són passos comuns per a tots els perfils. Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició (enquadrats)) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}).

- Ruta B2+B2sup

La *Figura 4.11* mostra l'última ruta d'aquesta secció, anomenada **B2+B2sup**. Aquesta ruta inclou les vies anteriors a través de l'intermedi HCOH* (**B2**, **B2sup**) connectades mitjançant un estat de transició (TS6). Així, aquesta via forma l'espècie HCO* al suport (*Figura-IS 4.5*), seguida de la seva hidrogenació a HCOH* sobre el Cu (*Figura 4.10*).

Aquest mecanisme comença amb la migració de CO* des del Cu cap a la superfície de Mo₂C, on la seva estabilització augmenta considerablement, ja que el procés allibera 72 kJ mol⁻¹. En l'estructura resultant, l'àtom de C del CO* s'enllaça a un dels llocs d'adsorció *hcp* de la superfície de Mo₂C, on la seva desorció té un cost energètic de 152 kJ mol⁻¹, molt més alt que no pas l'energia de desorció del CO adsorbit a l'àtom de Cu. A continuació, una nova molècula d'H₂(g) s'incorpora al camí de reacció. A diferència de les vies avaluades prèviament, la seva activació es produeix mitjançant un estat de transició homolític (TS3) a través d'un pas Eley-Rideal, amb una barrera energètica de 107 kJ mol⁻¹, formant un parell d'enllaços H-Cu. La preferència per l'escissió homolítica de l'H₂ és probablement deguda a la distància entre el grup CO* i la interfície Cu (3.165 Å), que impedeix una escissió heterolítica de la molècula d'hidrogen. Un cop la molècula d'hidrogen s'ha activat, forma dos àtoms H*. Un primer H* es transfereix des de la interfície Cu/Mo₂CO_x cap al CO*, tot formant HCO* amb una barrera energètica de 122 kJ mol⁻¹ (TS4). Posteriorment, vam considerar la formació de l'OH* per transferència del segon H*, la qual té una barrera energètica de 40 kJ mol⁻¹ (TS5). Així, la seqüència d'etapes corresponents a la química computada al suport (etiquetes liles, *Figura 4.11*) finalitza quan s'obtenen les espècies HCO* i OH* co-adsorbides als llocs d'adsorció *hcp* del Mo₂C. En general, aquesta ruta permet la formació de l'intermedi HCO* mitjançant una de les barreres energètiques més baixes obtingudes.

El següent pas connecta la via HCOH* del suport (**B2sup**) amb la via HCOH* (**B2**). Aquest estat de transició (TS6) es correspon amb dos processos simultanis: la migració de l'espècie HCO* cap al Cu i la formació d'OH* prop de la interfície Cu/Mo₂CO_x. Aquest pas requereix una barrera energètica de 85 kJ mol⁻¹. En aquest punt, les reaccions posteriors que condueixen al metanol involucren directament el centre de Cu (etiquetes taronges, *Figura 4.11*), tal com s'ha descrit anteriorment en la secció de la via HCOH (*Figura 4.7 a*, **B2**). Així doncs la participació conjunta de la química computada al suport i al metall, és possiblement un altre mecanisme viable per obtenir metanol, tot i els valors més elevats d'algunes barreres energètiques, concretament 107 i 122 kJ mol⁻¹ pels passos d'activació de l'hidrogen i la formació del HCO*, respectivament. El perfil final d'energia de Gibbs (*Figura-IS 4.7*) també va ser analitzat, mantenint les tendències del perfil d'energia electrònica.

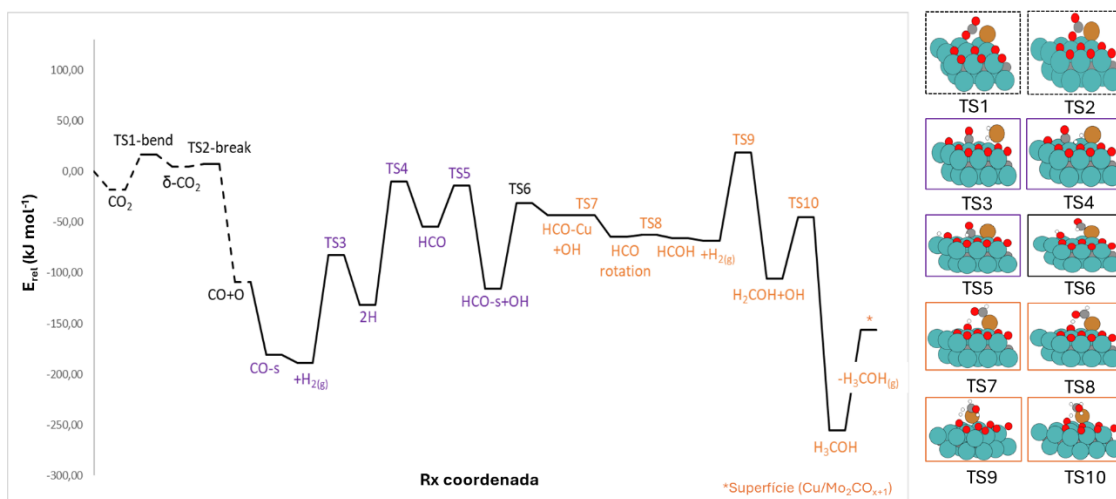


Figura 4.11. Perfil energètic (**B2+B2sup**) per a la reacció de CO₂ i 2H₂ per formar metanol a partir d'espècies HCOH* al suport (etiquetes morades) a espècies HCOH* al centre de Cu (etiquetes taronges). Les traces guionades corresponen a l'activació de CO₂ a CO*+O* i són comuns per a tots els perfils. Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició (enquadrats)) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}).

Els altres perfils energètics a través de l'espècie HCO* es descriuen a la Informació de Suport del Capítol 9 a causa de les seves barreres energètiques més altes. Com ja s'ha comentat anteriorment, la ruta **B2sup** que considera la formació i les conseqüents hidrogenacions del HCO* sobre el suport, incloent-hi la migració prèvia de CO* des de l'àtom de Cu cap al suport 2D-Mo₂CO_x, la qual n'augmenta l'estabilitat (*Figura-IS 4.5*). Pel segon perfil a partir del formaldehid (**B3**, H₂CO*), la química es desplaça des de l'àtom de Cu cap al suport i les seves posteriors hidrogenacions a espècies metoxi i metanol (*Figura-IS 4.8*).

En resum, els càlculs DFT suggereixen un perfil energètic viable per a la ruta d'hidrogenació del CO a metanol catalitzada pel sistema Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML. El mecanisme més favorable ocorre a través de l'intermedi HCOH* sobre l'àtom de Cu mitjançant l'espècie HCO (**B2**).⁴⁶ L'àtom de Cu, la interfície Cu/Mo₂CO_x i el suport proporcionen llocs actius i tenen un paper crucial en la reacció d'hidrogenació del CO. Entre tots els perfils, s'observa la seva participació activa en el mecanisme de reacció ja que faciliten les successives escissions heterolítiques d'H₂(g) necessàries per formar les espècies HCO*, HCOH* i H₂COH*, respectivament, a més de l'H* adsorbit a la interfície. Pel mecanisme més favorable de formació del metanol, el pas més exigent energèticament correspon a la formació de l'espècie HCO* (102 kJ mol⁻¹), un valor similar a l'obtingut en la formació de l'HCOO* reportat anteriorment.²⁹

4.4.3. Competitivitat i selectivitat CO₂/CO a metanol

Després d'haver obtingut les energies electròniques i de Gibbs per a les vies avaluades (**A2**, **B2**, **B2+B2sup**), és necessari discutir-ne la seva viabilitat tot comparant-los i avaluar com poden afectar la selectivitat cap a CO o CH₃OH. Pel que fa al CO₂, la via més plausible per

tal d'obtenir metanol (**A2**) és a través de l'espècie HCO* obtinguda per la dissociació prèvia de HCOO*. La barrera energètica associada a la formació de HCOO* és d'aproximadament 103 kJ mol⁻¹, i la seva dissociació a HCO* i O* és de 92 kJ mol⁻¹. L'HCO* es pot hidrogenar a metanol o pot dissociar-se en CO* i H* amb una barrera energètica de 100 kJ mol⁻¹, la qual cosa suggereix que el CO* és un producte secundari possible d'aquesta via. En relació al CO com a reactiu, les tres barreres significatives que es descriuen a continuació poden afectar la selectivitat de la reacció. La primera correspon amb la seva formació prèvia ($\delta\text{-CO}_2^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{O}^*$) ja que és menys exigent energèticament que la formació de HCOO*, ja que la seva escissió en CO* i O* requereix aproximadament 35 kJ mol⁻¹. La segona és la hidrogenació del CO* a HCO* (**B2**), és un procés que implica dues etapes amb barreres energètiques de 96 kJ mol⁻¹ i 102 kJ mol⁻¹, per a l'activació heterolítica d'H₂(g) i la formació subseqüent d'HCO*, respectivament. La tercera correspon a la desorció del CO* des de l'àtom de Cu que requereix uns 80 kJ mol⁻¹. El CO adsorbit també pot migrar des de l'àtom de Cu cap al suport, és a dir, cap a un lloc *hcp* de Mo al Mo₂C (**B2sup**). Aquest pas és favorable, ja que allibera 72 kJ mol⁻¹. Tanmateix, la desorció de CO* des del suport té un cost energètic de 152 kJ mol⁻¹, molt superior a l'energia de desorció esmentada anteriorment (80 kJ mol⁻¹). Així, aquesta via probablement incrementa la selectivitat cap al metanol, ja que la desorció del CO* és difícil. Alhora, la hidrogenació del CO* adsorbit al suport que anomenarem CO-s, permet la formació de l'espècie HCO* amb una barrera de 122 kJ mol⁻¹. Aquesta barrera energètica, malgrat ser la més alta per arribar al metanol, també suggereix una preferència perquè el CO* adsorbit al suport sigui hidrogenat enlloc de ser desorbit. Els perfils de Gibbs i les energies calculades per a les barreres, considerant les correccions termodinàmiques, mostren la mateixa tendència que en l'escenari electrònic descrit anteriorment. La diferència clau en les energies de Gibbs respecte a les electròniques és que la desorció de CO és més factible que l'estat de transició respecte a l'hidrogenació, tant des del Cu com des del suport (per 107 kJ mol⁻¹ i 48 kJ mol⁻¹, respectivament). Tot i això, com que el CO en fase gas i el CH₃OH tenen energies similars (el CO és més estable en energia de Gibbs que el metanol en només 16 kJ mol⁻¹) i les barreres energètiques d'hidrogenació són accessibles en les condicions avaluades, es pot esperar la formació d'ambdós productes, sense que hi hagi una selectivitat alta per formar cap dels dos.

4.4.4. RWGS

Aquesta secció es centra en l'avaluació de la reacció competitiva inversa del desplaçament d'aigua-gas (RWGS, *Figura 4.7 a, C*). Com s'ha descrit anteriorment (secció 4.4.2), el CO₂ pot ser preactivat mitjançant la seva fàcil quimisorció que doblega el CO₂ donant lloc a l'espècie $\delta\text{-CO}_2$. Posteriorment, aquesta espècie es pot trencar directament a través d'un enllaç C-O o hidrogenar-se. Aquesta secció presenta les vies possibles avaluades per formar CO* i aigua a partir de CO₂ i H₂ mitjançant intermediaris probables com les espècies CO*+O* (**C1**), COOH* (**C2**) i HCOO* (**C3**). La descripció i representació de cada camí, basada en les energies dels intermediaris, és a la Informació de Suport del Capítol 9 (*Figura-IS 4.9*).

- Ruta C1 i C2

Tots els camins s'inicien amb l'adsorció del CO₂, el qual es doblega i per tant es preactiva mitjançant aquesta flexió ($\angle \text{O}-\text{C}-\text{O}$ d'aproximadament 136°). Aquesta etapa té una barrera energètica de 35 kJ mol⁻¹. Aleshores, el mecanisme²⁹ **C1** (*Figura 4.12 a*) pot continuar amb el trencament del C–O amb una barrera d'energia molt baixa, d'aproximadament només 3 kJ mol⁻¹. Després, la desorció de CO requereix 80 kJ mol⁻¹, i l'H₂(g) s'adsorbeix sobre l'àtom de Cu, amb una energia de -13 kJ mol⁻¹. L'H₂ es coordina amb l'àtom de Cu en mode η^2 , amb una distància H–H de 0.759 Å i una energia d'adsorció de -42 kJ mol⁻¹. En el pas següent, a través d'un mecanisme de tipus Langmuir–Hinshelwood,⁴⁸ l'escissió heterolítica d'H₂ produeix simultàniament enllaços O–H i Cu–H. Aquest pas és endoenergètic en 29 kJ mol⁻¹, amb una barrera energètica de 73 kJ mol⁻¹. Finalment, l'H₂O* es forma per la reacció posterior de l'OH* amb l'H* de la interfície, amb una barrera energètica de 100 kJ mol⁻¹, i degut a la seva magnitud és probablement el pas limitant de la velocitat de reacció per aquesta via de reacció de la RWGS. L'intermedi resultant, on l'aigua s'adsorbeix (H₂O*) a la posició top d'un dels àtom de Mo (Mo₂C) a prop de la interfície, és 3 kJ mol⁻¹ més alt que els reactius inicials. El pas final, la desorció de l'aigua, és endoenergètic i requereix 65 kJ mol⁻¹. En el cas de la ruta⁴⁶ **C2**, els intermedis i estats de transició obtinguts mostren menys estabilitat energètica i barreres més altes i per tant són menys viables energèticament. La formació d'espècies COOH* (**C2**) a partir de δ -CO₂ i la formació d'aigua es descriuen a l'IS (*Figura-IS 4.10*).

- Ruta C3

La ruta⁴⁶ **C3** (*Figura 4.12 b*) comença amb la hidrogenació directa de CO₂ per tal d'obtenir HCOO* al suport. Aquest estat de transició és de naturalesa heterolítica, i s'ha comentat abastament en la secció anterior 4.4.1. A continuació, es descriuen els dos camins per obtenir aigua en aquest punt, és a dir, a partir de l'escissió del HCOO* (**C3**): **C3-1** (gris) i **C3-2** (negre).

La ruta **C3-1** comença amb l'escissió del HCOO* en les espècies HCO* i O* en un lloc d'adsorció *hcp* del Mo₂C, amb una barrera d'energia de 92 kJ mol⁻¹ (TS2). En aquest pas, l'escissió del C–O ocorre per l'oxigen més allunyat de l'àtom de coure. Els grup HCO* i l'H* queden adsorbits a la interfície Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML. Després, l'HCO* permet una transferència de protó per obtenir el grup OH* amb una barrera d'energia de 69 kJ mol⁻¹ (TS3). En aquest estat de transició, el CO* es forma sobre l'àtom de Cu mentre que el grup OH* roman a la superfície i l'àtom H* a la interfície. A continuació, el CO* es pot desorbir en un pas endoenergètic de 109 kJ mol⁻¹. El pas final per formar aigua és la transferència del protó de la interfície a l'OH*, amb una barrera de 170 kJ mol⁻¹ (TS4). Aquest és el pas energèticament més exigent d'aquest mecanisme. Finalment, la desorció de l'aigua requereix 30 kJ mol⁻¹. En canvi, la ruta **C3-2** comença amb l'escissió d'HCOO* en HCO* i O* en un en un lloc d'adsorció *hcp* del Mo₂C, amb una barrera d'energia de 77 kJ mol⁻¹ (TS2). L'escissió del C–O ocorre a l'oxigen més proper a l'àtom de coure. L'HCO* queda adsorbit en el lloc *hcp* del Mo₂C, mentre que l'H* roman a la interfície metall-superfície. L'HCO* promou després la transferència del protó a l'àtom d'oxigen adsorbit (O*) amb una barrera d'energia de 100 kJ mol⁻¹ (TS3). En aquest estat de transició, el CO* i els grups OH* romanen

a la superfície. El CO* es pot desorbir amb un cost energètic de 125 kJ mol⁻¹ a causa de la seva major estabilitat quan està adsorbit al suport (181 kJ mol⁻¹), en comparació amb l'adsorció sobre el centre de Cu (165 kJ mol⁻¹). El pas final per a la formació d'aigua és la transferència del protó des de l'àtom H* de la interfície a l'OH*, amb una barrera de 138 kJ mol⁻¹ (TS4). Per tant, novament obtenir l'aigua (H₂O*) és el pas limitant d'aquesta segona ruta a partir de l'intermedi HCOO*. Finalment, la desorció de l'aigua requereix 49 kJ mol⁻¹. Les dues rutes es poden observar amb més detall a la Informació de Suport del Capítol 9 (Figura-IS 4.11 i Figura-IS 4.12).

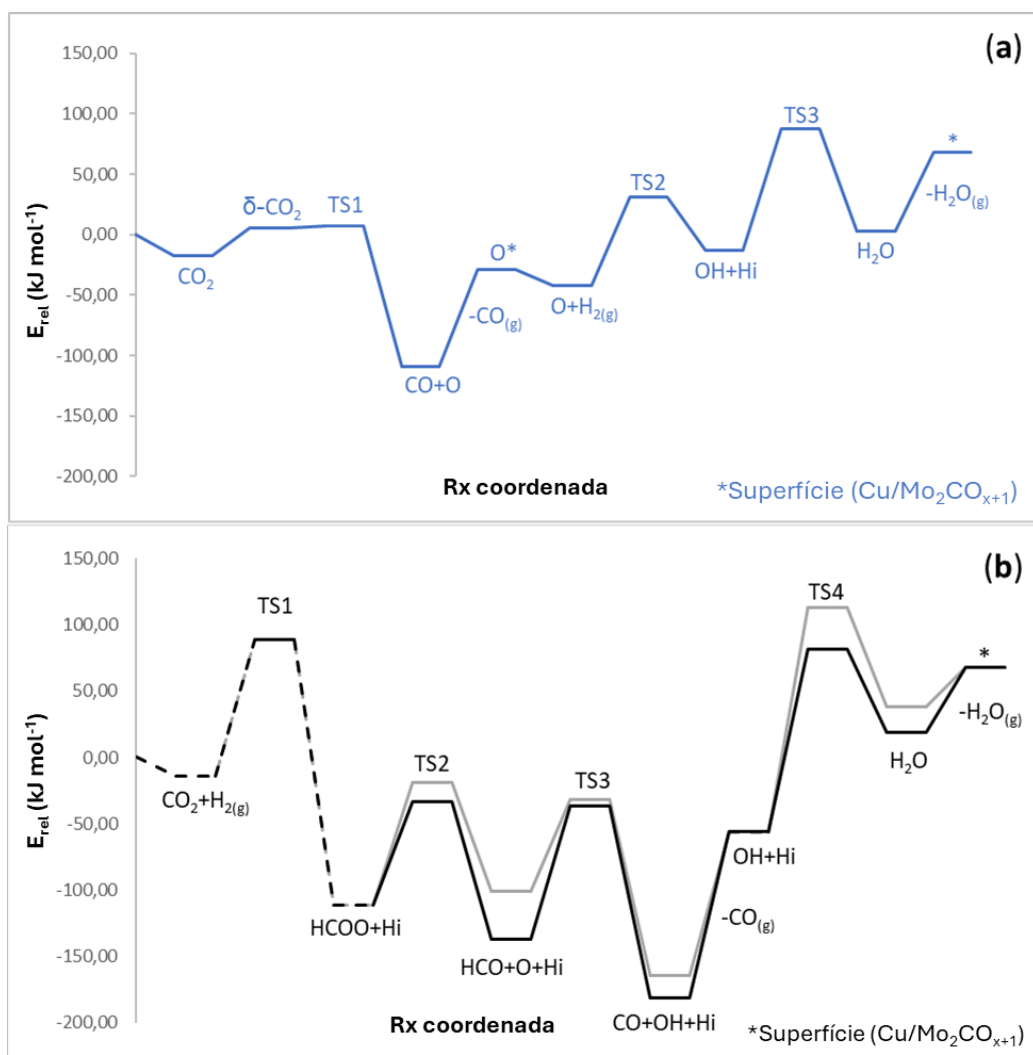


Figura 4.12. Perfils energètics per a la reacció RWGS de CO i H₂ per formar aigua a través de dues vies diferents: (a) CO* + O* (línia blava C1) o (b) HCOO* (línies gris C3-1 i negre C3-2), respectivament. Els intermedis de la línia discontinua són habituals en vies més que avaluades. Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}).

En aquest punt, cal comparar les noves vies RWGS que formen CO i H₂O mitjançant el HCOO* amb els resultats previs de l'activació directa de CO₂ a CO* i O*, la desorció de CO i la formació d'aigua a partir d'O*. La Figura 4.12 a-b mostra els perfils d'energia a partir de l'activació del CO₂ (blau) i els que es corresponen al trencament del format (gris, negre)

amb el primer pas (TS1) en comú (ratllat). La primera diferència entre els dos mecanismes de reacció (HCOO vs. CO) és l'estat de transició inicial. La formació del format presenta una barrera energètica més alta que el trencament de l'enllaç C–O prèviament activat, aproximadament 102 kJ mol⁻¹. A partir d'aquí, la hidrogenació de l'oxigen trencat del CO₂ presenta dos estats de transició més amb barreres energètiques de 73 i 100 kJ mol⁻¹, respectivament, ja reportades.²⁹ En el cas dels estats de transició de la ruta que té el HCOO* com a intermedi cal dir que la barrera per obtenir-lo és factible, essent una espècie detectada experimentalment.²⁹ Comparant les barreres energètiques per la formació d'H₂O, la via de trencament del CO₂ (**C1**) és la que presenta la barrera més baixa, amb una diferència aproximada de 38 kJ mol⁻¹, en comparació amb la que presenta la ruta **C3-2** a partir del HCOO (*Figura 4.12 a*, línia blava: -100 kJ mol⁻¹ (TS3) vs. *Figura 4.12 b*, línia negra: -138 kJ mol⁻¹ (TS4)). Els càlculs de DFT han permès estudiar vies alternatives⁴⁶ per obtenir aigua (RWGS) en comparació amb la ruta explorada anteriorment²⁹ on l'àtom de coure, el suport i la interfície participen en el mecanisme reduint-ne les barreres energètiques resultants.

4.5. Anàlisi de càrrega de Bader

La naturalesa de la ruptura heterolítica de l'H₂(g) es va intuir en nombroses etapes de reacció, per tant es va decidir avaluar amb més detall.⁴⁶ També s'ha analitzat els passos d'activació del CO₂ i l'H₂, com la formació d'intermedis de reacció posteriors. Per a aquesta anàlisi s'han obtingut les càrregues de Bader, les quals permeten descriure el canvi en la càrrega de les espècies al llarg dels camins de reacció avaluats, així com avaluar també el paper de la interfície Cu/Mo₂CO_x en els mecanismes de reacció. Partint del que suggerien els resultats anteriors,²⁹ es van identificar diversos passos on la ruptura directa de la molècula d'H₂(g) polaritzava la càrrega entre els àtoms d'hidrogen en els estats de transició, promovent-ne una ruptura heterolítica. Aquest escenari es presenta en nombroses estructures de tots els perfils de reacció (*Figura 4.13*) i es descriuen a continuació. En la hidrogenació de CO₂ (**A**), aquesta ruptura heterolítica permet la producció de format (HCOO*) i hidroximetilè (HCOH*) abans d'obtenir metanol. En el cas de la hidrogenació de CO (**B**), la ruptura heterolítica es produeix en la molècula d'H₂(g) just en el pas previ a la formació d'HCO* i durant la hidrogenació d'HCOH*, com s'ha mencionat abans (secció 4.4.2). Finalment, en el cas de la RWGS (**C**), aquest estat de transició es va observar abans del pas de formació d'aigua mitjançant un H₂* adsorbit, com s'ha reportat en estudis anteriors.²⁹

La *Figura 4.13* mostra l'anàlisi de càrrega de Bader on s'observa una càrrega negativa (**vermella**) adquirida pel carboni o l'oxigen a mesura que es produeix la seva hidrogenació. En canvi, l'àtom de Cu presenta un valor de càrrega positiva (**blava**) a causa de la formació d'hidrur. Els resultats suggereixen una ruptura heterolítica d'H₂(g), tal com indiquen les barreres d'energia esmentades anteriorment. Aquests tipus de ruptura tenen associats barreres d'energia relativament altes (kJ mol⁻¹) perquè impliquen el trencament i formació d'enllaços simultàniament a l'estat de transició corresponent. Tanmateix, les barreres d'energia reportades encara són assequibles i prenen un rang de 73–102 kJ mol⁻¹ en diferents escenaris, tot proporcionant camins únics característics dels catalitzadors

d'àtoms de lloc únic (SAC, en anglès), els quals es diferencien dels que es produeixen en superfícies metàl·liques extenses de Cu, presents en nanopartícules de Cu suportades sobre òxids.

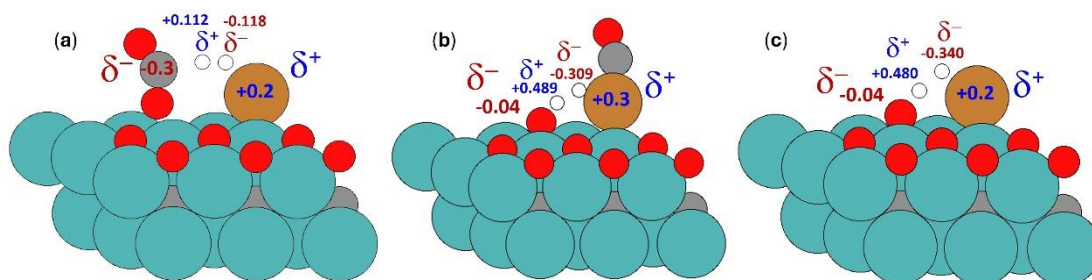


Figura 4.13. Càrregues de Bader adquirides (positius en blau, negatius en vermell) pels àtoms implicats en els estats de transició dels passos claus en els camins corresponents a (a) la formació d'HCOO en la hidrogenació de CO₂, (b) la formació d'HCO en la hidrogenació de CO i (c) la formació d'H₂O en la RWGS.

D'altra banda, també es van analitzar les càrregues de Bader per a l'activació del CO₂ a CO* i O*. La *Figura 4.14 a* mostra la tendència al llarg del camí d'activació del CO₂. El primer estat de transició presentava la flexió de la seva geometria lineal inicial, i no hi havia canvis significatius de la càrrega, tot requerint una barrera d'energia baixa (35 kJ mol⁻¹). Aquesta flexió de la molècula de CO₂ (de 180 a 157°) indueix canvis en la forma i el nivell d'energia dels orbitals moleculars, possiblement estabilitzant el LUMO sobre el carboni i fent-lo més electròfil, tal i com s'ha suggerit a la literatura.⁴⁹ Els valors de càrregues de Bader pel TS i el δ-CO₂ van mostrar un increment del caràcter negatiu (-0.19) als àtoms de carboni i oxigen per l'augment de reactivitat degut al pas de flexió. L'àtom de C s'enllaça a l'àtom de Cu de la interfície mentre continua unit als àtoms d'oxigen. La longitud d'un dels enllaços C–O, s'allarga en la configuració doblegada resultant, indicant el seu afebliment. El segon estat de transició mostra una polarització del CO₂ entre el grup C–O i l'oxigen proper als llocs *hcp* de Mo₂C. Després es formen dos nous enllaços: OC–Cu i O–Mo. Aquesta ruptura es veu afavorida pel procés de transferència d'electrons entre els àtoms de C (caràcter negatiu) i O (caràcter positiu), cosa que es facilita quan el CO₂ està doblegat i el nivell LUMO baixa la seva energia.⁴⁹ Els valors de Bader van indicar la formació de monòxid de carboni on el C localitzava càrrega negativa (-1.12) a causa d'estar unit a l'O i al Cu, mentre que aquests dos últims àtoms continuaven sent positius (0.20 i 0.23 respectivament). Finalment, també es va avaluar l'activació de la molècula d'H₂ al llarg del camí d'hidrogenació del CO (*Figura 4.14 b*). A diferència dels casos anteriors, aquesta activació es produeix mitjançant una ruptura homolítica a l'àtom de Cu, que té una barrera energètica de 106 kJ mol⁻¹. L'anàlisi de càrrega de Bader va mostrar que ambdós àtoms d'H* formats adquirien una càrrega negativa quan estaven units a l'àtom de Cu. Per tant, no hi havia diferència en la polarització de càrrega entre els àtoms d'hidrogen per a aquesta ruptura, mentre que el Cu també adquiria una càrrega positiva (*Figura 4.14 c*). Així, mitjançant l'anàlisi de càrrega de Bader, es va caracteritzar la naturalesa de les ruptures d'enllaços en els intermedis claus de reacció al llarg del camí de formació del metanol. Aquest anàlisi també confirma el paper crucial de la interfície i l'àtom de Cu en la síntesi de metanol, on aquest últim participa activament en les ruptures; la interfície permet que les espècies resultants quedin

fortament unides al sistema, evitant-ne la desorció. Tots els valors de Bader calculats en aquesta secció es resumeixen a la Informació de Suport del Capítol 9 (*Taules-IS 4.1-4.3*).

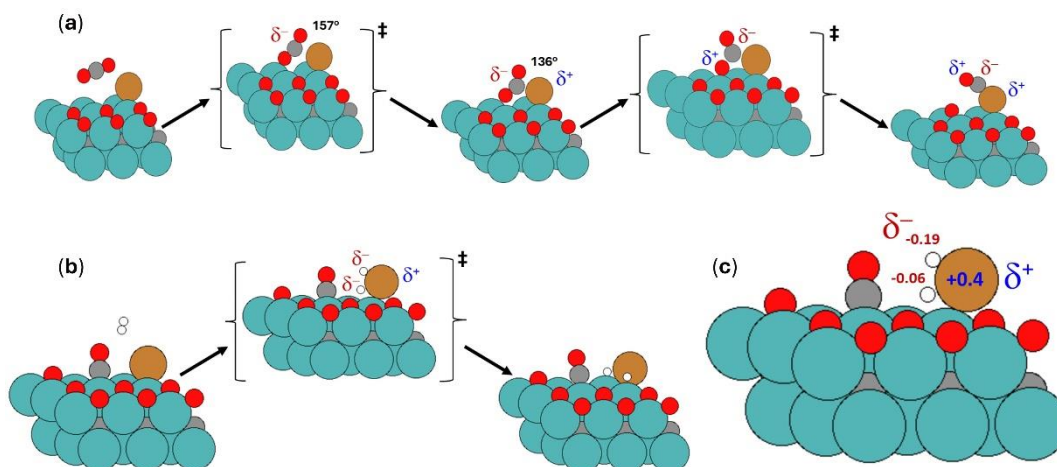


Figura 4.14. (a) Geometries optimitzades dels mínims i estats de transició obtinguts per a l'activació de CO₂ en CO* i O*. També representa el grau de flexió del CO₂ i el caràcter adquirit pels àtoms implicats. (b) Es van obtenir geometries optimitzades dels mínims i estats de transició per a l'activació de H₂. (c) Exemple de les càrregues de Bader adquirides pels àtoms clau implicats en els estats de transició (positiu en blau, negatiu en vermell).

4.6. Conclusions

El mecanisme de formació de metanol i aigua, a partir de CO₂/CO i H₂ catalitzat pel model Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML, ha estat avaluat mitjançant la identificació de rutes principals i addicionals viables a partir de la localització dels intermedis i els estat de transició més probables per la computació dels perfils energètics per a la hidrogenació del CO₂.

Les barreres d'energia obtingudes confirmen que la via **A2**, que transcorre via les espècies HCOO*, HCO*, HCOH* i H₂COH* com a intermedis de reacció, permet la producció de metanol amb les barreres d'energia més baixes. La formació de format és el pas més exigent en termes d'energia per a aquesta via. D'altra banda, la manera d'obtenir CO més favorablement és mitjançant la ruptura directa del CO₂, donant lloc a CO* i O*. Posteriorment, la ruta més viable per a la hidrogenació del CO a metanol es produeix a través de l'intermedi HCOH (via **B2**) a partir de les espècies HCO sobre l'àtom de Cu. També es va identificar un mecanisme alternatiu, on té lloc la migració del CO cap al suport (Mo₂C) i la seva posterior hidrogenació, tal i com es descriu pel camí **B2+B2sup**, com una altra via viable per obtenir metanol. Basant-nos en les energies electròniques i de Gibbs avaluades, podem concloure que la formació de CH₃OH i CO és viable sota condicions de reacció. Per tant, el sistema catalític permet ambdues opcions, i sembla raonable que no hi hagi una selectivitat elevada cap a cap dels dos productes. A més, els resultats d'aquest capítol mostren que la interfície Cu/Mo₂CO_x és crucial per proporcionar camins de baixa energia per a la hidrogenació de CO₂/CO a metanol. Tant l'àtom de Cu com el suport Mo₂CO_x participen activament en el mecanisme de reacció, facilitant successives ruptures

heterolítiques de l'hidrogen molecular (H₂) per formar intermedis de reacció clau com ara el HCOO*, HCOOH*, H₂COOH* i H₃CO*. Vam trobar que el pas més exigent en termes energètics en aquestes vies és la formació de les espècies HCOO* o HCO*, amb barreres energètiques al voltant de 103–102 kJ mol⁻¹, respectivament. La participació simultània de metall i suport en els mecanismes de reacció contrasta amb l'observada en els catalitzadors heterogenis clàssics basats en nanopartícules de Cu suportades sobre òxids.

Els nostres resultats també van identificar perfils d'energia viables per a la reacció RWGS, on els camins de reacció que inclouen l'activació del CO₂ (via **C1**) o que tenen lloc a partir del HCOO* (via **C3**) són més probables que les que passen per les espècies COOH* (via **C2**). El pas més exigent en termes energètics de la via d'HCOO* més favorable és la formació d'aigua. No obstant això, els camins més viables per obtenir CO* i H₂O* són aquells que comencen amb la ruptura directa d'un enllaç C–O del CO₂. Finalment, mitjançant l'anàlisi de càrrega de Bader, es va confirmar que les successives activacions de l'hidrogen corresponen a ruptures heterolítiques, ja que mostraven un alt grau de polarització de càrrega entre els dos hidrògens involucrats.

Els resultats d'aquest capítol mostren els avantatges dels catalitzadors d'àtom individual i el paper clau que poden tenir les interfícies metall-suport per tal de millorar i desenvolupar nous catalitzadors per a la hidrogenació de CO₂ a metanol.

4.7. Referències

1. Solomon S., Plattner G.-K., Knutti R., Friedlingstein P., Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **106**(6), 1704–1709 (2009).
2. Olah G. A., Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(18), 2636–2639 (2005).
3. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kuhl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Knief B. L., Tovar M., Fischer R. W., Nørskov, J. K.; Schlögl, R. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts. *Science*, **336** (6083), 893–897 (2012).
4. Lunkenbein T., Schumann J., Behrens M., Schlögl R., Willinger M. G., Formation of a ZnO Overlayer in Industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts Induced by Strong Metal-Support Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (15), 4544–4548 (2015).
5. Lee J. S., Lee K. H., Lee S. Y., Kim Y. G., A Comparative Study of Methanol Synthesis from CO₂/H₂ and CO/H₂ over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *J. Catal.*, **144** (2), 414–424 (1993).
6. Kattel S., Ramírez P. J., Chen J. G., Rodriguez J. A., Liu P., Active Sites for CO₂ Hydrogenation to Methanol on Cu/ZnO Catalysts. *Science*, **355** (6332), 1296–1299 (2017).
7. Martin O., Pérez-Ramírez J., New and Revisited Insights into the Promotion of Methanol Synthesis Catalysts by CO₂. *Catal. Sci. Technol.*, **3** (12), 3343–3352 (2013).
8. Rozovskii A. Y., Lin G. I., Fundamentals of Methanol Synthesis and Decomposition. *Top. Catal.*, **22** (3), 137–150 (2003).
9. Zhang Y., Sun Q., Deng J., Wu D., Chen S., A High Activity Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Methanol Synthesis: Preparation and Catalytic Properties. *Appl. Catal. A*, **158** (1–2), 105–120 (1997).
10. Klier K., Chatikavanij V., Herman R. G., Simmons G. W., Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H₂ IV. The Effects of Carbon Dioxide. *J. Catal.*, **74** (2), 343–360 (1982).
11. Lam E., Zabilskiy M., Krumeich F., van Bokhoven J. A., Copéret C., Isolated Zr Surface Sites on Silica Promote Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH in Supported Cu Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (32), 10530–10535 (2018).
12. Larmier K., Liao W.-C., Tada S., Lam E., Verel R., Bansode A., Urakawa A., Comas-Vives A., Copéret C., CO₂-to-Methanol Hydrogenation on Zirconia-Supported Copper Nanoparticles: Reaction Intermediates and the Role of the Metal-Support Interface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** (9), 2318–2323 (2017).
13. Kattel S., Yan B., Yang Y., Chen J. G., Liu P., Optimizing Binding Energies of Key Intermediates for CO₂ Hydrogenation to Methanol over Oxide-Supported Copper. *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (38), 12440–12450 (2016).
14. Lam E., Larmier K., Tada S., Verel R., Copéret C., CO₂ Hydrogenation on Cu/Al₂O₃: Role of the Metal/Support Interface in Driving Activity and Selectivity of a Bifunctional Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (40), 13989–13996 (2019).
15. Studt F., Sharafutdinov I., Abild-Pedersen F., Elkjaer C. F., Hummelshøj J. S., Dahl S., Chorkendorff I., Nørskov J. K., The Mechanism of CO and CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts. *ChemCatChem*, **7** (7), 1105–1111 (2015).
16. Docherty S. R., Copéret C., Deciphering Metal–Oxide and Metal–Metal Interplay via Surface Organometallic Chemistry: A Case Study with CO₂ Hydrogenation to Methanol. *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (17), 6767–6780 (2021).

17. Deeva E. B., Kurlov A., Abdala P. M., Lebedev D., Kim S. M., Gordon C. P., Tsoukalou A., Fedorov A., Müller C. R., In Situ XANES/XRD Study of the Structural Stability of Two-Dimensional Molybdenum Carbide Mo₂CTx: Implications for the Catalytic Activity in the Water-Gas Shift Reaction. *Chem. Mater.*, **31** (12), 4505–4513 (2019).
18. Diao J., Hu M., Lian Z., Li Z., Zhang H., Huang F., Li B., Wang X., Su D. S., Liu H., Ti₃C₂Tx MXene Catalyzed Ethylbenzene Dehydrogenation: Active Sites and Mechanism Exploration from Both Experimental and Theoretical Aspects. *ACS Catal.*, **8** (10), 10051–10057 (2018).
19. Kurlov A., Bulavchenko O., Gulyaev R., Mikhaylov I., Shestakov A., Parmon V., Exploiting Two-Dimensional Morphology of Molybdenum Oxycarbide to Enable Efficient Catalytic Dry Reforming of Methane. *Nat. Commun.*, **11**, 4920 (2020).
20. Li Z., Cui Y., Wu Z., Milligan C., Zhou L., Mitchell G., Xu B., Shi E., Miller J. T., Ribeiro F. H., Wu Y., Reactive Metal–Support Interactions at Moderate Temperature in Two-Dimensional Niobium-Carbide-Supported Platinum Catalysts. *Nat. Catal.*, **1** (5), 349–355 (2018).
21. Li Z., Yu L., Milligan C., Ma T., Zhou L., Cui Y., Qi Z., Libretto N., Xu B., Luo J., Shi E., Wu Z., Xin H., Delgass W. N., Miller J. T., Wu Y., Two-Dimensional Transition Metal Carbides as Supports for Tuning the Chemistry of Catalytic Nanoparticles. *Nat. Commun.*, **9**, 5258 (2018).
22. Lang Z., Zhuang Z., Li S., Xia L., Zhao Y., Zhao Y., Han C., Zhou L., MXene Surface Terminations Enable Strong Metal–Support Interactions for Efficient Methanol Oxidation on Palladium. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** (2), 2400–2406 (2020).
23. Zhao D., Chen Z., Yang W., Liu S., Zhang X., Yu Y., Cheong W.-C., Zheng L., Ren F., Ying G., Cao X., Wang D., Peng Q., Wang G., Chen C., MXene (Ti₃C₂) Vacancy-Confined Single-Atom Catalyst for Efficient Functionalization of CO₂. *J. Am. Chem. Soc.*, **141** (10), 4086–4093 (2019).
24. Posada-Pérez S., Viñes F., Rodríguez J. A., Illas F., The Conversion of CO₂ to Methanol on Orthorhombic β-Mo₂C and Cu/β-Mo₂C Catalysts: Mechanism for Admetal Induced Change in the Selectivity and Activity. *Catal. Sci. Technol.*, **6** (20), 6766–6777 (2016).
25. Yao S., Zhang X., Zhou, W.; Gao, R.; Xu, W.; Ye, Y. Lin L., Wen X., Liu P., Chen B., Crumlin E., Guo J., Zuo Z., Li W., Xie J., Lu L., Kiely C. J., Gu L., Shi C., Rodríguez J. A., Ma D., Atomic-Layered Au Clusters on α-MoC as Catalysts for the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction. *Science*, **357** (6349), 389–393 (2017).
26. Lin L., Zhou W., Gao R., Yao S., Zhang X., Xu W., Zheng S., Jiang Z., Yu Q., Li Y.-W., Shi C., Wen X.-D., Ma D., Low-Temperature Hydrogen Production from Water and Methanol Using Pt/α-MoC Catalysts. *Nature*, **544** (7648), 80–83 (2017).
27. Dong J., Fu Q., Jiang, Z., Mei B., Bao X., Carbide-Supported Au Catalysts for Water–Gas Shift Reactions: A New Territory for the Strong Metal–Support Interaction Effect. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (42), 13808–13816 (2018).
28. Zhang X., Zhu X., Lin L., Yao S., Zhang M., Liu X., Wang X., Li Y.-W., Shi C., Ma D., Highly Dispersed Copper over β-Mo₂C as an Efficient and Stable Catalyst for the Reverse Water Gas Shift (RWGS) Reaction. *ACS Catal.*, **7** (12), 912–918 (2017).
29. Zhou H., Chen Z., Vidal-López A., Díaz López E., Lam E., Tsoukalou A., Willinger E., Kuznetsov D. A., Mance D., Kierzkowska A., Donat F., Abdala P. M., Comas-Vives A., Copéret C., Fedorov A., Müller C. R., Engineering the Cu/Mo₂CTx (MXene) Interface to Drive CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Nat. Catal.*, **4** (10), 860–871 (2021).
30. Kresse G., Hafner J., Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **47** (1), 558–561 (1993).
31. Kresse G., Hafner J., Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal-Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **49** (20), 14251–14269 (1994).

32. Kresse G., Furthmüller J., Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.*, **6** (1), 15–50 (1996).
33. Blöchl P. E., Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **50** (24), 17953–17979 (1994).
34. Kresse G., Joubert D., From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **59** (3), 1758–1775 (1999).
35. Kresse G., Hafner J., Norm-Conserving and Ultrasoft Pseudopotentials for First-Row and Transition Elements. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 8245–8257 (1994).
36. Wellendorff J., Lundgaard K. T., Møgelhøj A., Petzold V., Landis D. D., Nørskov J. K., Bligaard T., Jacobsen K. W., Density Functionals for Surface Science: Exchange-Correlation Model Development with Bayesian Error Estimation. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **85** (23), 235149 (2012).
37. Studt F., Abild-Pedersen F., Varley J. B., Nørskov J. K., CO and CO₂ Hydrogenation to Methanol Calculated Using the BEEF-vdW Functional. *Catal. Lett.*, **143**, 71–73 (2013).
38. Wisesa P., McGill K., Mueller T., Efficient Generation of Generalized Monkhorst-Pack Grids through the Use of Reciprocal Space Density. *Phys. Rev. B*, **93**, 155109 (2016).
39. Larsen A. H., Mortensen, J. J.; Blomqvist, J.; Castelli, I. E.; Christensen, R.; Dułak, M. i col·laboradors, The Atomic Simulation Environment—A Python Library for Working with Atoms. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29** (27), 273002 (2017).
40. Jónsson H., Mills G., Jacobsen K., Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations. In *B. J. Berne (Ed.), Singapore: World Scientific*, pp. 385–404 (1998).
41. Tang W., Sanville E., Henkelman G., A Grid-Based Bader Analysis Algorithm without Lattice Bias. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (8), 084204 (2009).
42. Sanville E., Kenny S. D., Smith R., Henkelman G., Improved Grid-Based Algorithm for Bader Charge Allocation. *J. Comput. Chem.*, **28** (5), 899–908 (2007).
43. Henkelman G., Arnaldsson A., Jónsson H., A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density. *Comput. Mater. Sci.*, **36** (3), 354–360 (2006).
44. Yu M., Trinkle D. R., Accurate and Efficient Algorithm for Bader Charge Integration. *J. Chem. Phys.*, **134**, 064111 (2011).
45. Díaz López, E. (2023). *Multiscale Modelling of Metal-Based Heterogeneous Catalysts active in CO₂ Conversion Processes* [Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona]. <https://hdl.handle.net/10803/691566>
46. Vidal-López A., Díaz E., Comas-Vives A., Enhanced Catalytic Performance of Single-Atom Cu on Mo₂C toward CO₂/CO Hydrogenation to Methanol: A First-Principles Study. *Catal. Sci. Technol.*, **14**, 6904–6916 (2024).
47. Quan J., Muttapien F., Kondo T., Kozarashi T., Mogi T., Imabayashi T., Hamamoto Y., Inagaki K., Hamada I., Morikawa Y., Nakamura J., Vibration-Driven Reaction of CO₂ on Cu Surfaces via Eley–Rideal-Type Mechanism. *Nat. Chem.*, **11**, 722–729 (2019).
48. Baxter R., Hu P., Insight into Why the Langmuir–Hinshelwood Mechanism Is Generally Preferred. *J. Chem. Phys.*, **116**, 4379–4381 (2002).
49. Álvarez A., Borges M., Corral-Pérez J. J., Giner Olcina J., Hu L., Cornu D., Huang R., Stoian D., Urakawa A., CO₂ Activation over Catalytic Surfaces. *ChemPhysChem*, **18** (22), 3135–3141 (2017).

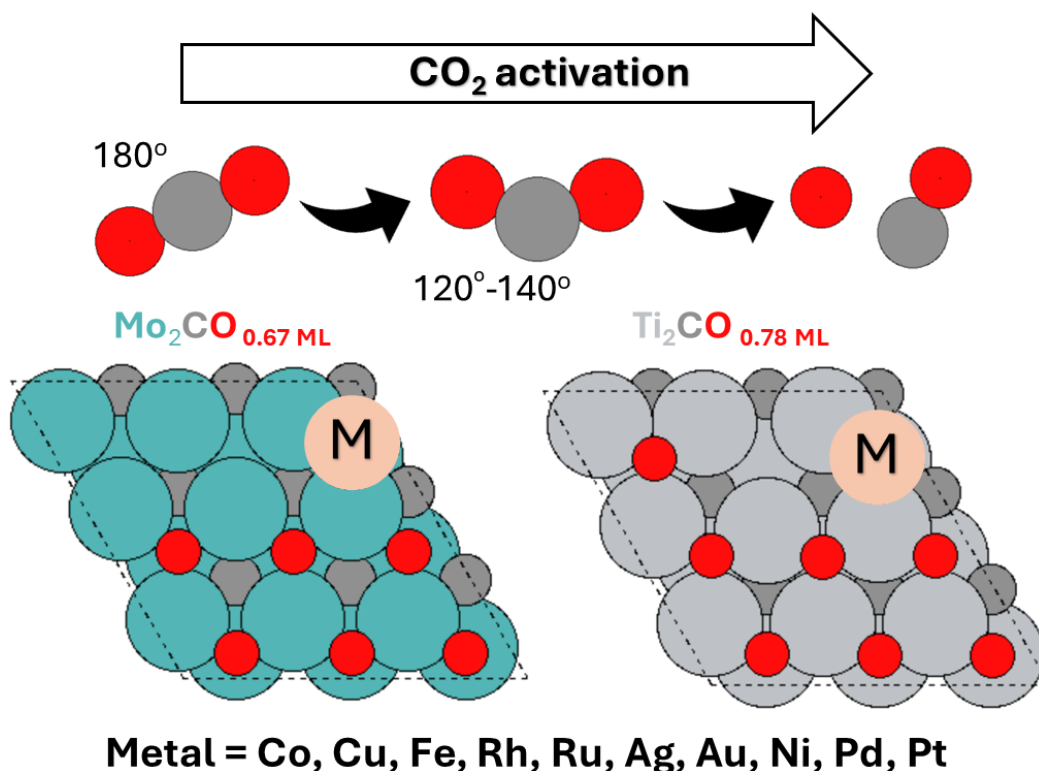
Capítol 5

Estudi teòric de l'activació de CO₂

5. Estudi teòric dels descriptors clau dels catalitzadors basats en un sol àtom metàl·lic suportat en MXenes (Mo_2C , Ti_2C) que determinen l'activació de CO_2

En aquest capítol es presenten els resultats obtinguts en l'estudi d'activació del CO_2 en catalitzadors d'un sol àtom metàl·lic suportats en 2D- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ti}_2\text{C}$ publicats sota el nom: “Key Descriptors of Single-Atom Catalysts Supported on MXenes (Mo_2C , Ti_2C) Determining CO_2 Activation” de la revista *Journal of Physical Chemistry C* dins del Volum 129 (pàgines 8556-8569) de l'any 2025. Tota la Informació de Suport (IS) referenciada en figures o taules, al llarg d'aquest capítol es troba al final d'aquesta tesi doctoral dins del Capítol 9 (pàg. 182).

En el context de la conversió del CO_2 en productes de valor afegit, els carburs metàl·lics de transició (TMCs) han emergit com a suports versàtils i actius per a catalitzadors metàl·lics, especialment en processos complexos com la hidrogenació de CO_2 . Tot i els importants avenços experimentals, comprendre els mecanismes de reacció a escala atòmica continua sent un repte. En aquest capítol s'aborda l'exploració de catalitzadors d'un sol àtom (SACs) basats en metalls de transició (Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) suportats en superfícies de MXenes com el Mo_2CO_x i el Ti_2CO_x . Els possibles resultats de les adsorcions, les càrregues i les barreres energètiques, poden oferir informació clau per al desenvolupament de catalitzadors més eficients en la utilització del CO_2 .



5.1. Context experimental

Estudis recents sobre la interacció entre el diòxid de carboni i les superfícies de carburs de metall de transició (TMC) destaquen el potencial significatiu dels carburs de molibdè^{1,2} i titani,^{3,4} entre d'altres, particularment en diferents superfícies estables, per activar fortament el CO₂ i produir metanol, metà i monòxid de carboni (CO) en proporcions variables. D'altra banda, els catalitzadors d'un sol àtom⁵ (SACs) estan emergint com a alternativa per promoure un gran nombre de reaccions. Aquests catalitzadors presenten àtoms metàl·lics aïllats estabilitzats pel suport o incrustats en un altre metall, demostrant un rendiment excepcional, reducció de costos, alta activitat, selectivitat, una utilització òptima dels àtoms metàl·lics i també estabilitat.^{6,7} Els SACs exhibeixen un rendiment superior en diverses reaccions, com la hidrogenació, l'oxidació de CO, la reacció de desplaçament d'aigua-gas (RWGS) i la conversió de CO₂.⁸⁻¹² La combinació de materials 2D (MXene) i sistemes de lloc únic (SACs) ha donat lloc a un nou marc per als processos de conversió de CO₂.^{13,14} D'una banda, el TiC i el Ti₂C són catalitzadors altament efectius^{4,15} per a la hidrogenació catalítica de CO₂ gràcies a la seva capacitat per capturar i activar robustament el CO₂. Investigacions experimentals han demostrat que els catalitzadors que combinen partícules metàl·liques amb Ti₂C exhibeixen una activitat excepcional en la hidrogenació catalítica de CO₂. Petites partícules¹⁶ de Cu i Au en contacte amb Ti₂C indueixen una polarització de càrrega que millora la seva activitat en l'activació del CO₂ i la síntesi catalítica de metanol. Aquests sistemes ressalten el Ti₂C com un excellent suport per millorar les capacitats d'unió i activació dels metalls nobles amb CO₂. A més, els autors destaquen la dependència de les activitats catalítiques en la cobertura dels metalls sobre la superfície del carbur. D'altra banda, la superfície catalítica Mo₂C sense cap àtom metàl·lic adsorbit demostra un rendiment superior¹⁷ en la conversió de CO₂ i la selectivitat de CO en comparació amb els catalitzadors industrials basats en Cu/ZnO/Al₂O₃. Aquest rendiment millorat s'atribueix a la capacitat del Mo₂C per trencar l'enllaç C=O i dissociar l'hidrogen, permetent una hidrogenació efectiva del CO₂. L'eficiència catalítica del Mo₂C es millora encara més incorporant altres metalls de transició, com Cu o Co. En un estudi recent,¹³ es va investigar l'activitat catalítica d'un únic àtom de Cu suportat en un MXene de molibdè, Mo₂CT_x. El material resultant, Cu/Mo₂CT_x, va mostrar una interfície amb una taxa de formació intrínseca de metanol més alta, format a partir de la hidrogenació de CO₂.¹⁸ Malgrat els esforços experimentals significatius dedicats a caracteritzar els mecanismes de reacció dels catalitzadors metàl·lics suportats en carburs de metalls de transició (TMCs) en el complex procés d'hidrogenació de CO₂, capturar els comportaments catalítics subjacents només a través d'experiments segueix sent un repte. Es requereix una comprensió profunda dels catalitzadors heterogenis per elucidar el paper a nivell atòmic del catalitzador en la síntesi del metanol. Aquesta complexitat necessita de càlculs teòrics sistemàtics per proporcionar una visió més clara del que ocorre a nivell molecular. La química computacional^{18,19} permet comprendre els catalitzadors heterogenis i dilucidar el paper a nivell atòmic del catalitzador en la síntesi de metanol.^{20,21} Els catalitzadors TMC exhibeixen versatilitat com a suports i llocs actius en diversos processos d'utilització de CO₂. La introducció de metalls actius pot millorar l'activitat catalítica i influir en els resultats del producte quan s'utilitzen com a suport. De fet, l'activació de CO₂ varia en funció del metall de transició específic emprat.^{22,23} A més, múltiples factors impacten

collectivament en el rendiment catalític, com la proporció de llocs metàl·lics actius, diferents fases, la proporció metall/carboni dels carburs metàl·lics i les condicions de prova.

5.2. Detalls computacionals

Els càlculs de DFT es van dur a terme amb (VASP),²⁴⁻²⁶ emprant una energia de tall de 500 eV per a Mo₂C i 600 eV per a Ti₂C. Les optimitzacions estructurals es van realitzar mitjançant el mètode PAW (utilitza un conjunt de bases d'ona plana amb pseudopotencials)^{27,28} i fent ús dels pseudopotencials oficials de VASP,²⁹ i a través del funcional BEEF-vdW.³⁰ En aquest cas es realitzen càlculs no polaritzats per espín. El criteri de convergència SCF es va establir en 10⁻⁵ eV. La relaxació iònica es va considerar convergent quan les normes de totes les forces estaven per sota de 0.01 eV Å⁻¹, utilitzant l'algorisme de gradient conjugat (IBRION = 2). Per a mostrejar la zona de Brillouin, es va emprar la malla de punts-k de Monkhorst-Pack³¹ amb una configuració de 3×3×1 per a Mo₂C i de 4×4×1 per a Ti₂C. Els models de catalitzadors es van visualitzar amb el programa ASE.³² Les energies de molècules aïllades es van determinar mitjançant càlculs puntuals dins d'una caixa de 15×15×15 Å. Els estats de transició (TS) es van localitzar mitjançant el mètode "Climbing Image-Nudged Elastic Band" (CI-NEB)³³ amb vuit imatges intermèdies. Posteriorment, totes les estructures de TS es van aplicar els mateixos criteris de convergència que per als mínims. Tots els perfils d'energia es van calcular i referenciar respecte a l'energia dels reactius inicials (en kJ mol⁻¹). Finalment, es va emprar l'anàlisi de Bader³⁴⁻³⁷ per determinar la càrrega total associada a cada àtom i definint les superfícies de flux zero que delimiten els volums.

5.3. Modelatge de les superfícies catalítiques Mo i Ti

La combinació de MXenes i SACs proporciona un nou marc de catalitzadors per a l'activació del CO₂ i la seva posterior conversió. Càlculs DFT³⁸⁻⁴⁰ previs suggerien la formació d'una espècie de CO₂ aniónic amb una geometria doblegada i unida als metalls catalítics o a les superfícies de MXene. Aquesta espècie juga un paper crucial com a intermedi pre-activat per a l'activació del CO₂ o la seva participació en reaccions posteriors. Pel nostre estudi, vam realitzar càlculs DFT periòdics per tal millorar la comprensió dels catalitzadors Mo₂COx i Ti₂COx en l'activació del CO₂ utilitzant diferents àtoms de metalls de transició com a catalitzadors d'un sol àtom, i refinar la possible interacció entre aquests i les nanolàmines de Mo/Ti. Es va utilitzar una cel·la unitària 3 × 3 derivada d'una làmina superficial X₂C (001) que contenia dues capes de X (X = Mo, Ti), una a la part superior i una altra a la part inferior de la làmina, i una capa intermèdia de carboni, en acord amb l'estequiometria del material, per crear el *Model 1* per a les superfícies de Mo₂C i Ti₂C (*Figura 5.1 a*). Es van suportar una gamma d'àtoms de metalls de transició dels grups 8 a 11 de la taula periòdica (M = Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) a les superfícies bidimensionals 3 × 3 X₂C per generar les estructures corresponents M/2D-X₂C. A més, es van considerar les següents cobertures d'oxigen O*: 6/9 i 7/9 d'una monocapa atòmica completa d'oxigen (ML), també designades com a *Model 2* per a cada carbur, respectivament (*Figura 5.1 b*). Es van seleccionar aquests diferents models de cobertura

O* perquè milloren l'activitat catalítica de les nanolàmines M/X₂CO_x gràcies a les variacions en l'estat d'oxidació del metall, tal com es va informar en un estudi anterior.¹³

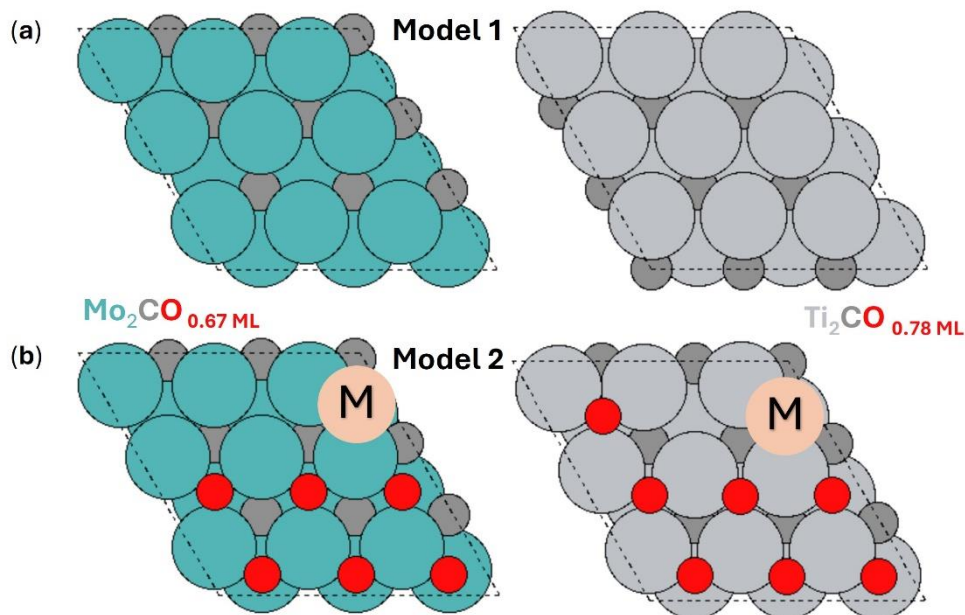


Figura 5.1. (a) Representació de l'estructura optimitzada del Model 1 per a cada carbur Mo₂C i Ti₂C. (b) Cobertura d'oxigen posterior 0.67 o 0.78 O* ML del Model 2 amb el lloc d'adsorció de metalls per als metalls de transició estudiats (M = Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au). Els àtoms acolorits són C (gris fosc), M (turquesa), O (vermell), Ti (gris clar) i M com a metall de transició (salmó).

D'una banda, es va estudiar una cobertura d'oxigen de 6/9 (0.67 O* ML) per a un 2D-Mo₂C, ja que el modelatge reportat mostrava un caràcter positiu (+0.6) adquirit pel metall adsorbit (Cu) i que implicava una millor activitat catalítica sobre la molècula de CO₂. D'altra banda, es va triar la cobertura de 7/9 (0.78 O* ML) per al 2D-Ti₂C per la seva participació en l'obtenció d'estructures optimitzades d'activació del CO₂, com s'explica a la següent secció. En aquest cas, també es va provar l'adsorció de l'àtom de Cu sobre Ti₂C per observar el caràcter adquirit pel metall. En contrast amb el sistema Cu/Mo₂CO_x, l'àtom de Cu tenia un caràcter negatiu (-0.45) en el sistema Cu/Ti₂CO_x.

L'energia d'adsorció (E_{ads}) de cada metall de transició a les superfícies MXene es va calcular de la següent manera (Equació 5.1):

$$E_{ads} = -[E_{TM@MXene} - (E_{MXene} + E_{TM})] \quad (5.1)$$

On $E_{TM@MXene}$ correspon a l'energia de la superfície del metall-carbur i E_{MXene} i E_{TM} són les energies del MXene i l'àtom metàl·lic en fase gas. Les energies d'adsorció oscil·len entre 652 i 208 kJ mol⁻¹. El sistema amb l'àtom de Ru presenta les energies d'adsorció més altes en ambdós suports, mentre que la més baixa és per l'àtom de Ag en Mo₂CO_x i el Cu en Ti₂CO_x (Taula-IS 5.1). Els nostres resultats són anàlegs als valors reportats anteriorment per a aquests sistemes a la literatura.^{41,42} També hem calculat la tendència dels àtoms metàl·lics a dispersar-se o a sinteritzar per a tots els sistemes informant l' E_{diff} , corresponent a la diferència entre les E_{ads} i les energies de cohesió del metall (E_{coh}), seguint el mateix

procediment usat en estudis anteriors.^{41,42} La formació de SAC és energèticament favorable quan $E_{diff} > 0$ o $E_{ads} > E_{coh}$, mentre que la formació en un clúster metàl·lic, és a dir, la sinterització, es prefereix quan $E_{diff} < 0$ o $E_{ads} < E_{coh}$. Segons les dades obtingudes, resumides a la *Taula-IS 5.1*, en els sistemes Au/Mo₂C-0.67 O*, Pd/Ti₂C-0.78 O* i Au/Ti₂C-0.78 O*, els metalls Au i Pd són més estables com a SAC mentre que la resta de metalls prefereixen la formació en clúster. No obstant això, aquest procés es podria veure obstaculitzat per barreres energètiques de difusió,^{41,42} que no han estat avaluades en el present treball.

A continuació, l'anàlisi de càrrega de Bader, resumida a la *Taula 5.1*, ens permet explorar escenaris diferents associats a les diverses cobertures d'oxigen per a cada carbur. En el sistema Ti₂C, tots els metalls de transició adsorbits adquireixen caràcter negatiu a costa dels àtoms de Ti. Quan els metalls s'adsorbeixen a la superfície de Ti₂CO_x (geometries representades a la *Figura-IS 5.1*), adquireixen menys càrrega negativa, ja que els àtoms de Ti distribueixen la càrrega entre els metalls i els àtoms d'oxigen corresponents en la cobertura, donat el caràcter lleugerament oxofílic del 2D-Ti₂C. Per tant, els centres metàl·lics i els oxígens tenen càrrega negativa, mentre que els àtoms de Ti mostren caràcter positiu dins del sistema catalític. A la superfície del 2D-Mo₂C, tots els metalls de transició adsorbits adquireixen caràcter negatiu a costa dels àtoms de Mo, el mateix escenari ja descrit pel 2D-Ti₂C. En contrast amb els resultats a Ti₂CO_x, en el sistema Mo₂CO_x (geometries representades a la *Figura-IS 5.2*), els centres metàl·lics de transició cedeixen part de la seva càrrega als àtoms de Mo, especialment amb l'augment de la cobertura d'oxigen, a causa del seu elevat caràcter oxofílic del Mo. En altres paraules, els àtoms de Mo transfereixen càrrega als oxígens molt més que no pas els metalls de transició adsorbits. Com a conseqüència, els metalls de transició mostren un caràcter menys negatiu o positiu dins del sistema catalític. Segons les seccions de resultats, veurem com aquest caràcter positiu o negatiu adquirit pels metalls de transició i els carburs de Mo o Ti afecta el procés d'activació del CO₂.

Taula 5.1. Valors de càrrega de Bader en metalls de transició (individualment) i àtoms de C, O, Mo i Ti (mitjana) per als sistemes Mo₂CO_x i Ti₂CO_x. Model 1: càrrega metàl·lica adquirida a les superfícies netes. Model 2: càrrega metàl·lica adquirida a les superfícies cobertes d'oxigen. Colors: caràcter vermell-negatiu, caràcter verd-positiu, taronja-caràcter gairebé neutre.

Adsorció metall al suport Mo ₂ C							Adsorció metall al suport Ti ₂ C						
TP	Metall	Model 1	Model 2	Sistema	Àtom	Càrrega	TP	Metal	Model 1	Model 2	Sistema	Àtom	Càrrega
G8	Fe	-0.25	-0.03	Mo ₂ C	O	-	G8	Fe	-0.84	-0.39	Ti ₂ C	O	-
	Ru	-0.49	-0.19		C	5.4		Ru	-1.06	-0.53		C	5.9
G9	Co	-0.31	-0.09	0.670*	Mo	5.3	G9	Co	-0.84	-0.40	0.780*	Ti	3.1
	Rh	-0.75	-0.25		O	6.9-7.1		Rh	-1.03	-0.56		O	6.9-7.1
G10	Ni	-0.34	-0.04		C	5.2-5.3	G10	Pd	-0.89	-0.44		C	5.6
	Pd	-0.47	-0.15		Mo	4.5		Pt	-1.03	-0.62		Ti	2.3-3.1
	Pt	-0.47	-0.38				G11	Cu	-0.57	-0.20			
G11	Cu	-0.22	0.04					Au	-0.77	-0.40			
	Ag	-0.20	0.06										
	Au	-0.47	-0.23										

5.4. Caracterització dels intermedis de reacció de l'activació de CO₂

Tal i com es descriu en el capítol anterior, vam avaluar la preactivació del CO₂ al Cu/2D-Mo₂C 0.67 O* ML mitjançant la seva fàcil quimisorció, en la qual l'espècie de CO₂ es doblega, i posteriorment es coneix com l'estat δ-CO₂. A causa de la significativa preactivació del CO₂ (l'angle O–C–O és aproximadament de 136°) i la barrera energètica baixa de l'estat de transició, d'aproximadament 35 kJ mol⁻¹, el mecanisme pot continuar amb la ruptura de l'enllaç OC–O, amb una segona barrera energètica de tan sols 3 kJ mol⁻¹. Tal i com hem demostrat al Capítol 4 d'aquesta tesi doctoral, l'àtom de Cu, la interfície Cu/Mo₂C i el suport proporcionen llocs actius i juguen un paper crucial en l'activació del CO₂. Per tant, el següent pas és avaluar en profunditat la importància del paper del carbur i el metall monoatòmic si es modifiquen. Aquest estudi té com a objectiu aclarir els aspectes mecanístics i energètics de l'activació del CO₂ utilitzant catalitzadors d'àtoms individuals (SACs) suportats en models de catalitzadors Mo₂CO_x i Ti₂CO_x. En les diferents seccions es descriuen els mínims optimitzats i els estats de transició obtinguts, així com les barreres energètiques calculades. L'energia d'adsorció (E_{ads}) de les espècies adsorbides a les superfícies metàl·lic-carbur per a les diferents estructures optimitzades (CO₂*, δ-CO₂*, CO*+O*) es van calcular amb l'Equació 5.2:

$$E_{ads} = E_{ads/surf} - (E_{surf} + E_{ads}) \quad (5.2)$$

On $E_{ads/surf}$ es correspon a l'energia de la superfície amb l'adsorbit, i E_{surf} i E_{ads} són l'energia individual de la superfície neta i de l'adsorbat en fase gasosa. Basant-nos en els nostres intermedis i estats de transició localitzats anteriorment,¹³ vam explorar els mecanismes per a cada carbur i metall monoatòmic. A continuació, es va avaluar la correlació energètica entre els passos de reacció i les barreres energètiques requerides. Posteriorment, vam descriure la geometria de les estructures d'adsorció i dissociació des de CO₂(g) fins a CO₂*, δ-CO₂*, CO* i O* a la superfície de MXene. Les geometries resultants són similars a les superfícies M/Mo₂CO_x i M/Ti₂CO_x.

5.4.1. CO₂ adsorbit a les superfícies M/M₂C

Pel que fa a l'adsorció de CO₂, són possibles dos escenaris, en els quals el CO₂ pot ser quimisorbit o fisorbit depenent de la superfície del carbur. Definim la fisorció del CO₂ com els casos en què la molècula roman lineal i horitzontal respecte a la superfície, sense canvis significatius en la longitud de l'enllaç C–O (1.17 Å) ni en l'angle de l'enllaç O–C–O (179°). D'una banda, a les superfícies M/Mo₂CO_x (Figures-IS 5.3-5.4), el CO₂* està parcialment quimisorbit als diferents metalls de transició a través de l'àtom d'oxigen, amb una energia entre -7 kJ mol⁻¹ i -36 kJ mol⁻¹, i una distància d'enllaç (M–CO₂) en el rang de 2.2 a 2.8 Å, tal i com es mostra a la Figura 5.2 a, excepte pel sistema amb l'àtom d'Au, on es fisorbeix a 3.5 Å. D'altra banda, a les superfícies M/Ti₂CO_x (Figures-IS 5.5-5.6), el CO₂ es fisorbeix amb una energia entre -12 kJ mol⁻¹ i -42 kJ mol⁻¹, a una distància de 4.0 Å a 3.7 Å respecte als diferents metalls de transició, tal i com es mostra a la Figura 5.2 b, tret de pel sistema amb l'àtom de Fe, on el CO₂* es quimisorbeix a 2.2 Å. Les lleugeres diferències observades en l'adsorció de CO₂ depenent de la superfície del carbur podrien deure's a la càrrega adquirida per cada metall en ambdues superfícies. Com hem esmentat

prèviament, la majoria dels metalls de transició sobre el carbur de Mo adquireixen una càrrega positiva abans de l'adsorció del metall a la superfície Mo₂CO_x, cosa que facilita la formació de l'enllaç d'oxigen (O–C–O–M). En canvi, sobre el carbur de Ti, la càrrega negativa adquirida per tots els metalls de transició adsorbits al suport Ti₂CO_x provoca la fisisorció del CO₂. Tota la informació relativa a cada carbur es resumeix a la *Taula 5.2* (vegeu a continuació).

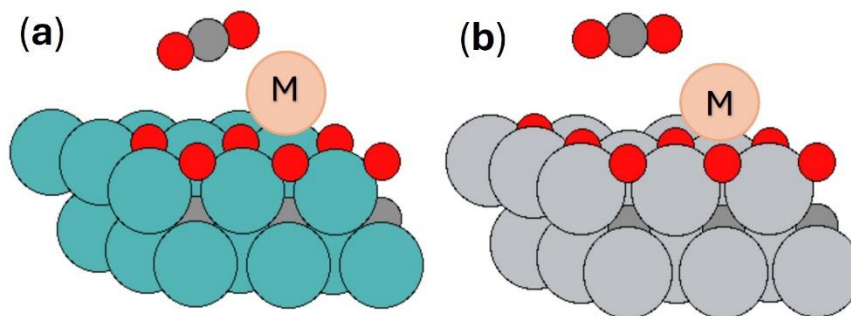


Figura 5.2. Representació dels mínims optimitzats en CO₂ quimisorbit sobre (a) M/Mo₂CO_x i fisisorbit sobre (b) M/Ti₂CO_x utilitzant diferents metalls de transició (M = Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au).

5.4.2. Preactivació del CO₂

El CO₂* s'adsorbeix a través de dues geometries diferents amb una estructura doblegada (δ-CO₂*). La primera configuració (*Figura 5.3 a*) mostra el δ-CO₂* adsorbit a la interfície entre el metall de transició i el suport amb una energia entre -18 kJ mol⁻¹ i -92 kJ mol⁻¹ a les superfícies M/Mo₂CO_x. Els àtoms d'O i C del CO₂ de la molècula adsorbida es troben a les distàncies del metall de transició (M = Fe, Ru, Co, Rh, Pd, Pt, Cu, Au) en rangs de 2.6-2.0 Å i 2.8-1.9 Å, respectivament i amb un angle d'enllaç O–C–O d'entre 120° i 140. La segona configuració (*Figura 5.3 b*) mostra el δ-CO₂* adsorbit a la interfície M/M₂C, però amb l'oxigen més proper orientat cap al lloc d'adsorció fcc i pren una energia d'adsorció d'entre -129 kJ mol⁻¹ i -169 kJ mol⁻¹ en les superfícies M/Ti₂CO_x. Els àtoms d'O i C del CO₂ es troben a distàncies respectives de 2.3-2.7 Å i 1.8-2.0 Å respecte al metall de transició (M = Fe, Ru, Co, Rh, Pd), i amb angles d'enllaç O–C–O entre 125° i 131°. A més, el sistema M/Ti₂CO_x, presenta una diferència addicional respecte del M/Mo₂CO_x, ja que en alguns casos el δ-CO₂* preactivat només està enllaçat mitjançant l'àtom de C a distàncies de 1.9-2.1 Å del metall de transició (M = Pt, Cu, Au). En aquests casos, l'angle d'enllaç O–C–O és de 128°-135°, amb una energia d'entre -47 kJ mol⁻¹ i -112 kJ mol⁻¹. En tots els casos de M/Mo₂CO_x i M/Ti₂CO_x, l'anàlisi de càrrega Bader indica un guany de càrrega a l'àtom de C de la molècula δ-CO₂* i una pèrdua de càrrega dels diferents metalls de transició. Així, a cada superfície metall-carbur on l'angle de curvatura lineal del CO₂ passa de 180° a ~157°, aquest intercanvi de càrrega indueix canvis en la forma i el nivell energètic dels orbitals moleculars, possiblement estabilitzant el LUMO a l'àtom de carboni i fent-lo més electrofílic.⁴³ Les diferències observades en la quimisorció de δ-CO₂* pel que fa a la longitud d'enllaç, l'angle d'enllaç i l'energia d'adsorció de CO₂ ens van permetre agrupar els metalls de transició en cada suport metall-carbur segons el comportament i el caràcter de càrrega adquirit pel metall i l'àtom de C del CO₂. La *Taula 5.2* mostra la càrrega del metall, la densitat

electrònica transferida del metall a la molècula de CO₂ a l'àtom de C, l'angle d'enllaç O–C–O (°) durant l'adsorció de CO₂ en mode doblegat, és a dir, δ -CO₂, i les energies d'adsorció corresponents (kJ mol⁻¹).

D'una banda, sobre la superfície Mo₂CO_x (*Figures-IS 5.3-5.4*), els grups 8 (Fe, Ru) i 9 (Co, Rh) mostren comportaments similars, on Fe/Co i Ru/Rh presenten tendències semblants pel que fa a la càrrega del metall i la densitat electrònica transferida per part del metall a l'àtom de C del CO₂. El grup 10 (Ni, Pd, Pt) mostra algunes diferències, on les característiques del Ni són similars a les del Co a causa de la configuració electrònica i els estats d'oxidació. Finalment, el grup 11 (Cu, Ag, Au) presenta característiques diferents a causa de la geometria de δ -CO₂^{*} amb Au i Ag (*Figura-IS 5.3*). El sistema Au/Mo₂CO_x presenta una molècula de CO₂ menys doblegada degut a la prèvia fisisorció de la molècula, mentre que pel sistema Ag/Mo₂CO_x, l'activació es produeix principalment al suport i no a la interfície. A més, l'Au mostra una càrrega més negativa que el Cu i l'Ag. D'altra banda, pel que fa a la superfície de Ti₂CO_x (*Figures-IS 5.5-5.6*), els grups G8 i G9 (Fe, Ru, Co, Rh) mostren escenaris molt similars a la superfície Mo₂CO_x, on Fe/Co i Ru/Rh presenten dades semblants (*Taula 5.2*). Finalment, els metalls mostren comportaments similars dins del grup 10 (Pt, Pd) i el grup 11 (Au), excepte pel Cu (G11), que resulta ser el metall de transició més positiu després de la formació del l'espècie δ -CO₂. Així, els resultats mostren que la superfície Ti₂CO_x presenta tendències similars dins de cada grup de metalls de transició degut a la càrrega negativa que tots adquireixen, impulsada pel paper del 2D-Ti₂CO_x. De fet, la càrrega negativa per a tots els metalls de transició que componen els SACs també es manté en l'estructura δ -CO₂^{*} (preactivació) per al 2D-Ti₂CO_x. En canvi, per a la superfície 2D-Mo₂CO_x, el caràcter oxofílic dels àtoms de Mo fa que els resultats dins de cada grup de metalls que componen els SAC siguin similars, resultant en un caràcter positiu o menys negatiu del metall de transició.

En resum, l'energia d'adsorció de l'intermedi δ -CO₂ és més gran i presenta una major estabilitat que la de la molècula de CO₂^{*} en fase gas. Aquest augment de l' E_{ads} i d'estabilitat s'atribueix a la interacció entre l'àtom de C i el metall de transició que promou un guany de densitat de càrrega transferida de cada metall de transició del sistema catalític al carboni. Aquest guany de càrrega també explica la facilitat amb què la molècula de diòxid de carboni es doblega i dona lloc a l'espècie δ -CO₂^{*}. Tant en els sistemes M/Mo₂CO_x com en els M/Ti₂CO_x la càrrega guanyada per l'àtom de carboni prové del metall de transició, tal i com s'ha esmentat anteriorment. Tanmateix, la magnitud d'aquest guany de càrrega depèn tant del metall de transició com del suport, tal com es mostra a la *Taula 5.2*. En els sistemes M/Ti₂CO_x, la càrrega guanyada pel carboni és més gran perquè els metalls de transició tenen un caràcter més negatiu (càrrega metàl·lica, *Taula 5.2*). En canvi, en els sistemes M/Mo₂CO_x, el guany de càrrega de l'àtom de carboni és menor. Això es deu al fet que els metalls de transició en aquests sistemes mostren un caràcter diferent i el CO₂^{*} només s'absorbeix parcialment, donant lloc a energies d'adsorció més baixes en l'estat δ -CO₂^{*} en comparació amb els sistemes M/Ti₂CO_x.

Taula 5.2. Característiques dels sistemes Metall/MXene: càrrega de metall de transició, densitat electrònica del metall a la molècula de CO₂ a l'àtom de C, angle d'enllaç O–C–O (°) a la configuració δ-CO₂* i energies d'adsorció (kJ mol⁻¹). La càrrega metàl·lica es correspon amb aquella adquirida després de l'adsorció de CO₂ i en la conformació δ-CO₂. Colors: caràcter vermell-negatiu, caràcter verd-positiu, taronja-caràcter gairebé neutre.

Metall/Mo ₂ C-0.67 O* ML		CO ₂ *			δ-CO ₂ *			
TP	Metal	M càrrega	C càrrega	CO ₂ ads (kJ mol ⁻¹)	M càrrega	C càrrega	δ-CO ₂ ads (kJ mol ⁻¹)	O-C-O bend (°)
G8	Fe	0.08	0.108	-35	0.23	0.685	-92	136
	Ru	-0.10	0.038	-25	0.07	0.548	-71	135
G9	Co	0.03	0.105	-31	0.15	0.621	-68	138
	Rh	-0.19	0.085	-22	-0.04	0.531	-48	136
G10	Ni	0.05	0.095	-24	0.19	0.558	-50	138
	Pd	-0.11	0.106	-17	0.00	0.467	-28	136
	Pt	-0.37	0.095	-6	-0.17	0.512	-43	132
G11	Cu	0.11	0.114	-17	0.22	0.567	5	136
	Ag	0.10	0.105	-14	0.26	0.964	-46	120
	Au	-0.20	0.107	-12	-0.09	0.416	18	140

Metal/Ti ₂ C-0.78 O* ML		CO ₂ *			δ-CO ₂ *			
TP	Metal	M càrrega	C càrrega	CO ₂ ads (kJ mol ⁻¹)	M càrrega	C càrrega	δ-CO ₂ ads (kJ mol ⁻¹)	O-C-O bend (°)
G8	Fe	-0.29	0.099	-25	0.02	0.868	-169	131
	Ru	-0.47	0.099	-18	-0.16	0.872	-167	125
G9	Co	-0.35	0.092	-17	-0.01	0.818	-152	130
	Rh	-0.52	0.094	-17	-0.21	0.744	-154	126
G10	Pd	-0.40	0.095	-15	-0.12	0.669	-128	127
	Pt	-0.59	0.084	-11	-0.28	0.597	-112	128
G11	Cu	-0.16	0.092	-15	0.18	0.688	-77	130
	Au	-0.42	0.093	-42	0.10	0.432	-46	135

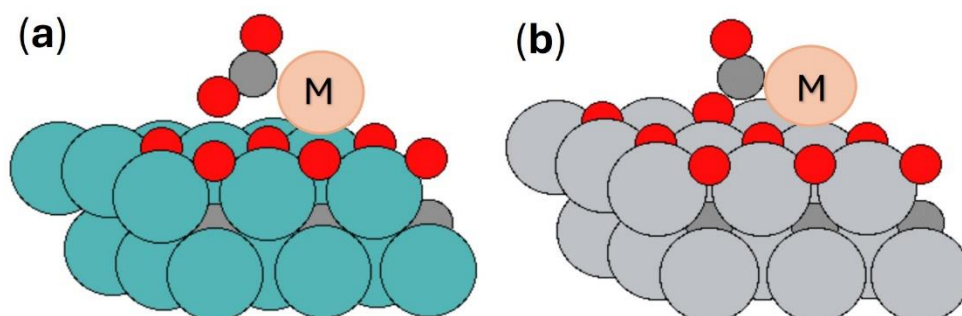


Figura 5.3. Representació dels mínims optimitzats en δ-CO₂ adsorbit sobre (a) M/Mo₂CO_x i (b) M/Ti₂CO_x utilitzant diferents metalls de transició (M = Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au).

5.4.3. CO i O adsorbits

Aquesta secció descriu les estructures optimitzades de CO* + O* després de la ruptura de l'enllaç O–CO, és a dir, els productes de l'activació directa del δ-CO₂. El CO* s'uneix a la part superior del metall de transició tant a les superfícies Mo₂CO_x com Ti₂CO_x, ja que el lloc d'adsorció *h-fcc* està ocupat per l'O* (Figures-1S 5.3-5.6). S'ha obtingut un conjunt d'estructures amb energies d'adsorció (referides a la molècula de CO₂ en fase gasosa) que varien de -74 kJ mol⁻¹ a -156 kJ mol⁻¹ en superfícies Mo₂CO_x, amb distàncies M–CO* de 1.8 Å i 2.2 Å (Figura 5.4 a), i de -120 kJ mol⁻¹ a -209 kJ mol⁻¹ en superfícies Ti₂CO_x, amb distàncies M–CO* de 1.7 Å i 2.1 Å (Figura 5.4 b). Les energies d'adsorció i les distàncies M–CO* obtingudes per a cada metall de transició/suport de carbur estan relacionades amb la càrrega del metall. En els metalls suportats sobre carbur de Mo, el caràcter positiu o

negatiu del metall dóna lloc a energies més baixes i a distàncies d'enllaç més grans. En comparació, els metalls suportats sobre carbur de Ti presenten energies més altes i distàncies d'enllaç més curtes a causa del caràcter negatiu dels metalls de transició després de la reacció d'activació del CO₂. Tota la informació per a cada carbur es resumeix a la *Taula 5.3*.

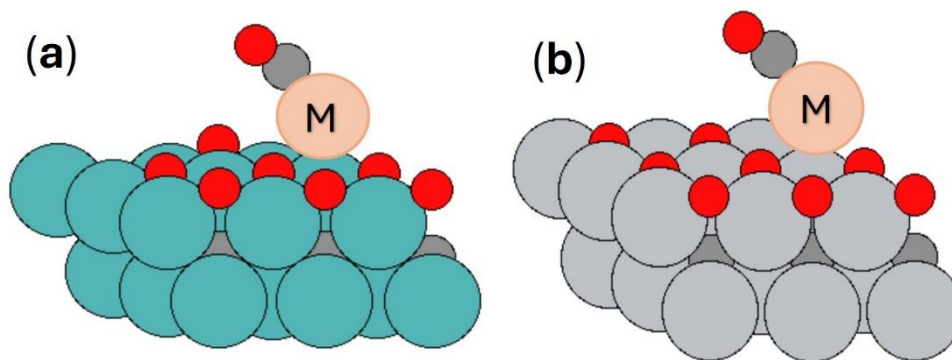


Figura 5.4. Mínims optimitzats de CO* i O* adsorbts després de la ruptura de l'enllaç O-CO sobre (a) M/Mo₂CO_x i (b) M/Ti₂CO_x utilitzant diferents metalls de transició (M = Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au).

Taula 5.3. Característiques dels sistemes Metall/MXene: càrrega de metall de transició, densitat electrònica del metall a la molècula de CO₂ a l'àtom de C, distància d'enllaç M-CO* i C-O (Å) a la configuració CO*+O* i el CO* energies d'adsorció corresponents (kJ mol⁻¹). La càrrega metàl·lica adquirida es correspon a després de la divisió del CO₂. Colors: caràcter vermell-negatiu, caràcter verd-positiu, taronja-caràcter gairebé neutre.

CO* + O* sobre Metall/Mo ₂ C-0.67 O* ML						
TP	Metal	M càrrega	C càrrega	CO* ads (kJ mol ⁻¹)	CO*--M (Å)	C--O (Å)
G8	Fe	0.49	0.245	-153	1.901	1.144
	Ru	0.01	0.144	-134	2.002	1.153
G9	Co	0.11	0.166	-156	1.812	1.154
	Rh	-0.01	0.179	-141	1.901	1.156
G10	Ni	0.17	0.393	-149	1.812	1.152
	Pd	0.01	0.158	-118	1.991	1.149
G11	Pt	-0.15	0.181	-147	1.922	1.153
	Cu	0.23	0.195	-108	1.901	1.144
G11	Ag	0.18	0.328	-73	2.202	1.142
	Au	-0.08	0.167	-79	2.071	1.147

CO* + O* sobre Metall/Ti ₂ C-0.78 O* ML						
TP	Metal	M càrrega	C càrrega	CO* ads (kJ mol ⁻¹)	CO*--M (Å)	C--O (Å)
G8	Fe	0.03	0.110	-209	1.771	1.163
	Ru	-0.20	0.115	-168	1.922	1.161
G9	Co	-0.06	0.078	-192	1.772	1.159
	Rh	-0.26	0.095	-156	1.921	1.157
G10	Pd	-0.11	0.089	-150	1.952	1.151
	Pt	-0.42	0.129	-137	1.931	1.153
G11	Cu	-0.01	0.085	-159	1.922	1.145
	Au	-0.29	0.129	-120	2.181	1.146

En aquests casos, s'ha reportat la geometria de la molècula de CO* adsorbida a les superfícies SAC/2D-M₂C per obtenir informació sobre la seva naturalesa química. La longitud de l'enllaç C-O varia de 1.142 Å a 1.156 Å pel CO* adsorbit sobre metalls de

transició al suport Mo₂CO_x i de 1.146 Å a 1.163 Å pel suport Ti₂CO_x. Aquestes longituds d'enllaç estan allargades en comparació amb el CO en fase gasosa (1.13 Å). L'anàlisi de càrrega de Bader en el grup CO i en els metalls de transició revela un guany de càrrega i una donació mútua de densitat electrònica. Tal com s'ha reportat anteriorment,⁴⁴ el monòxid de carboni s'uneix als metalls de transició a través de diferents tipus d'enllaços, resultant en un enllaç parcialment triple (C≡O). Aquest enllaç metall-carboni consta de dos components (*Figura 5.5*): (a) l'enllaç sigma (σ) de la superposició de l'orbital 5σ (HOMO) no enllaçant de la molècula de CO amb l'orbital d_{z²} del metall, i (b) l'enllaç pi (π) format entre els orbitals d plens del metall i l'orbital antienllaçant 2π* de la molècula de CO (LUMO).

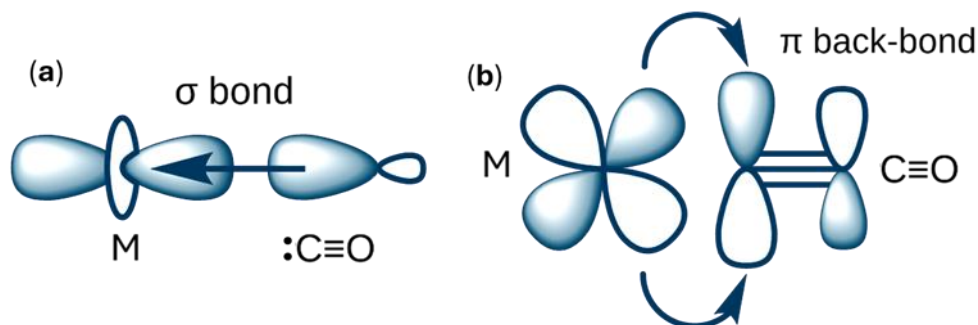


Figura 5.5. (a) Enllaç sigma entre l'orbital sp hibridat de l'àtom C de la molècula de CO i els orbitals p del metall de transició (M). (b) L'enllaç pi (π) de l'orbital d del metall (M) que es projecta des de l'àtom de carboni CO.

Aquest tipus d'enllaç requereix que el metall tingui electrons *d* i estigui en un estat d'oxidació relativament baix (0 o +1), com els que s'han obtingut adsorbits a les superfícies de Mo₂CO_x i Ti₂CO_x, ja que com que té densitat electrònica facilita la retrodonació π. A mesura que els electrons del metall omplen l'orbital π* antienllaçant del CO, l'enllaç carboni-oxigen s'afebleix en comparació amb el monòxid de carboni lliure, mentre que l'enllaç metall-carboni s'enforteix. A causa del caràcter múltiple de l'enllaç M–CO, la distància entre el metall i l'àtom de carboni és relativament curta, situant-se entre les longituds d'enllaç típiques d'enllaços triples i dobles. La naturalesa del CO* (monòxid de carboni) com a lligand carbonil es pot inferir a partir de les longituds d'enllaç C–O i M–CO* calculades i per caracteritzar l'enllaç de les espècies de CO amb cada metall de transició.⁴⁵ També avaluem la naturalesa de l'enllaç que depèn del suport (Mo₂C vs. Ti₂C) així com la relació dels enllaços C–O i M–CO i la naturalesa electrònica del centre metàl·lic. Els resultats indiquen que en el sistema M/Mo₂CO_x, els metalls suportats adquireixen un caràcter positiu, és a dir, són deficients en càrrega. Això es pot associar amb una interacció d'enllaç sigma més forta entre el metall i l'espècie de CO (*Figura 5.5 a*) i una interacció d'enllaç pi (π) més feble a la molècula de CO, que condueix a una disminució de l'enllaç C–O i un allargament de l'enllaç M–CO en comparació amb els sistemes M/Ti₂CO_x. La feble unió pi (π) obtinguda a causa de la deficiència de càrrega metàl·lica es corrobora a partir de la baixa correlació trobada entre els centres metàl·lics de cada sistema M/Mo₂CO_x amb les longituds computades per l'enllaç C–O (Å) (*Figura-IS 5.7*). D'altra banda, en els sistemes M/Ti₂CO_x, el metall té un caràcter més ric en electrons en comparació amb el M/Mo₂CO_x, cosa que suggereix una interacció d'enllaç pi (π) més forta del centre metàl·lic amb l'espècie de CO (*Figura 5.5 b*) corroborada per l'alta correlació entre la càrrega electrònica del metall i la longitud de l'enllaç C–O (Å) (*Figura-IS 5.7*). En conseqüència, en comparació amb els

sistemes M/Mo₂CO_x, les distàncies d'enllaç M–CO són més curtes, mentre que les distàncies d'enllaç C–O són més llargues, tal i com mostren els valors de la *Taula 5.3*.

5.5. Activació del CO₂

5.5.1. Estat de transició de l'escissió O–CO

Aquesta secció detalla la dissociació del CO₂ a CO* i O* sobre el suport MXene mitjançant els passos del mecanisme de reacció i les seves barreres d'energia associades ($E^\ddagger$). Es van analitzar tots els casos de CO₂ fisisorbit prèviament discutits per M/Mo₂CO_x i M/Ti₂CO_x, utilitzant-los com a reactius i dissociant-los en les configuracions de CO₂ dissociat més estables: CO* en el lloc superior del metall i O* en el lloc *h-fcc*. L'estudi es va centrar en un procés d'activació en dues etapes: la transició de l'estat de CO₂ quimisorbit o fisisorbit a l'estat dissociat a través d'una estructura quimisorbida δ -CO₂*. Els diferents casos per a cada carbur metàl·lic i la investigació detallada dels perfils energètics es descriuen a continuació. Es va obtenir un conjunt d'estructures molt similars entre sí, corresponents als estats de transició (TS) que es mostren a la *Figura 5.6* per a les superfícies (a) M/Mo₂CO_x i (b) M/Ti₂CO_x que representen l'activació del CO₂ (*Figures-IS 5.3-5.6*). Aquesta ruptura es veu afavorida pel procés de transferència d'electrons entre l'àtom de C (caràcter negatiu) i l'O (caràcter positiu), que es facilita gràcies a la preactivació del CO₂ quan aquest es doblega, ja que el nivell LUMO redueix la seva energia gràcies a l'enllaç previ amb el metall de transició. L'anàlisi de Bader per a cada carbur metàl·lic va permetre examinar les diferències observades en la càrrega del metall, el guany de càrrega a l'àtom de C (CO₂), les distàncies d'enllaç O–CO durant la ruptura i la barrera d'energia de reacció ($\Delta E^\ddagger$). Aquestes dades es resumeixen a la *Taula 5.4*.

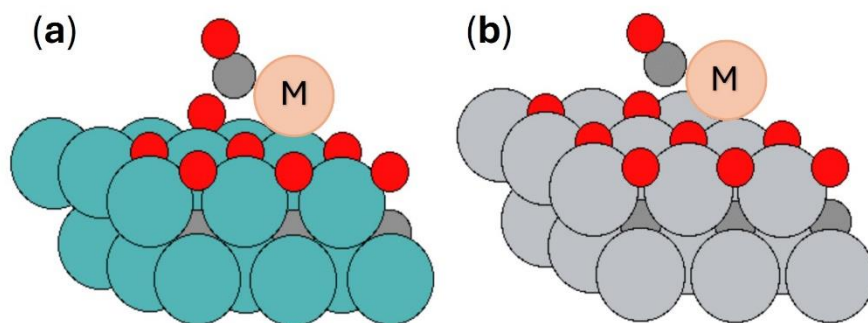


Figura 5.6. Estats de transició optimitzats sobre l'activació de CO₂ sobre (a) M/Mo₂CO_x i (b) M/Ti₂CO_x utilitzant diferents metalls de transició (M = Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au).

5.5.2. Perfils energètics

Els perfils d'energia de reacció dels estats inicial (CO₂*), segon estat (δ -CO₂*), estat de transició (TS) i estat final (CO*+O*) per a M/Mo₂CO_x i M/Ti₂CO_x es mostren a la *Figura 5.7 a-b*. Les energies dels mínims i dels estats de transició es refereixen a la suma de les energies dels reactius inicials i del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}). En el primer pas, és a dir, la quimisorció/fisisorció (CO₂*) de la fase gasosa de la molècula, els mínims per als casos M/Mo₂CO_x són més estables que per a M/Ti₂CO_x, aproximadament en -2 kJ mol⁻¹ a -13 kJ

mol⁻¹, respectivament (amb M = Fe, Ru, Co, Rh, Pd, Pt, Cu), cosa que indica una major $E_{ads}(\text{CO}_2^*)$, tal i com ja s'ha esmentat anteriorment. El CO₂ s'uneix amb diversos metalls de transició a través de l'àtom d'oxigen del carbur de Mo, mentre que roman fisisorbit al carbur de Ti. Només el sistema Au/Mo₂CO_x presenta una estabilitat similar a Au/Ti₂CO_x, ja que el CO₂ roman fisisorbit en ambdós casos. En el segon pas, és a dir, de l'estat inicial al segon ($\delta\text{-CO}_2^*$), els mínims per als sistemes M/Ti₂CO_x són més estables que per als M/Mo₂CO_x en aproximadament de -4 kJ mol⁻¹ a -106 kJ mol⁻¹, respectivament (amb M = Fe, Ru, Co, Rh, Pd, Pt, Cu, Au). Per a aquest procés de flexió, no es troba cap barrera en tots els casos discutits, excepte pel Cu i l'Au en el suport Mo₂CO_x, que van presentar una barrera d'energia assumible de 35 kJ mol⁻¹. Això és degut a que van mostrar una longitud d'enllaç M-CO₂ més llarga que la resta a la superfície de Mo₂CO_x. Per a la resta dels metalls de transició en el CO₂^{*} es preactiva sistemàticament amb facilitat en ambdós carburs metàl·lics,. Aquest segon estat va mostrar energies més baixes a la superfície de M/Ti₂CO_x degut a una configuració més estable de CO₂ preactivat influenciada per distàncies més curtes d'enllaç M-CO₂ (Å), un angle O-C-O més alt (°) i un major guany de densitat electrònica per l'àtom de C de $\delta\text{-CO}_2^*$ d'aproximadament -0.2 u.a. de càrrega. En els estats de transició (TS) relacionats amb la ruptura de l'enllaç O-CO, les barreres d'energia ($\Delta E^\ddagger$) presentades pels metalls de transició adsorbits sobre els carburs metàl·lics varien segons les característiques del metall, el suport, els àtoms implicats, les distàncies d'enllaç i les energies d'adsorció del CO₂ durant la ruptura. Aquesta informació es resumeix a la *Taula 5.4*. En general, es poden relacionar els metalls de transició del mateix període mitjançant tres característiques que marquen el valor de l'energia d'activació: la càrrega transferida a l'àtom de C, el caràcter de càrrega del metall i l'energia d'adsorció del CO₂^{*}. L'enllaç O-CO trencat requereix una major càrrega en l'àtom de carboni, que proporciona una major polarització de l'enllaç durant la ruptura. També es requereix una energia d'adsorció més baixa per promoure una ruptura d'enllaç menys exigent en energia. Finalment, el caràcter de càrrega del metall de transició determina la seva capacitat per ajudar en la ruptura de l'enllaç. A les superfícies M/Mo₂CO_x, entre els metalls de la primera sèrie de transició (Fe, Co, Ni, Cu), Cu i Ni van proporcionar les barreres d'energia més baixes per a la ruptura del CO₂, amb 2 i 6 kJ mol⁻¹, respectivament. Entre la segona sèrie de transició (Ru, Rh, Pd, Ag), Rh va proporcionar la barrera més baixa: de 6 kJ mol⁻¹. Finalment, entre la tercera sèrie (Pt, Au), el Pt va mostrar la ruptura menys exigent energèticament, amb 7 kJ mol⁻¹. Pel que fa als SACs a la superfície de Ti₂CO_x, entre els metalls de la primera sèrie de transició (Fe, Co, Cu), el Cu també va proporcionar la barrera més baixa, amb un valor de 18 kJ mol⁻¹; pels metalls de la segona sèrie de transició (Ru, Rh, Pd), el Rh i Ru van mostrar les barreres més baixes, de 3 i 10 kJ mol⁻¹ respectivament; i, finalment, entre els de la tercera sèrie (Pt, Au), el sistema amb Pt va tenir la barrera d'activació del CO₂ més baixa, amb un valor de 37 kJ mol⁻¹.

Taula 5.4. Característiques dels sistemes Metall/MXene: càrrega de metall de transició, densitat electrònica del metall a la molècula de CO₂ a l'àtom C, distància d'enllaç M–CO* i O*–CO* (Å) a la configuració TS i l'energia corresponent barreres (E_a -eV). La càrrega metàlica adquirida es correspon en la divisió de CO₂. Colors: caràcter vermell negatiu, caràcter verd-positiu, taronja-caràcter gairebé neutre.

CO–O (TS) sobre M/Mo ₂ C-0.67 O* ML						
TP	Metal	M càrrega	C càrrega	O–CO (Å)	M–CO (Å)	$\Delta E^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
G8	Fe	0.24	0.380	1.567	1.990	31
	Ru	0.02	0.428	1.629	2.082	34
G9	Co	0.13	0.407	1.570	1.925	23
	Rh	0.01	0.433	1.624	1.962	6
G10	Ni	0.16	0.220	1.351	1.874	6
	Pd	0.03	0.490	1.632	2.031	15
	Pt	-0.14	0.412	1.647	1.989	7
G11	Cu	0.23	0.362	1.466	1.988	2
	Ag	0.20	-0.245	1.372	2.225	83
	Au	-0.06	0.489	1.566	2.158	12

CO–O (TS) sobre M/Ti ₂ C-0.78 O* ML						
TP	Metal	M càrrega	C càrrega	O–CO (Å)	M–CO (Å)	$\Delta E^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)
G8	Fe	0.12	0.323	1.655	1.889	21
	Ru	-0.10	0.222	1.651	1.998	10
G9	Co	0.12	0.320	1.616	1.892	25
	Rh	-0.11	0.299	1.681	1.974	3
G10	Pd	0.002	0.327	1.687	2.007	21
	Pt	-0.11	0.365	1.803	1.929	36
G11	Cu	0.12	0.323	1.622	1.975	17
	Au	-0.18	0.488	1.655	2.192	42

Resumint els valors per ambdós suports, el Cu, Rh, Ni, Pt van presentar les barreres d'energia més baixes per a la superfície Mo₂CO_x mentre que el Cu, Rh, Ru les van presentar pels sistemes Ti₂CO_x. A més, s'ha trobat que la causa més probable de la diferència en les barreres d'energia entre els metalls adsorbits en carbur de Mo i carbur de Ti és el caràcter de càrrega aconseguit pel metall de transició. El Cu a Mo₂CO_x va ser el metall més positiu i va presentar la barrera d'energia més baixa (2 kJ mol⁻¹), mentre que Pt/Mo₂CO_x va ser el més negatiu i va tenir una barrera lleugerament superior (7 kJ mol⁻¹). Per a les superfícies Ti₂CO_x, Rh va ser el més negatiu dels tres metalls de transició (Cu, Ru, Rh) i va tenir la barrera d'energia més baixa (3 kJ mol⁻¹). Tot i això, Cu/ Ti₂CO_x va ser lleugerament positiu i va tenir una barrera més alta (18 kJ mol⁻¹). Aquesta diferència es pot relacionar amb l'afebliment de l'enllaç intramolecular O–CO* degut a l'atracció dels parells electrònics per part dels àtoms electrofílics de Mo, més que dels de Ti. En l'últim pas (CO*+O*), el CO* dissociat es localitza a la part superior del metall de transició, i l'àtom O* es mou cap al lloc *h-fcc* buit més preferit termodinàmicament en tots els casos, com s'ha discutit anteriorment. Els mínims per a M/Ti₂CO_x són a vegades més estables que per a M/Mo₂CO_x, aproximadament de -15 kJ mol⁻¹ a -57 kJ mol⁻¹, respectivament (M = Fe, Ru, Co, Pd, Cu, Au), cosa que indica una millor E_{ads} (CO*). Les energies d'adsorció més altes i les distàncies d'enllaç M–CO més curtes al carbur de Ti s'associen amb un caràcter negatiu del metall de transició, en contrast amb el carbur de Mo, que té un caràcter positiu, com s'ha esmentat anteriorment. La resta dels casos al sistema M/Ti₂CO_x van presentar una estabilitat similar als M/Mo₂CO_x.

degut al caràcter negatiu del metall (M = Rh, Pt). Tota aquesta informació per a cada carbur es resumeix a l'anterior *Taula 5.3*.

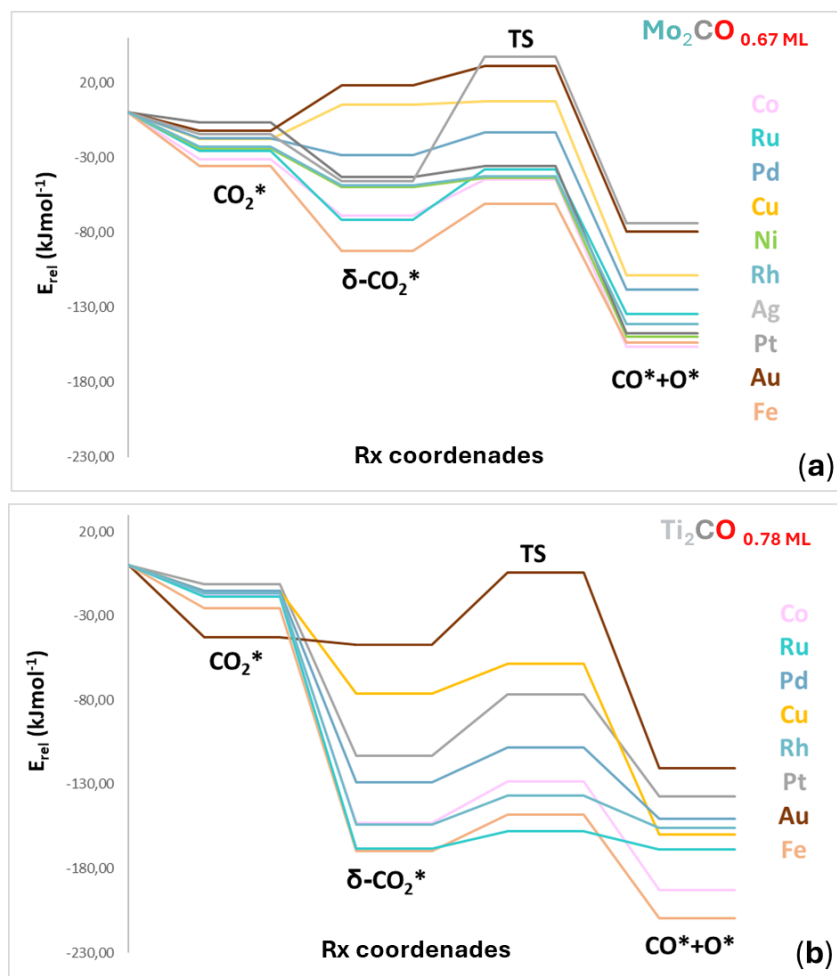


Figura 5.7. Perfil energètic de l'activació del CO₂ per estat inicial (CO₂*), segon estat (δ -CO₂*), estat de transició (TS) i estat final (CO*+O*) sobre (a) M/Mo₂CO_x i (b) M/Ti₂CO_x utilitzant diferents metalls de transició (M = Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au).

5.5.3. Relacions fisicoquímiques en els carburs metàl·lics

Aquesta secció presenta dues correlacions fisicoquímiques que permeten establir una relació entre els sistemes de carbur metàl·lic i els diferents metalls de transició adsorbts en el procés d'activació del CO₂. La primera correlació estudiada és la relació de Brønsted–Evans–Polanyi (BEP), segons la qual la diferència en l'energia d'activació – aquí utilitzem la barrera d'energia ($\Delta E^\ddagger$) – entre dos sistemes és proporcional a la diferència en l'entalpia de reacció (ΔH) – aquí utilitzem l'energia de reacció (ΔE).⁴⁶⁻⁴⁸ Així, es va avaluar una relació lineal entre les barreres d'energia ($\Delta E^\ddagger$) calculades a partir dels TS en l'activació del CO₂ i l'energia de reacció (ΔE) obtinguda de la diferència entre l'estat inicial (δ -CO₂) i l'estat final (CO*+O*). La *Figura 5.8* mostra la relació BEP obtinguda per als sistemes M/Mo₂CO_x en marró (M = Fe, Co, Ru, Rh, Ni, Pd, Pt, Au, Ag, Cu) i M/Ti₂CO_x en taronja (M = Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Cu, Au). Com es pot observar, la relació lineal (coeficient de determinació, R^2) es

manté bé per als sistemes M/2D-Mo₂C ($R^2 = 0.913$), mentre que hi ha una correlació bastant baixa per als sistemes M/2D-Ti₂C, on la pendent del gràfic és molt menor. Tota la informació per a cada carbur es resumeix a la *Taula-IS 5.2*.

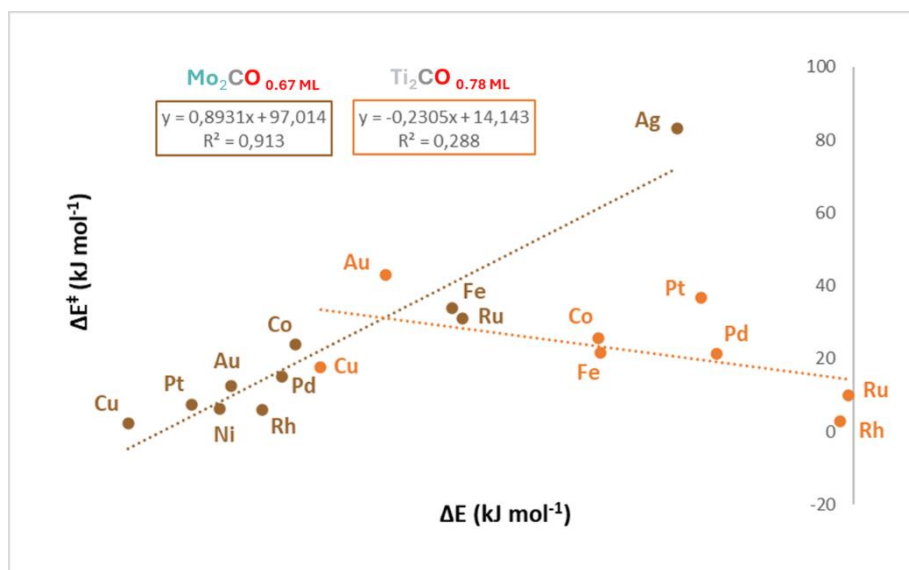


Figura 5.8. Gràfic de dispersió que representa el principi de Brønsted-Evans-Polanyi (BPE) sobre superfícies (**marró**) M/Mo₂CO_x i (**taronja**) M/Ti₂CO_x utilitzant diferents metalls de transició (M = Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au).

La segona correlació avaluada correspon al principi de Hammond, que prediu l'estructura geomètrica de l'estat de transició en una reacció química orgànica comparant la seva energia amb les espècies adjacents al llarg de la coordenada de reacció.⁴⁹ La *Figura 5.9* mostra la correlació de Hammond obtinguda per als sistemes (**a**) M/Mo₂CO_x i (**b**) M/Ti₂CO_x. El color **blau** representa la relació entre les energies de les espècies reactives (E_{react}) i l'estat de transició ($E^\ddagger$), mentre que el color **verd** representa la relació entre les espècies producte (E_{prod}) i l'estat de transició ($E^\ddagger$). Les energies de l'espècie reactiva (E_{react}), l'espècie producte (E_{prod}) i els estats de transició ($E^\ddagger$), es refereixen a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}). D'una banda, en el cas del carbur de Mo (**a**), es pot veure que la relació lineal entre l'energia dels productes i l'energia de l'estat de transició (**verd**) té una correlació més alta ($R^2 = 0.960$), cosa que indica que l'estructura geomètrica de l'estat de transició s'assembla més als productes. D'altra banda, en el cas del carbur de Ti (**b**), es va observar una millor relació lineal ($R^2 = 0.975$) entre l'energia dels reactius i l'energia de l'estat de transició (**blau**), cosa que indica una reacció més semblant als reactius. Tota la informació energètica per a cada carbur metàl·lic es resumeix a la *Taula-IS 5.3*.

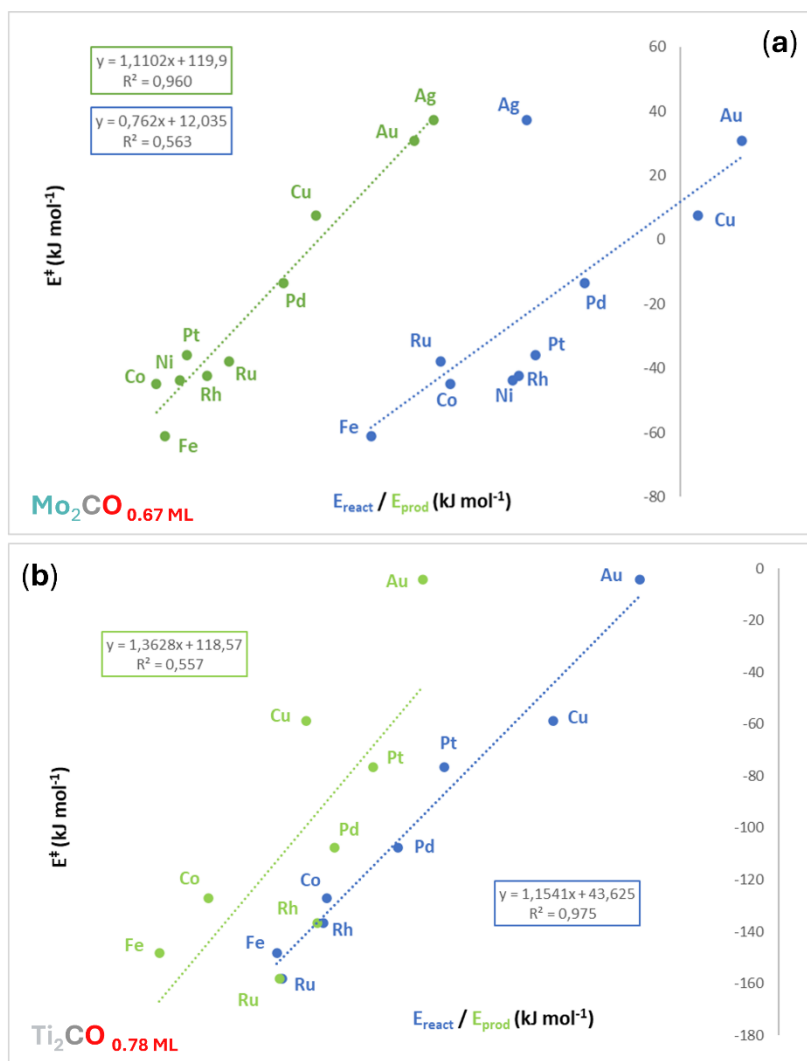


Figura 5.9. Gràfic de dispersió que representa el principi de Hammond de la similitud de les estructures entre reactius-TS en blau i productes-TS en verd sobre (a) M/Mo₂CO_x i (b) M/Ti₂CO_x superfícies utilitzant diferents metalls de transició (M = Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au).

5.6. Anàlisi mitjançant Aprenentatge Automàtic

Amb l'objectiu de predir amb precisió les energies de diverses espècies (δ -CO₂^{*}, CO^{*} + O^{*} i l'estat de transició) sobre catalitzadors d'àtom únic (SACs) suportats en Mo₂C i Ti₂C, es van aplicar diversos algorismes d'aprenentatge automàtic (machine learning, en anglès). Aquesta estudi, fou dut a terme per l'estudiant Judith Mahringer de la TU a Viena i buscava predir amb precisió les energies dels mínims i estats de transició i identificar un conjunt mínim de descriptors computacionalment eficients, capaços de capturar la relació entre les propietats electròniques dels sistemes i el seu comportament catalític. Els descriptors emprats es van agrupar en dues categories principals: (i) informació atòmica tabulada dels metalls de transició i dels àtoms de Mo i Ti del suport, i (ii) propietats electròniques obtingudes a nivell de DFT (càrregues de Bader, els nombres d'ocupació dels orbitals s-, p- i d-, els centres de banda corresponents i les energies de Fermi). Es va descartar intentar predir l'energia d'adsorció del CO₂(g) sobre les superfícies de carbur, atès que la interacció amb el catalitzador és feble (fisisorció) i no presentava diferències significatives entre

sistemes, dificultant-ne la predicció. Entre els models avaluats, l'*ExtraTreesRegressor* fou el que va oferir millors resultats. La selecció de descriptors mitjançant la tècnica de RFECV (Recursive Feature Elimination with Cross-Validation, en anglès) va permetre reduir significativament el nombre de variables sense comprometre la precisió del model.

Els descriptors identificats més rellevants foren quatre. El primer va ser el centre de banda d del catalitzador que reflecteix l'energia mitjana dels estats d respecte al nivell de Fermi. Aquest paràmetre modula el grau d'ocupació dels estats antibonding, afectant directament la força d'adsorció. Un desplaçament cap amunt del centre de banda enforteix l'enllaç amb l'adsorbat, mentre que un desplaçament cap avall l'afebleix. El segon van ser el nombre d'electrons de valència d del SAC que mostren una clara correlació amb la capacitat d'adsorció, donada la seva implicació directa en la formació d'enllaços químics amb els adsorbats. El tercer va ser la càrrega de Bader del metall que quantifica la transferència de càrrega entre el SAC i el suport, oferint informació crítica sobre l'estat electrònic del sistema i la seva capacitat de donar o acceptar densitat electrònica. Finalment, el quart descriptor més rellevant fou l'ocupació orbital s dels àtoms del suport (Mo/Ti), més important que les ocupacions dels orbitals p i d , suggerint que la major extensió espacial i el menor apantallament dels orbitals s els fan més sensibles a les variacions locals de la densitat electrònica, capturant millor els efectes electrònics subtils però rellevants del suport sobre el comportament catalític.

Els resultats obtinguts indiquen que, tot i disposar d'un conjunt de dades limitat (16 punts), l'homogeneïtat estructural dels sistemes va permetre generar un model predictiu acurat. No obstant això, per millorar-ne la capacitat de generalització, caldria ampliar la base de dades incorporant sistemes amb una major variabilitat estructural i electrònica. En conjunt, aquesta anàlisi subratlla la importància d'integrar descriptors electrònics precisos per tal de comprendre i predir el comportament catalític, i posa de manifest que el suport té un paper fonamental que va més enllà de la simple geometria, influenciant electrònicament l'activitat dels catalitzadors d'àtom únic.

5.7. Conclusions

Aquest capítol explora sistemàticament a nivell computacional, el comportament catalític dels SAC suportats per Mo₂CO_x i Ti₂CO_x en l'activació de CO₂. Les diferències clau i la importància d'aquests sistemes es resumeixen a continuació. En suportar els metalls de transició en els MXenes, tendeixen a adquirir una càrrega positiva o menys negativa en un rang de -0.4 i +1, la qual cosa facilita la quimisorció de CO₂, donant lloc a una interacció més forta entre la molècula de CO₂ i el catalitzador. En canvi, en les superfícies de Ti₂CO_x, els metalls de transició guanyen càrrega negativa entre -0.6 i -0.2, donant lloc a que les molècules de CO₂ quedin en gran part fisisorbides. A més, la influència de l'estructura de suport sobre les propietats catalítiques s'estén més enllà de simples consideracions geomètriques, afectant indirectament les capacitats d'adsorció del catalitzador. Els resultats subratllen la importància de les propietats electròniques dels metalls de transició, la transferència de càrrega i els efectes de l'estructura de suport, proporcionant coneixements valuosos per dissenyar materials catalítics. Els resultats obtinguts mitjançant l'aprenentatge automàtic (ML) demostren que és possible predir amb alta precisió les energies d'adsorció de sistemes catalítics complexos a partir d'un conjunt reduït de descriptors electrònics. Paràmetres com el centre de banda *d*, la càrrega Bader del metall i l'ocupació de l'orbital *s* dels àtoms del suport van permetre predir les energies dels intermedis i estats de transició al llarg del camí de ruptura del CO₂. L'anàlisi basat en ML permet millorar la comprensió de la reactivitat en catalitzadors de SAC i en MXenes, i es postula com una eina valuosa per accelerar el disseny racional de nous catalitzadors.

L'estudi també destaca que les estructures geomètriques dels estats de transició en els sistemes de Mo₂CO_x són més semblants a un producte, la qual cosa implica processos exoenergètics i s'alinea amb el principi de Hammond. Per contra, els sistemes Ti₂CO_x s'alineen millor amb les geometries dels reactius, la qual cosa indica processos lleugerament exoenergètics o endoenergètics. Els sistemes basats en Mo₂CO_x presenten barreres energètiques més baixes per al pas de ruptura de l'enllaç O-CO en l'activació de CO₂ que els sistemes basats en Ti₂CO_x. Així, pel principi BEP, els sistemes M/2D-Mo₂CO-0.67 O* ML presenten una bona relació mentre que els M/2D-Ti₂C-0.78 O* ML la trenquen. Això s'atribueix a la major oxofilicitat dels carburs de Mo, que facilita millors processos de transferència d'electrons i polarització d'enllaços. La dissociació del CO₂ en àtoms de CO i O és energèticament més favorable en els SAC metàl·lics suportats a les superfícies de Mo₂CO_x que en els de Ti₂CO_x, reflectit en les energies d'activació més baixes i en estats de transició més estables. L'estudi dilucida l'activació del CO₂, demostrant també que el caràcter de càrrega i les interaccions electròniques tenen un paper crucial en la determinació de l'energia de la divisió del CO₂ en els sistemes Mo₂CO_x i Ti₂CO_x. Aquesta investigació proporciona informació valuosa sobre el disseny de catalitzadors més eficients per a la conversió de CO₂ aprofitant les diferents propietats electròniques i estructurals dels dos sistemes. Cal comprendre les diferències obtingudes per cada pas en el mecanisme de reacció i crear un desglossament dels descriptors clau dels SAC compatibles amb els MXenes. Les troballes destaquen el potencial dels sistemes basats en Mo₂CO_x per aconseguir energies d'activació més baixes i una activació de CO₂ més eficaç, que és crucial per avançar en les tecnologies de reducció de CO₂.

5.8. Referències

1. Kurlov A., Deeva E. B., Abdala P. M., Lebedev D., Tsoukalou A., Comas-Vives A., Fedorov A., Müller C. R., Exploiting two-dimensional morphology of molybdenum oxycarbide to enable efficient catalytic dry reforming of Methane. *Nat. Commun.*, **11**, 4920-4931 (2020).
2. Posada-Pérez S., Ramírez P. J., Gutiérrez R. A., Stacchiola D. J., Viñes F., Liu P., Illas F., Rodríguez J. A., The conversion of CO₂ to methanol on orthorhombic β -Mo₂C and Cu/ β -Mo₂C catalysts: mechanism for admetal induced change in the selectivity and activity. *Catal. Sci. Technol.*, **6**(18), 6766–6777 (2016).
3. Li Y., Fang Z., Zhou H., Li Y., Wang B., Huang S., Lin W., Chen W-K., Zhang Y., Theoretical Insights into Synergistic Effects at Cu/TiC Interfaces for Promoting CO₂ Activation. *ACS Omega*, **41**(6), 27259–27270 (2021).
4. Li Y., Chen D., Fang Z., Zhou H., Zhu J., Li Y., Huang S., Lin W., Zhang Y., Unveiling the role of adsorbed hydrogen in tuning the catalytic activity of CO₂ conversion to methanol at Cu/TiC surfaces. *J. CO2 Util.*, **72**, 102515-102525 (2023).
5. Creissen C. E., Fontecave M., Keeping sight of copper in single-atom catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction. *Nat Commun.*, **13**, 2280-2284 (2022).
6. Wei H., Liu X., Wang A., Zhang L., Qiao B., Yang X., Huang Y., Miao S., Liu J., Zhang T., FeOx-supported platinum single-atom and pseudo-single-atom catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes. *Nat. Commun.*, **5**, 1-8 (2014).
7. Cheng N., Zhang L., Doyle-Davis K., Sun X., Single-Atom Catalysts: From Design to Application. *Electrochem. Energ. Rev.*, **2**, 539–573 (2019).
8. Sun Z., Wang S., Chen W., Metal single-atom catalysts for selective hydrogenation of unsaturated bonds. *J. Mater. Chem. A*, **9**, 5296-5319 (2021).
9. Akça A., Karaman O., Karaman C., Atar N., Yola M. L., A comparative study of CO catalytic oxidation on the single vacancy and di-vacancy graphene supported single-atom iridium catalysts: A DFT analysis. *Surf. Interfaces*, **25**, 101293-101300 (2021).
10. Zhang W., Vidal-López A., Comas-Vives A., Theoretical study of the catalytic performance of Fe and Cu single-atom catalysts supported on Mo₂C toward the reverse water-gas shift reaction. *Front. Chem.*, **11**, 1144189 (2023).
11. Wang S., Wang L., Wang D., Li Y., Recent advances of single-atom catalysts in CO₂ conversion. *Energy Environ. Sci.*, **16**(7), 2759-2803 (2023).
12. Su X., Yang X.-F., Huang Y., Liu B., Zhang T., Single-Atom Catalysis toward Efficient CO₂ Conversion to CO and Formate Products. *Acc. Chem. Res.*, **52**(3), 656–664 (2019).
13. Zhou H., Chen Z., Vidal-López A., Díaz-López E., Lam E., Tsoukalou A., Willinger E., Kuznetsov A., Mance D., Kierzkowska A., Donat F., Abdala P. M., Comas-Vives A., Copéret C., Fedorov A., Müller C. R., Engineering the Cu/Mo₂CT_x (MXene) interface to drive CO₂ hydrogenation to methanol. *Nat. Catal.*, **4**, 860-871 (2021).
14. Cao S., Chen H., Hu Y., Li J., Yang C., Chen Z., Wei S., Liu S., Wang Z., Sun D., Lu X., MXene-based single atom catalysts for efficient CO₂RR towards CO: A novel strategy for high-throughput catalyst design and screening. *Chem. Eng. J.*, **461**, 141936 (2023).
15. Mohan A., Kuriakose N., Mondal K., Ghosh P., CO₂ capture, activation and dissociation on the Ti₂C surface and Ti₂C MXene: the role of surface structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**(26), 14599-14612 (2020).

16. Vidal A.B., Feria L., Evans J., Takahashi Y., Liu P., Nakamura K., Illas F., Rodriguez J.A., CO₂ activation and methanol synthesis on novel Au/TiC and Cu/TiC catalysts. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**(16), 2275–2280 (2012).
17. Posada-Pérez S., Viñes F., Ramirez P. J., Vidal A. B., Rodriguez J. A., Illas F., The bending machine: CO₂ activation and hydrogenation on d-MoC(001) and b-Mo₂C(001) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(28), 14912–14921 (2014).
18. Vidal-López A., Díaz López E., Comas-Vives A., Enhanced catalytic performance of single-atom Cu on Mo₂C toward CO₂/CO hydrogenation to methanol: a first-principles study. *Catal. Sci. Technol.*, **14**(23), 6904–6916 (2024).
19. Figueras M., Gutiérrez R. A., Viñes F., Ramírez P. J., Rodríguez J. A., Illas F., Supported Molybdenum Carbide Nanoparticles as an Excellent Catalyst for CO₂ Hydrogenation. *ACS Catal.*, **11**(15), 9679–9687 (2021).
20. Lam E., Corral-Pérez J.-J., Larmier K., Noh G., Wolf P., Comas-Vives A., Urakawa A., Copéret C., CO₂ Hydrogenation on Cu/Al₂O₃: Role of the Metal/Support Interface in Driving Activity and Selectivity of a Bifunctional Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 13989–13996 (2019).
21. Larmier K., Liao W.-C., Tada S., Lam E., Verel R., Bansode A., Urakawa A., Comas-Vives A., Copéret C., CO₂-to-Methanol Hydrogenation on Zirconia-Supported Copper Nanoparticles: Reaction Intermediates and the Role of the Metal Support Interface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2318–2323 (2017).
22. Álvarez A., Borges M., Corral-Pérez J. J., Giner-Olcina J., Hu L., Cornu D., Huang R., Stoian D., Urakawa A., CO₂ Activation over Catalytic Surfaces. *Chem. Phys. Chem.*, **18**(22), 3084–3285 (2017).
23. Etim U. J., Zhang C., Zhong Z., Impacts of the Catalyst Structures on CO₂ Activation on Catalyst Surfaces. *Nanomaterials*, **11**(12), 3265–3305 (2021).
24. Kresse G., Hafner J., Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, **47**, 558–561 (1993).
25. Kresse G., Hafner J., Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, **49**, 14251–14269 (1994).
26. Kresse G., Furthmüller J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15–50 (1996).
27. Blöchl P. E., Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953–17979 (1994).
28. Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **59**, 1758–1775 (1999).
29. Kresse G., Hafner J., Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first row and transition elements. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 8245–8257 (1994).
30. Wellendorff J., Lundgaard K. T., Møgelhøj A., Petzold V., Landis D. D., Nørskov J. K., Bligaard T., Jacobsen K. W., Density functionals for surface science: exchange-correlation model development with Bayesian error estimation. *Phys. Rev. B*, **85**, 235149 (2012).
31. Wisesa, P.; McGill, K.; Mueller, T., Efficient generation of generalized Monkhorst-Pack grids through the use of informatics. *Phys. Rev. B*, **93**, 155109 (2016).

32. Larsen A. H. i collaborators, The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 273002 (2017).
33. Jonsson H., Mills G., Jacobsen K., Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations (ed. Berne, B. J.) 385–404 (Singapore World Scientific, 1998).
34. Tang W., Sanville E., Henkelman G., A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 084204 (2009).
35. Sanville E., Kenny S. D., Smith R., Henkelman G., Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *J. Comp. Chem.*, **28**, 899-908 (2007).
36. Henkelman G., Arnaldsson A., Jónsson H., A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput. Mater. Sci.*, **36**, 354-360 (2006).
37. Yu M., Trinkle D. R., Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *J. Chem. Phys.*, **134**, 064111 (2011).
38. Zhu S., Guo L., Li P., Zhang B., Zhao G., He T., A computational study on linear and bent adsorption of CO₂ on different surfaces for its photoreduction. *Catal. Today*, **335**, 278-285 (2019).
39. Morales-García A., Fernández-Fernández A., Viñes F., Illas F., CO₂ abatement by two-dimensional MXene carbides. *J. Mater. Chem.*, **6**, 3381-3385 (2018).
40. Burghaus U., Surface chemistry of CO₂—Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum. *Prog. Surf. Sci.*, **89**(2), 161-217 (2014).
41. Oschinski H., Morales-García A., Illas F., Interaction of First Row Transition Metals with M₂C (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W) MXenes: A Quest for Single-Atom Catalysts. *J. Phys. Chem. C*, **125**(4), 2477–2484 (2021).
42. Keyhanian M., Farmanzadeh D., Morales-García A., Illas F., Effect of oxygen termination on the interaction of first row transition metals with M₂C MXenes and the feasibility of single-atom catalysts. *J. Mater. Chem. A*, **10**(16), 8846-8855 (2022).
43. Álvarez A., Borges M., Corral-Pérez J. J., Giner-Olcina J., Hu L., Cornu D., Huang R., Stoian D., Urakawa A., CO₂ Activation over Catalytic Surfaces, *ChemPhysChem.*, **18**(22), 3135 – 3141 (2017).
44. Schut D. A., Tyler D. R., Weakley T. J. R., The crystal structure of tris(4-methylpyridine) tricarbonylmolybdenum(0), *J. Chem. Crystallogr.*, **26**, 235–237 (1996).
45. Föhlisch A., Nyberg M., Bennich P., Triguero L., Hasselström J., Karis O., Pettersson L. G. M., Nilsson A., The bonding of CO to metal surfaces. *J. Chem. Phys.*, **112**(4), 1946–1958 (2000).
46. Bell R. P., The Theory of Reactions Involving Proton Transfers. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **154**, 414-429 (1936).
47. Evans M. G., Polanyi M., Further considerations on the thermodynamics of chemical equilibria and reaction rates. *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1333-1360 (1936).
48. Brønsted J. N., Pedersen K. J., Stoichiometry and Kinship Theory, *J. Phys. Chem.*, **108**, 185–235 (1924).
49. Hammond G. S., A Correlation of Reaction Rates. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**(2), 334–338 (1955).

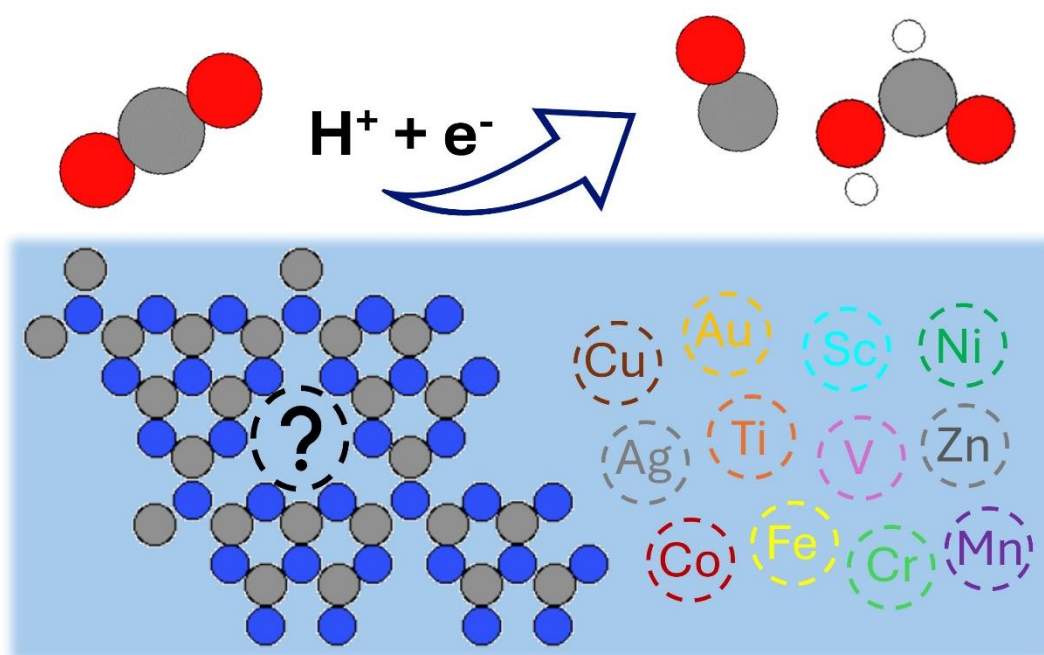
Capítol 6

Estudi teòric de la reacció de reducció electroquímica de CO₂

6. Superfície 2D g-C₃N₄ com a suport per a àtoms individuals de metalls de transició per a la reacció de reducció electroquímica de CO₂

En aquest capítol es presenten els resultats obtinguts en l'estudi de la reacció de reducció electroquímica de CO₂ sobre una monocapa bidimensional de nitrur de carboni amb metalls de transició publicat en tres articles, “2D carbon nitride as a support with single Cu, Ag, and Au atoms for carbon dioxide reduction reaction” de la revista *Physical Chemistry Chemical Physics* dins del Volum 25 (pàgines 8574–8582), “Au Single Metal Atom for Carbon Dioxide Reduction Reaction” de la revista *Chemistry (MDPI)* dins del Volum 5 (pàgines 1395–1406), tots dos de l'any 2023, i “Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction Pathways on g-C₃N₄ Decorated by Single-Atom of Transition Metals” de la revista *Journal of Physical Chemistry C* dins del Volum 129 (pàgines 8075–8085) de l'any 2025. Tota la Informació de Suport referenciada, com a IS en figures, al llarg d'aquest capítol es troba al final d'aquesta tesi doctoral dins del Capítol 9 (pàgina 189).

La conversió electroquímica de CO₂ en productes químics de valor afegit és una estratègia crucial per abordar la seva reducció a l'atmosfera i, per tant, mitigar l'efecte hivernacle i l'escalfament global. Els metalls de transició són els millors electrocatalitzadors en termes d'eficiència i conversió que s'han trobat fins ara. En aquest capítol s'aborda la possibilitat d'anar un pas més enllà, i es proposa la combinació de catalitzadors metàl·lics dispersos basats en un sol àtom suportats sobre la superfície de nitrur de carboni bidimensional (2D g-C₃N₄), amb l'objectiu d'explorar el seu rendiment en la reacció de reducció electroquímica de CO₂ (CO₂RR, en anglès). Utilitzant càlculs de la teoria funcional de la densitat (DFT), hem examinat les energies de Gibbs de la reacció per a diversos camins de transferència d'electrons i protons per obtenir productes de carboni com el metà o el metanol entre altres.



6.1. Context experimental

La conversió de CO₂ per generar compostos de valor afegit s'està convertint en un dels principals reptes científics i requereix una nova generació de catalitzadors eficients i robusts.¹⁻³ La conversió de CO₂ en compostos valuosos com el metanol (MeOH) requereix un esforç en aquest sentit. Tot i que el catalitzador comercial, Cu/ZnO/Al₂O₃, ha estat àmpliament estudiat i optimitzat,⁴⁻¹⁰ s'han proposat materials alternatius i prometedors, com òxids metàl·lics,¹¹ nanopartícules metàl·liques suportades,¹²⁻¹⁴ i carburs metàl·lics de transició en 3D i 2D,¹⁵⁻²⁰ com a catalitzadors tèrmics. No obstant això, la reacció de reducció electrocatalítica del diòxid de carboni (CO₂RR, en anglès) és un enfocament més prometedor gràcies a la seva versatilitat per produir selectivament una àmplia gamma de productes valuosos a base de carboni. En els darrers anys, s'ha fet un progrés significatiu per a aquesta reacció electroquímica,²¹ on els metalls nobles com el Pd,²² l'Ag^{23,24} i l'Au,^{25,26} i els metalls de transició com el Fe i el Co milloren la formació de CO com a principal producte.²⁷

El treball descrit en aquest capítol explora la reacció electrocatalítica de reducció de CO₂ (CO₂RR) mitjançant un suport basat en carboni i nitrogen (g-C₃N₄) on s'ancoren àtoms metàl·lics individuals (la primera fila de metalls de transició). D'una banda, s'ha escollit la monocapa de g-C₃N₄ com a suport degut a que és un material verd i de baix cost amb propietats úniques, com ara una procediment de síntesi senzill, forma una matriu lliure de metalls, està format per elements abundants a la terra, i mostra una excel·lent estabilitat tèrmica-física-química i altres propietats catalítiques excepcionals.^{28,29} D'altra banda, s'ha demostrat que el g-C₃N₄ és un candidat competitiu no innocu per a la reducció electrocatalítica de CO₂, ja que pot actuar com a suport actiu per a catalitzadors d'un sol àtom de metall, principalment Cu, Pd i Pt.³⁰⁻³² A més, la deposició sobre el g-C₃N₄ s'ha estudiat experimentalment.³³ Els àtoms metàl·lics individuals dipositats en diferents suports solen ser inestables i tendeixen a agregar-se en nanopartícules i petits cúmuls.^{34,35} No obstant això, un treball de Dobrota i col·laboradors ha predit l'estabilitat d'àtoms de metall individuals en sistemes de N₄-grafè mitjançant càlculs DFT,³⁶ conclouent que en general, tots els metalls de transició en forma d'àtoms individuals són estables al N₄-grafè, què és un sistema format pels mateixos elements que el g-C₃N₄.

El g-C₃N₄ és un suport molt prometedor per estabilitzar els àtoms metàl·lics principalment degut a les fortes interaccions metall-nitrogen. Així per exemple, el sistema Cu₁@g-C₃N₄,³⁷ s'ha sintetitzat i caracteritzat confirmant la presència d'àtoms individuals. L'estabilitat i l'activitat catalítica també han estat investigades per diversos autors, revelant fortes interaccions coure-nitrogen a causa del confinament a les seves cavitats estructurals.^{31,38} En aquests estudis experimentals, no es van observar cúmuls ni nanopartícules de Cu, cosa que suggereix la formació d'àtoms individuals de coure.³¹ Tanmateix, els estudis experimentals amb Cu₁@g-C₃N₄ revelen la seva estabilitat en condicions de reacció electroquímica.³¹ Aquest sistema també s'ha avaluat experimentalment com a electrocatalitzador per a la CO₂RR, on es va trobar que l'àcid fòrmic (HCOOH) i l'H₂ eren els principals productes³⁹ i que amb altres suports com el carboni porós dopat amb N milloren l'activitat electrocatalítica per a la reducció de CO₂ a l'anió formiat (HCOO) i CO.⁴⁰⁻⁴⁴

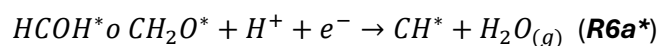
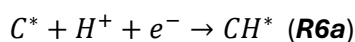
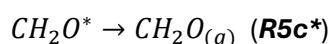
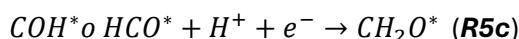
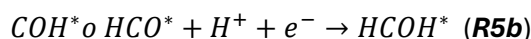
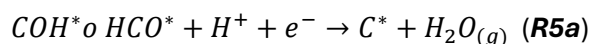
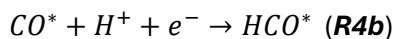
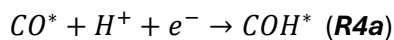
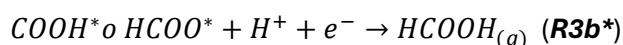
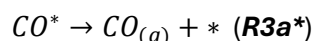
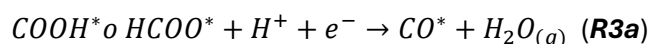
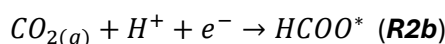
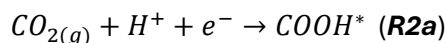
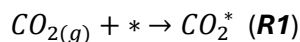
Els càlculs DFT són una eina efectiva per predir l'activitat catalítica dels sistemes i la seva estabilitat,^{36,45} permetent que els esforços experimentals es concentrin en la síntesi dels candidats més prometedors. No obstant això, la CO₂RR és una reacció complexa que implica nombrosos intermediaris que han de ser calculats per construir un perfil de reacció

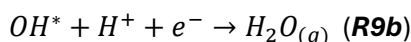
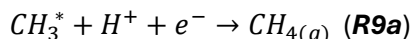
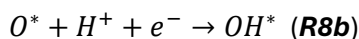
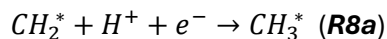
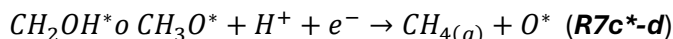
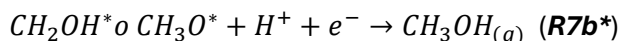
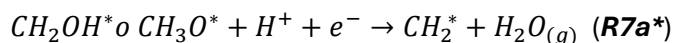
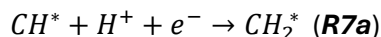
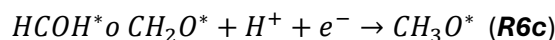
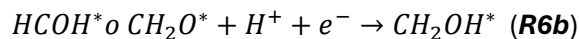
complet. En aquest punt, és crucial tenir en compte que l'HER actua com una reacció competitiva, sovint conduint a un rendiment deficient a causa del seu impacte en la selectivitat. Els catalitzadors amb baixos o moderats sobrepotencials per a l'HER tendeixen a exhibir una selectivitat deficient per a la CO₂RR.

Aquest treball utilitza simulacions DFT i l'enfocament computacional de l'elèctrode d'hidrogen (CHE),⁴⁶ per tal de predir el mecanisme de reacció i els potencials de reacció de les transferències electró-protó per a la CO₂RR. S'ha explorat el mecanisme de reacció dels vuit processos de transferència d'electrons i protons per tal de posar llum a l'activitat catalítica del sistema d'Au, que ha estat prèviament sintetitzat però no avaluat com a possible catalitzador per a la CO₂RR.^{47,48} Els resultats obtinguts són un primer pas per al disseny de catalitzadors de baix cost utilitzant àtoms individuals de metalls de transició. Finalment, s'ha avaluat l'HER per identificar els sistemes que exhibeixen un lleugerament major sobrepotencial en comparació amb el Cu.

6.1.1. Reacció de reducció del CO₂

A continuació es mostren amb detall els vuit possibles processos de transferència electró-protó avaluats en aquest treball (**1-9**), considerant tots els camins de reacció possibles que conformen la reacció de reducció del CO₂ (CO₂RR) inclosos processos d'adsorció i desorció (*) de les espècies intermèdies involucrades. Més endavant, en la penúltima secció d'aquest capítol, aquestes reaccions de transferència són representades en un esquema general-seqüencial mitjançant les estructures optimitzades dels intermediaris sobre la superfície M₁@g-C₃N₄ (M = Au) segons cada procés H⁺/e⁻.





6.1.2. Reaccions competitives: evolució d'hidrogen (HER)

La reacció d'evolució d'hidrogen (HER), és una reacció molt simple on es genera H₂(g) a partir de protons. Segons la literatura, l'energia d'adsorció dels intermediaris de reacció determina la via de reacció afavorida.⁴⁹⁻⁵¹ En altres paraules, si els intermediaris de la reacció de la CO₂RR s'adhereixen fortament al catalitzador, s'afavoreixen les reaccions competitives. Cal aclarir que la HER és una reacció interessant des d'un punt de vista acadèmic i industrial degut a que produeix hidrogen⁵² com a combustible net.^{53,54} Però també pot ser una reacció secundària ja que competeix amb la reacció de reducció de CO₂, perjudicant la selectivitat del catalitzador. Aquesta competència és deguda a la similitud entre els potencials redox implicats en les reaccions seqüencials per obtenir les espècies de C₁ amb les de l'evolució d'hidrogen en electròlits aquosos. La reacció per formar CO implica un potencial de -0.12 V respecte al potencial de la reacció H⁺/H₂.

El rendiment d'un catalitzador per a la reacció HER es pot caracteritzar avaluant l'adsorció d'hidrogen als llocs d'unió de la superfície metàl·lica, així com el sobrepotencial de la reacció. És a dir, en comparació a la CO₂RR, es tracta d'un procés molt més senzill d'avaluar computacionalment. Així en aquest treball, l'estudi de la reacció HER ja sigui en la superfície neta de g-C₃N₄ com amb els centres metàl·lics adsorbts, permet avaluar directa i específicament amb valors d'energia i potencial químic si aquesta competència serà desfavorable pel possible ús d'aquest catalitzador per la reducció de CO₂. També permet comparar la interacció dels possibles intermediaris amb g-C₃N₄ i la seva formació així com amb estudis experimentals previs. És a dir, la HER és un descriptor rellevant per a saber si un electrocatalitzador és prometedori per a la CO₂RR. És comú veure a la literatura com es prediuen nous sistemes amb sobrepotencials moderats per a la CO₂RR, però sense incloure dades de la HER no es pot avaluar la importància del catalitzador, ja que sobrepotencials baixos per la HER afecten dràsticament la selectivitat del sistema, i per tant, el rendiment del catalitzador.

Per simular les múltiples vies de reacció de l'evolució de l'hidrogen (HER) i la reducció electroquímica del CO₂ (CO₂RR), es van calcular les energies de Gibbs dels diferents passos de reacció seguint l'enfocament de l'elèctrode d'hidrogen computacional (CHE),⁴⁶

on l'energia de H⁺ + e⁻ s'aproxima com la meitat de l'energia de Gibbs de la molècula d'H₂. Les contribucions de l'energia del punt zero (ZPE) i les entròpiques es van incloure mitjançant càlculs de freqüències vibracionals, considerant les vibracions de l'àtom individual i de l'intermediari adsorbit. Les energies de Gibbs de reacció es van relacionar amb els potencials de l'elèctrode mitjançant l'*Equació 1* (exemple per a la hidrogenació de CO a HCO*):

$$\Delta G = \Delta G_{HCO^*} - \frac{1}{2} \Delta G_{H_2} - \Delta G_{CO^*} + eU_{SHE} \quad (6.1)$$

on e és la càrrega electrònica i U és el potencial aplicat. El potencial limitant correspon a l'energia de Gibbs del pas determinant de la velocitat, assegurant que tots els passos de reacció siguin exergònics. Com menor sigui el sobrepotencial necessari per al CO₂RR respecte a l'HER, més selectiva serà la reacció, evitant l'HER parasitària. Es va trobar que l'efecte del solvent tenia un impacte negligible (<0.05 eV) en les energies d'enllaç dels intermediaris clau (per exemple, COOH*, HCOO*), en línia amb estudis anteriors.⁵⁵ Per tant, tots els càlculs principals es van realitzar en fase gasosa per eficiència computacional.

6.2. Detalls computacionals

Tots els càlculs periòdics de DFT sobre la geometria de la monocapa neta, les espècies en fase gasosa i la combinació d'ambdues es van obtenir mitjançant VASP i el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE),⁵⁶ també s'ha inclòs el mètode semiempíric de Grimme (D3) per tal de descriure els efectes de dispersió.⁵⁷ En aquest cas es realitzen càlculs polaritzats per espín donada la presència d'electrons desaparellats en les estructures electròniques inicials i. e. moments magnètics no nuls. Les funcions d'ona d'electrons de valència es van expandir mitjançant un conjunt de bases d'ona plana, amb un tall d'energia cinètica de 520 eV, garantint la convergència dels adsorbats. Les interaccions entre els electrons de valència i nucli es van descriure mitjançant el mètode d'ona augmentada del projector (PAW), implementat per Kresse i Joubert.^{58,59} La zona de Brillouin es va mostrejar mitjançant una graella de 5x5x1 de punts-k dins de l'esquema Monkhorst-Pack.⁶⁰ Les posicions atòmiques es van relaxar fins que les forces van ser inferiors a 0.01 eV Å⁻¹ i el lllindar de relaxació electrònica va ser inferior a 10⁻⁵ eV. Tots els càlculs del capítol es van realitzar sense l'efecte dels dissolvents ja que no es van obtenir diferències notables amb els que sí ho inclouen. Per exemple, la variació de les energies d'unió HCOO* i COOH* a Cu₁@C₃N₄ va ser inferior a 0.01 eV quan es van incloure l'efecte dels dissolvents, mentre que la del CO* va ser de 0.04 eV (il·lustrat a la *Figura-IS 6.1*).

El modelatge de la superfície neta es va realitzar considerant la monocapa (001) de g-C₃N₄ (grup espacial de simetria *Cmcm*) ja que és el més favorable entre els disponibles trobats a la base de dades en la web oberta "Materials Project".⁶¹ La monocapa contenia 24 àtoms de carboni i 32 de nitrogen. Per obtenir el valor energètic mínim de la superfície, les monocapes ondulades es van calcular sense reactius, obtenint geometries ondulades gairebé idèntiques degenerades en energia. L'energia d'unió d'un sol àtom metàl·lic es va calcular amb l'*Equació 2*:

$$E_{ads} = E_{M@C_3N_4} - (E_{C_3N_4} + E_M) \quad (6.2)$$

on $E_{M@C_3N_4}$ és l'energia DFT de la monocapa inclòs l'àtom de metall únic ancorat, $E_{C_3N_4}$ és l'energia de la monocapa ondulada g-C₃N₄ i E_M és l'energia d'un àtom metàl·lic (Cu, Ag, Au, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co o Zn) en el seu estat fonamental.

A partir del nostre treball, hem confirmat que aquesta monocapa tendeix a doblegar-se i no manté una estructura estrictament plana. Per tant, hem emprat l'Equació 3 per calcular l'energia relativa entre sistemes M₁/C₃N₄ pla i ondulat. Els valors negatius signifiquen que el corrugat és el més baix en energia, mentre que els valors positius indiquen que l'estructura conserva la configuració plana.

$$E_{surf/rel} = E_{M1@C3N4\text{ arrugat}} - E_{M1@C3N4\text{ planar}} \quad (6.3)$$

6.3. Modelatge de la superfície g-C₃N₄ neta i amb metall

En un primer estudi, es va voler investigar la reducció del CO₂ a CO o àcid fòrmic, és a dir, les dues primeres transferències de protó electró. Inicialment l'estudi es va fer pels àtoms de Cu, Ag i Au, ja que aquests han estat sintetitzats.^{30-32,37,47,48} Primer de tot, es va explorar la deposició dels esmentats àtoms individuals sobre la monocapa de g-C₃N₄ (001). L'adsorció al centre de la cavitat era energèticament més favorable que l'adsorció a la cavitat hexagonal, tancant l'anell de 6 membres. És molt important, des d'un punt científic i didàctic, descriure el procediment que vam seguir per trobar els mínims energètics dels models M₁@g-C₃N₄. Inicialment, l'optimització de la monocapa de g-C₃N₄ no mostrava canvis significatius en l'estructura planar del sistema així com tampoc la modificava la deposició dels àtoms de Cu, Ag, i Au (*Figura 6.1*). No obstant això, durant l'adsorció dels intermediaris de la reacció, com el CO* o l'HCOO* entre altres, es va observar una flexió de la superfície a causa de la interacció superfície-adsorbat. Per investigar més a fons l'estabilitat d'aquesta monocapa corrugada, es va calcular l'estructura un cop eliminat l'adsorbat, amb i sense metall de transició adsorbit. Des del punt de vista de l'energia total, la superfície corrugada era energèticament més favorable que la monocapa planar, per gairebé 2 eV. Aquesta diferència tan gran d'energia també va ser observada amb els sistemes M₁@g-C₃N₄ (M = Cu, Ag, Au). Aquest procés de corrugació no és inesperat i ja s'ha observat anteriorment en làmines i monocapes de g-C₃N₄. Segons Azofra i col·laboradors,⁶² la corrugació minimitza la repulsió electrònica dels parells solitaris de nitrogen situats en els seus forats estructurals, i per tant aquesta corrugació de la monocapa és necessària per tal de minimitzar les repulsions electròniques dels nitrògens, situades en els forats estructurals. Això implica, d'una banda, l'estabilització del nivell de Fermi i la generació de llocs catalítics actius. Per tant, vam considerar que el sistema planar no era un model representatiu, i vam utilitzar els models corrugats, amb i sense metalls individuals adsorbits com a models de l'electrocatalitzador.

Pel que fa a les energies d'adhesió dels àtoms metàl·lics, es van calcular tenint en compte l'energia d'aquesta superfície corrugada i les energies dels àtoms aïllats de Cu, Ag i Au, obtenint valors de -1.17, -0.84 i -1.91 eV, respectivament, revelant interaccions atractives i favorables.

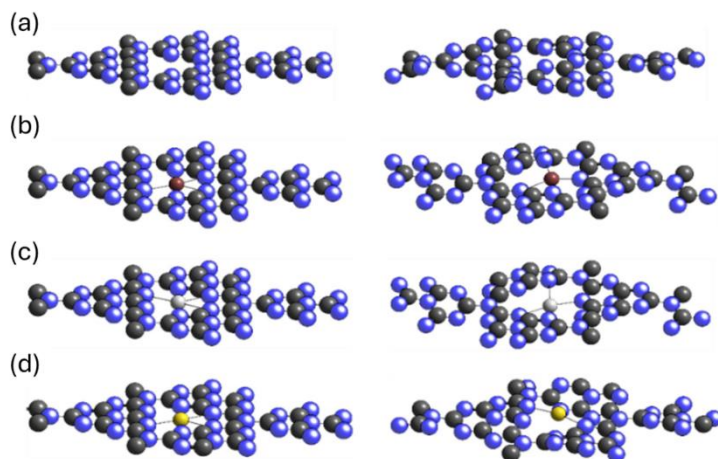


Figura 6.1. Estructures optimitzades de les monocapes g-C₃N₄ planes (esquerra) i doblegades (dreta): (a) superfície nua, (b) Cu₁@g-C₃N₄, (c) Ag₁@g-C₃N₄ i (d) Au₁@g-C₃N₄.

6.3.1. Adsorció de la molècula CO₂

El primer pas que determina la reducció electroquímica del CO₂ és la seva adsorció en els suports M₁@g-C₃N₄. Sovint el procés d'adsorció de les espècies en fase gasosa amb el suport s'omet per calcular el perfil de CO₂RR utilitzant el model CHE,⁴⁶ així doncs el procés passa directament de la molècula en fase gasosa a les espècies COOH*/HCOO* adsorbides. No obstant això, hem calculat el mecanisme de reacció de la CO₂RR amb i sense considerar les energies d'unió de les espècies de carboni sobre les superfícies de M₁@g-C₃N₄ ja que les interaccions entre l'adsorbat i la superfície poden ser grans, cosa que pot dificultar la conversió del CO₂, o fins i tot repulsives, fet que implicaria que el reactiu no interactuaria amb el catalitzador.

L'estudi es focalitza en l'adsorció de CO₂ en una monocapa neta (a través de la interacció amb un àtom de N i un de C a la superfície del g-C₃N₄) i sobre cada àtom de metall individual. Tal com es mostra a la *Taula 6.1*, l'energia d'adsorció, que es produeix a través de l'àtom de C del CO₂, va assolir valors entre -0.24 i -0.28 eV. Les energies d'unió similars apunten al fet que el CO₂ manté la geometria en fase gasosa després de l'adsorció, ja que la longitud de l'enllaç C=O reportada és la mateixa i la molècula es manté lineal O=C=O.

Taula 6.1. Energia d'enllaç (E_{ads}), distàncies d'enllaç ($d(C-O)$) i angle de CO₂ ($\alpha(O-C-O)$) adsorbit a la superfície neta i a les M₁@g-C₃N₄ doblegades.

Superfície	E_{ads} (eV)	$d(C-O)$ (Å)	$\alpha(O-C-O)$ (°)
g-C ₃ N ₄	-0.27	1.177/1.176	178
Cu@g-C ₃ N ₄	-0.28	1.176/1.178	179
Ag@g-C ₃ N ₄	-0.22	1.176/1.178	179
Au@g-C ₃ N ₄	-0.24	1.175/1.178	178

6.4. Formació de monòxid de carboni i àcid fòrmic

De manera sistemàtica, es van estudiar les dues primeres etapes de la reacció de CO₂RR, és a dir, reaccions de transferència de dos electrons i protons. El primer pas de la reacció implica la formació dels intermediaris carboxil (COOH) i/o anió formiat (HCOO), que després del segon pas de transferència de protó-electró, poden evolucionar a CO i H₂O o HCOOH.

Els primers càlculs es van realitzar per estudiar l'activitat electrocatalítica del suport net, sense metall. La conversió de CO₂ als intermediaris COOH i HCOO (**R2a** i **R2b**) no era afavorida sobre la monocapa de g-C₃N₄. Com es mostra a la *Figura 6.2*, el primer pas de transferència d'electrons i protons requeria un potencial superior a -1.5 V segons el model CHE, resultant la formació de COOH* lleugerament més favorable que la de HCOO*. Curiosament, la segona transferència d'electrons i protons per obtenir CO i H₂O o HCOOH era exergònica. La generació de CO* + H₂O(g) (**R3a**) a partir dels intermediaris COOH* i HCOO* (*Figura 6.2 a*) era afavorida per més de 0.80 eV, però creiem fermament que aquest resultat es degut a la inestabilitat dels dos intermediaris COOH* i HCOO* sobre la monocapa sense metall. A més, la desorció de CO només requeria 0.18 eV, mostrant una interacció molt feble amb el suport. Pel que fa a la producció de HCOOH (**R3b***) a partir de les espècies COOH* i HCOO* (*Figura 6.2 b*), les simulacions DFT van mostrar que aquest procés també era favorable en termes d'energia (1.65 eV). Així, la primera transferència és el pas limitant de la reacció a causa del gran sobrepotencial requerit per generar les espècies de COOH* i HCOO*.

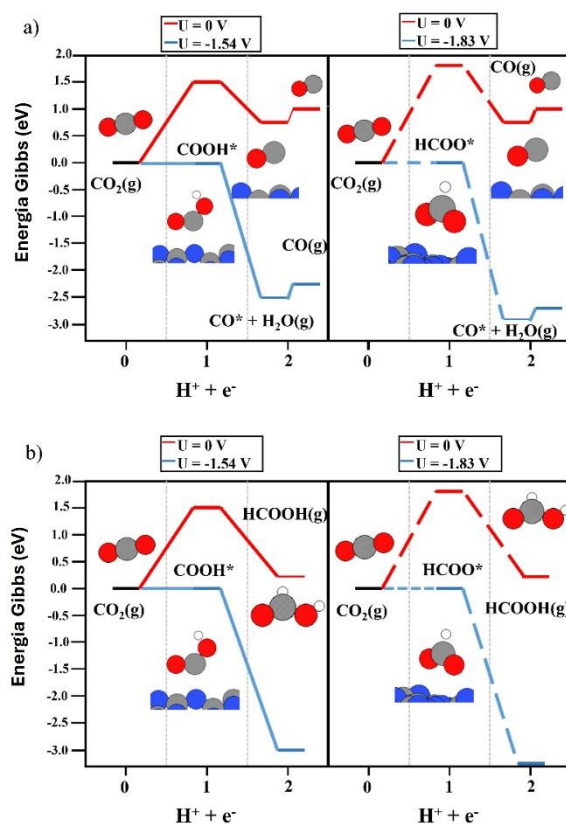


Figura 6.2. El mecanisme de reacció del CO₂RR a la monocapa g-C₃N₄ a 0 V (vermell) i el potencial limitant necessari per superar les barreres termodinàmiques (blau), mostrant (a) la formació de CO i (b) la producció de HCOOH. Els panells esquerre i dret il·lustren els diagrames d'energia considerant la formació de COOH (línies contínues) i HCOO (línies discontinúes) com a intermediaris, respectivament.

Si analitzem el mecanisme de reacció des d'un punt de vista més didàctic, podem anar més enllà de les assumpcions del model CHE (*Figura-IS 6.2*). En aquest cas, sí que considerem les interaccions de CO₂ i HCOOH* amb el suport per calcular el mecanisme de reacció. El potencial necessari per produir CO i/o HCOOH augmenta per tal de compensar l'energia d'adsorció del CO₂. D'altra banda, incloure l'energia de Gibbs de la molècula d'àcid fòrmic adsorbida en el suport ajuda a analitzar l'energia de desorció del procés, ordenant la contribució de la generació d'HCOOH a partir dels intermediaris HCOO*/COOH* així com la seva energia de desorció. La segona transferència d'electrons i protons implica la formació d'HCOOH* adsorbit, i el procés és exergònic per 1.77 eV (HCOO) i 1.35 eV (COOH). La desorció d'HCOOH* només necessita 0.19 eV. Com a conclusió, clarament podem considerar que el suport no és electrocatalíticament actiu ja que el primer pas de transferència de protons i electrons dificulta l'activitat catalítica de la monocapa neta de g-C₃N₄, i que per tant, l'activitat catalítica observada experimentalment no es deguda a la superfície neta.

A continuació, es van estudiar les mateixes reaccions en els sistemes M₁@g-C₃N₄. La deposició d'àtoms metàl·lics individuals modifica dràsticament l'activitat electrocatalítica del sistema. Pel que fa a l'àtom de Cu, la conversió de CO₂ a intermediaris COOH* i HCOO* és energèticament afavorida (*Figura 6.3*), en contrast amb els resultats obtinguts sobre el suport net. Aquest resultat és molt rellevant, ja que suggereix que aquesta primera transferència d'electró-protó és produeix sense la necessitat d'aplicar un sobrepotencial. L'energia d'unió del HCOO* (*Figura 6.3 a-b*, dreta) és més favorable que la de COOH* (*Figura 6.3 a-b*, esquerra). Això no és un fet inesperat, ja que és molt comú observar l'intermediari HCOO* durant la hidrogenació de CO₂ utilitzant catalitzadors basats en Cu.⁶³⁻⁶⁶ En alguns casos, aquest intermediari intervé en la reacció evolucionant cap a HCOOH*, HCO*, o isomeritzant a COOH*, però en molts casos, degut a la seva forta interacció amb el Cu, actua com un espectador, sense intervenir en la reacció. Aquesta forta interacció del HCOO* requereix un potencial limitant de -0.30 V per dur a terme el segon procés de transferència d'electrons i protons per produir CO. Així, cal un sobrepotencial de 0.42, ja que el potencial d'equilibri per a formar CO és de -0.12 V. Mentre que la interacció moderada de l'espècie carboxil amb l'àtom de Cu afavoreix el segon pas de la reacció sense sobrepotencial. La diferència en les energies d'unió dels dos intermediaris de reacció es pot atribuir al mode d'adsorció. Com es mostra a la *Figura 6.3*, l'HCOO* s'adsorbeix en mode bidentat, amb els dos àtoms d'O en contacte amb l'àtom de Cu, mentre que en el cas de COOH*, l'intermediari s'adsorbeix a través de l'àtom de C. Això condueix a l'alta energia d'adsorció de HCOO*. Inclouent l'energia d'unió de CO₂ amb l'àtom de Cu pel model CHE, es requereix un potencial limitant de 0.1 V (*Figura-IS 6.3*).

La discussió d'aquests resultats fa pensar que s'ha trobat un catalitzador que millora el rendiment del Cu metàl·lic, ja que mostra un sobrepotencial menor. No obstant, també s'observen limitacions importants. L'energia d'unió de la molècula de CO* a l'àtom de Cu és molt forta (1.54 eV), fent del procés de desorció el pas limitant de la reacció. Així, per alliberar CO* del lloc actiu a CO(g), es necessiten més passos de transferència d'electrons i protons. En altres paraules, la conversió directa cap a CO és limitada pel propi centre actiu del catalitzador, i per tant, s'ha d'estudiar si es pot promoure la seva conversió cap a metanol o metà. És important mencionar que els metalls que uneixen CO* fortament tenen un rendiment molt baix per a la CO₂RR i, consegüentment, la reacció competitiva de reducció d'aigua pot produir H₂ com a producte principal.⁶⁷ Això suggereix que la forta interacció entre el CO i l'àtom metàl·lic, i en general qualsevol interacció forta del CO amb

el catalitzador, enverina el centre actiu d'aquest, limitant l'activitat catalítica. Per tant, els nostres càlculs contribueixen a explicar el motiu pel qual experimentalment no s'obté CO.

La Figura 6.3 b mostra el mecanisme de reacció de producció d'HCOOH*, on l'intermediari COOH* afavoreix la seva formació en comparació amb HCOO*. Es prediu un potencial limitant de -0.37 V per fer que el segon pas de transferència d'electró-protó sigui termodinàmicament factible ja que la primera protonació és energèticament afavorida sense aplicar un sobrepotencial. El pas de reacció $[COOH^* + H^+ + e^- \rightarrow HCOOH^*]$ (R3b*) és isoenergètic (Figura-IS 6.3), és a dir, la producció d'àcid fòrmic adsorbit sobre un àtom de Cu no requereix un sobrepotencial, sinó que aquest sobrepotencial de 0.37 V està vinculat amb la desorció de HCOOH*. De nou, la forta energia d'adsorció de l'espècie HCOO* en un mode d'adsorció bidentat sobre l'àtom de Cu fa difícil la formació d'HCOOH* mitjançant aquest intermediari, ja que el llindar del segon pas de transferència d'electrons i protons és 1.09 eV més alt en energia. En contrast amb els resultats obtinguts partint de l'intermediari COOH, el pas de reacció $[HCOO^* + H^+ + e^- \rightarrow HCOOH^*]$ (R3b*) no és isoenergètic, sinó endergònic per 0.73 eV (Figura-IS 6.3).

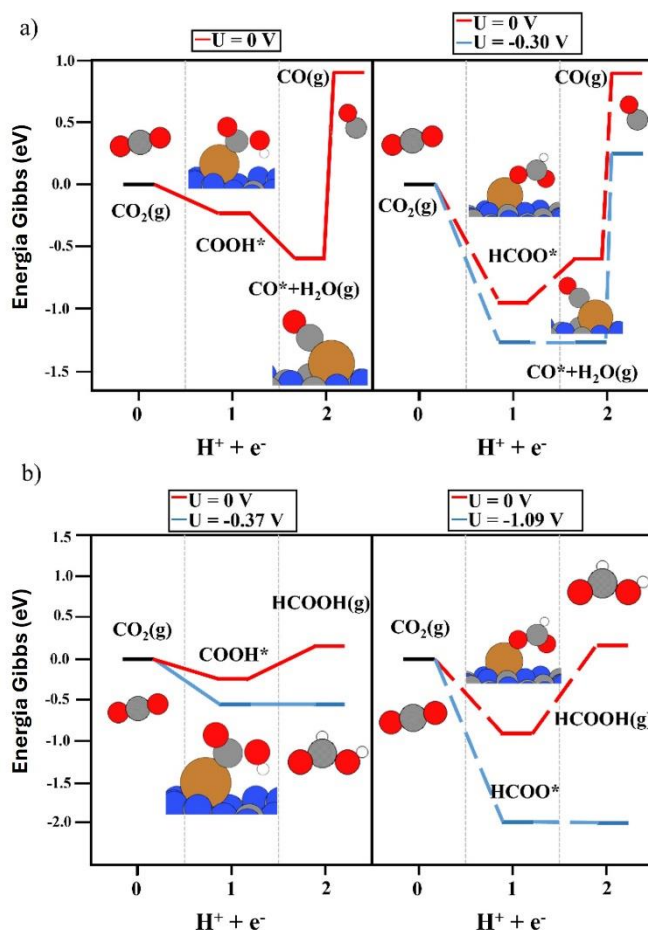


Figura 6.3. El mecanisme de reacció del CO₂RR sobre Cu₁@g-C₃N₄ a 0 V (vermell) i el potencial limitant necessari per superar les barreres termodinàmiques (blau), mostrant (a) la formació de CO i (b) la producció de HCOOH. Els panells esquerre i dret il·lustren els diagrames d'energia considerant la formació de COOH (línies contínues) i HCOO (línies discontinúes) com a intermediaris, respectivament.

Per poder afirmar si aquest catalitzador és prometedori o no per a la reducció de CO₂, resulta obligatori avaluar la competència entre els processos HER i CO₂RR. Per a fer la comparativa, es va obtenir el perfil energètic per a la formació d'H₂, tal com es mostra a la

Figura 6.4. Es pot observar que es requereix un sobrepotencial de -0.29 V per produir H₂. Els nostres càlculs prediuen una energia d'adsorció lleugerament repulsiva del H* a l'àtom de Cu, el que afavoreix que el centre actiu del catalitzador (l'àtom de Cu) pugui adsorbir COOH, HCOO i CO. Tot i que la producció de CO és energèticament afavorida, la forta interacció Cu-CO* impedeix la seva desorció i obre altres camins de reacció. El sobrepotencial necessari per a la formació d'HCOOH*, és lleugerament més alt al necessari per a la formació de la reacció d'evolució d'hidrogen. En altres paraules, aquesta reacció està més afavorida que la reducció de CO₂. Pot sonar contra intuïtiu afirmar que una reacció electrocatalítica i exergònica sigui menys favorable que una reacció endergònica, però la forta interacció del producte principal (CO) amb el centre actiu (Cu) fa que la reacció evolucioni per altres camins menys favorables. Els nostres resultats DFT coincideixen amb estudis experimentals, on només es van trobar H₂ i HCOOH* com a productes.¹⁴

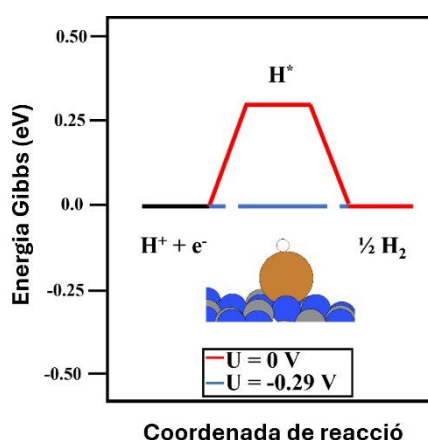


Figura 6.4. El mecanisme de reacció de HER a la monocapa Cu₁@g-C₃N₄ a 0 V (vermell) i el sobrepotencial necessari per superar les barreres termodinàmiques (blau).

En resum, les nostres simulacions mostren que Cu₁@g-C₃N₄ catalitza la primera transferència de protons i electrons sense la necessitat d'aplicar un sobrepotencial, afavorint la formació d'ambdós intermediaris de reacció, COOH* i HCOO*, amb aquest últim mostrant la major energia d'adsorció amb l'àtom de Cu. Aquest fet implica un gran sobrepotencial per a la conversió d'aquest intermediari cap a CO* o HCOOH*. No obstant això, la producció d'aquests últims a partir de l'intermediari COOH* és afavorida. Tot i això, els càlculs suggereixen que l'obtenció de CO com a producte principal no es possible degut a la forta interacció d'aquest amb l'àtom de Cu, la qual cosa dificulta la seva desorció. Per tant, només aquest procés limita la reacció, afavorint únicament la producció de l'HCOOH* o l'H₂ (HER).

L'ús d'àtoms de Ag també va ser avaluat. En aquest cas, es important mencionar que no es disposen de dades experimentals, però tenint en compte les excel·lents prediccions del nostre model utilitzant Cu₁, vam entendre que els nostres càlculs poden ser una eina predictiva per discernir entre metalls individuals suportats prometedors i no prometedors. El sistema Ag₁@g-C₃N₄ va presentar una activitat diferent de la del Cu₁. Pel que fa a la primera transferència de protons i electrons, la formació de HCOO* està energèticament afavorida, com es va trobar per a l'àtom de Cu suportat, mentre que es requereix un sobrepotencial per generar COOH (*Figura 6.5 a*). Per tant, la discussió se centra en el segon pas de transferència de protons començant des de l'intermediari HCOO* (*Figura 6.5 a-b*,

drete). La producció de CO a partir de HCOO* és endergònica i, en conseqüència, es necessita un sobrepotencial de -0.55 V per superar la barrera termodinàmica. Tot i que l'energia de desorció de CO és al voltant d'1 eV inferior a l'energia predita utilitzant un àtom de Cu₁ suportat, es considera elevada (0.56 eV). La producció d'àcid fòrmic, com s'il·lustra a la *Figura 6.5 b*, és la via de reacció més afavorida ja que només requereix un potencial de -0.37 V, sent el segon pas de transferència de protons i electrons el limitant. Pel que fa a la possible competència d'HER, en aquest cas, l'energia adsorció de l'àtom hidrogen (H*) sobre Ag és inestable i repulsiva, per 0.72 eV. En altres paraules, el sobrepotencial necessari per generar H₂ és superior al necessari per a la conversió de CO₂ a HCOOH*. Com a conclusió, el sistema Ag₁@g-C₃N₄ promou la producció d'HCOOH*, amb un sobrepotencial lleugerament inferior al de la formació de CO. A més, quan es va incloure l'energia d'adsorció d'HCOOH* en el model CHE, es va poder observar que la reacció [$HCOO^* + H^+ + e^- \rightarrow HCOOH^*$] (**R3b***) només requeria -0.17 V, mentre que l'energia de desorció del HCOOH* era de 0.19 eV, que és inferior a l'energia de desorció de la molècula de CO sobre l'àtom individual de Ag₁ (*Figura-1S 6.4*).

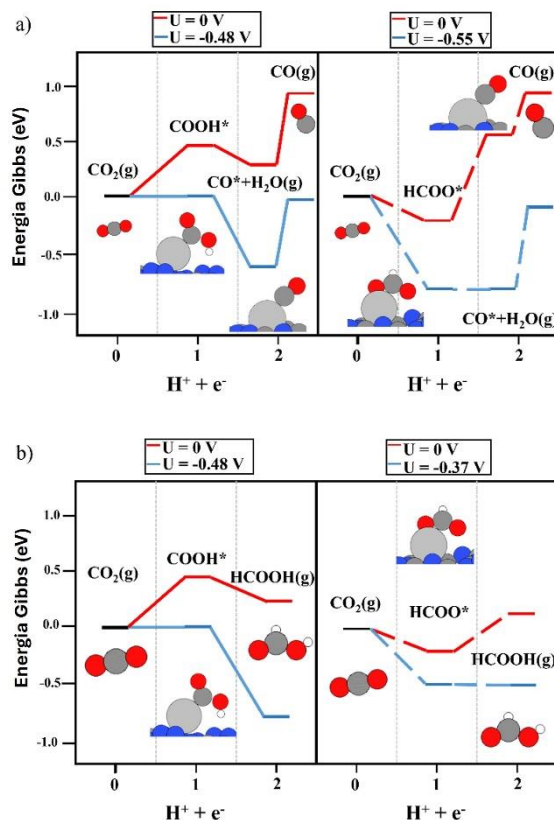


Figura 6.5. El mecanisme de reacció del CO₂RR sobre Ag₁@g-C₃N₄ a 0 V (vermell) i el potencial limitant necessari per superar les barreres termodinàmiques (blau), mostrant (a) la formació de CO i (b) la producció de HCOOH. Els panells esquerre i dret il·lustren els diagrames d'energia considerant la formació de COOH (línies contínues) i HCOO (línies discontinües) com a intermediaris, respectivament.

Finalment, es va estudiar el sistema d'Au₁@g-C₃N₄, que ha estat sintetitzat,^{47,48} però encara no es disposen de dades experimentals per a la CO₂RR. Per al sistema d'Au₁ cal destacar en primer lloc l'alta energia d'adsorció dels àtoms d'H* sobre l'àtom d'Au₁. Això pot implicar que el lloc catalític actiu, l'Au₁, estigui cobert per àtoms d'hidrogen en condicions de reacció, fet que pot enverinar el lloc de l'àtom individual d'Au₁. No obstant, això no significa que l'Au afavoreixi l'HER ja que l'energia d'unió és massa alta per afavorir la producció

d'H₂.¹⁴ Centrant-nos en els resultats de CO₂RR (Figura 6.6), la primera transferència de protons i electrons és exergònica, essent lleugerament més favorable la formació de COOH* (-1.00 eV) que la formació d'HCOO* (-0.88 eV). Aquest fet contrasta amb els sistemes de Cu i Ag, on sempre la formació de HCOO* ha estat més afavorida, tot i que el mode d'adsorció és el mateix. Això, a priori, és un avantatge respecte als electrocatalitzadors de Cu i Ag, ja que en ambdós casos anteriors els càlculs suggereixen que el HCOO* actua com a espectador o fins i tot pot enverinar el centre actiu del catalitzador. Per a la segona transferència de protons i electrons, es prediu un sobrepotencial inferior per produir CO* (Figura 6.6 a) en lloc d'HCOOH* (Figura 6.6 b). No obstant, com s'ha observat per Cu₁@g-C₃N₄, la desorció de CO* no és factible a causa de la forta interacció amb l'àtom d'Au₁ (1.50 eV). Vam calcular el mecanisme de reacció considerant l'adsorció d'HCOOH* en el model CHE (Figura-IS 6.5). Els resultats van mostrar que es requereix un gran sobrepotencial per dur a terme la segona transferència de protons i electrons [$COOH^* \text{ o } HCOO^* + H^+ + e^- \rightarrow HCOOH^*$] (**R3b***). En el cas del sistema Cu₁@g-C₃N₄, aquest procés era isoenergètic, i la principal deficiència era l'energia de desorció d'HCOOH*. Per altra banda, quan s'utilitza Au en lloc de Cu, aquest procés no és factible. L'adsorció d'HCOOH* és menys afavorida sobre Au.

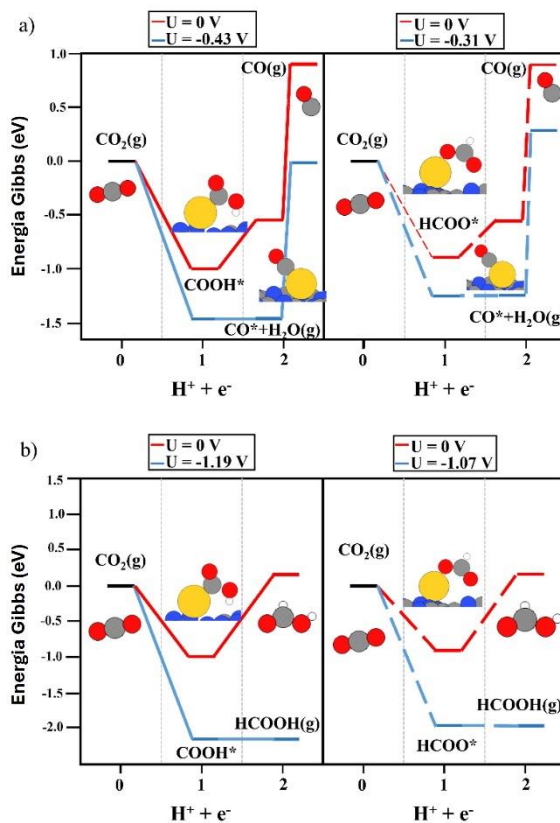


Figura 6.6. El mecanisme de reacció del CO₂RR sobre Au₁@g-C₃N₄ a 0 V (vermell) i el potencial limitant necessari per superar les barreres termodinàmiques (blau), mostrant (a) la formació de CO i (b) la producció de HCOOH. Els panells esquerre i dret il·lustren els diagrames d'energia considerant la formació de COOH (línies contínues) i HCOO (línies discontinúes) com a intermediaris, respectivament.

En resum, els àtoms metàl·lics individuals de Cu i Au ancorats a g-C₃N₄ catalitzen la primera transferència d'electrons i protons per generar COOH* i HCOO* (**R2a** i **R2b**) com a intermediaris sense un sobrepotencial, mentre que l'Ag només afavoreix la formació de HCOO* (**R2b**). El principal inconvenient d'aquests sistemes és l'alta energia d'unió del

metall amb l'intermediari HCOO* i CO*, cosa que implica la necessitat de grans sobrepotencials, i la forta interacció Au-H*. Per a la producció d'HCOOH* a partir d'intermediaris HCOO* i COOH*, els sistemes Ag₁@g-C₃N₄ i Cu₁@g-C₃N₄ només requereixen un potencial limitant de -0.37 V. Pel que fa a la generació de CO, el sistema Cu₁@g-C₃N₄ no requereix un sobrepotencial encara que la forta interacció de CO* amb Cu (també observada amb Au) dificulta la seva producció. Finalment, hem avaluat el paper del nitrur de carboni 2D en la CO₂RR. Es requereixen grans sobrepotencials per superar la barrera termodinàmica de la primera transferència de protons i electrons, mentre que és significatiu que la segona transferència sigui exergònica. Això obre la possibilitat que M₁@g-C₃N₄ funcioni com a catalitzadors bifuncionals, on els àtoms metàl·lics individuals són responsables de la primera transferència de protons i electrons per generar els intermediaris carboxil i format, i després de l'efecte d'adsorció de HCOO* i COOH* sobre la monocapa de g-C₃N₄, la producció d'HCOOH* i CO* esdevé factible. La forta interacció de CO* amb els àtoms metàl·lics individuals probablement obstaculitzarà la seva difusió a la superfície, promovent la reacció competitiva, és a dir, la generació d'H₂.

6.5. Mecanisme de reducció amb vuit transferències protó-electró

En aquesta secció s'ha volgut explorar la capacitat del sistema Au₁@g-C₃N₄ per a la CO₂RR sencera. Així doncs, s'ha calculat el mecanisme de reacció dels vuit processos de transferència electró-protó aplicant l'enfocament CHE. La *Figura 6.7* mostra el perfil energètic de Gibbs, tenint en compte la via d'energia més baixa, mentre que la *Figura 6.8* il·lustra les estructures optimitzades (**R**) de totes les espècies adsorbides en la reacció de CO₂RR sobre el sistema catalític Au₁@g-C₃N₄ i les seves energies de Gibbs relatives respecte al CO₂ i la superfície g-C₃N₄ en fase gas. Si entrem en detall sobre cada transferència de protó-electró, la primera transferència es veu afavorida energèticament, independentment de l'espècie formada, pel COOH (**R2a**) i amb una energia lleugerament inferior pel HCOO (**R2b**) en 0.33 eV. La segona transferència protó-electró té dues vies competitives que impliquen l'expulsió d'una molècula d'aigua i la formació de CO adsorbit a la part superior de l'àtom únic d'Au o la generació d'àcid fòrmic (HCOOH). Així les nostres simulacions prediuen que la formació de CO adsorbit es veu afavorida per 0.83 eV, descartant clarament la formació de HCOOH. Tanmateix, les nostres prediccions mostren que el CO no es detectaria com a producte ja que la seva energia de desorció és molt gran (1.58 eV). Per tant, el sistema Au₁@g-C₃N₄ es pot classificar en el grup de catalitzadors que podem obtenir espècies més enllà del CO. La tercera transferència protó-electró, que implica la hidrogenació de CO (**R3a**), és el pas més exigent de la reacció ja que té la barrera termodinàmica més gran. Aquesta barrera prevista, a 0 V, ens dona el valor del potencial límit, sobre -0.69 eV. És important esmentar que el CO* s'hidrogena cap a espècies HCO* (**R4b**) perquè la formació de COH* és 2.00 eV més gran en energia (**R4a**). Així doncs el mecanisme procedeix amb la hidrogenació de l'HCO* a HCOH* (**R5b**) a través la quarta transferència protó-electró. La barrera d'energia termodinàmica per a aquest pas és només de 0.08 eV, mentre que la formació de l'espècie CH₂O (**R5c**) té un cost energètic d'1.15 eV. La possible formació i desorció d'una molècula d'aigua (**R5a**) no és competitiva ja que implica una barrera energètica superior a 3.5 eV. Per a la cinquena transferència protó-electró, la hidrogenació de HCOH (**R5b**) a CH₂OH (**R6b**) és la ruta més favorable energèticament. Pel que fa a la formació de molècules d'aigua (**R6a**), aquest pas és endergònic per més de 2 eV. La sisena transferència protó-electró preveu l'expulsió d'una molècula d'aigua i la formació de CH₂* (**R7a**) com el pas d'energia més baix amb una barrera

energètica de 0.65 eV. Seguint la ruta d'energia més baixa, el següent pas previ al CH₄ i que és exergònic, implica la hidrogenació de CH₂* (**R7a**) a CH₃* (**R8a**). L'últim pas de CH₃* (**R8a**) a CH₄ (**R9a***) és endergònic sobre 0.66 eV, un valor molt a prop del pas de limitació de velocitat. Així, segons les nostres simulacions, el metà és el producte principal de CO₂RR quan s'utilitza Au₁@g-C₃N₄ com a catalitzador i s'aplica un potencial limitat de -0.69 V que correspon a la hidrogenació de CO a HCO. Es preveu que la formació de CO sigui exergònica, és a dir, sense el requisit d'un potencial, tot i que la seva forta unió amb l'àtom Au és perjudicial per a la seva desorció. És important esmentar que la producció de CH₄ és possible després de vuit transferències electró-protó. El mateix producte es pot generar després de sis transferències electró-protó a partir d'espècies CH₂OH, tot i que els nostres resultats mostren que la formació d'una molècula d'aigua i la seva corresponent desorció és un procés molt més afavorit (en 1.00 eV).

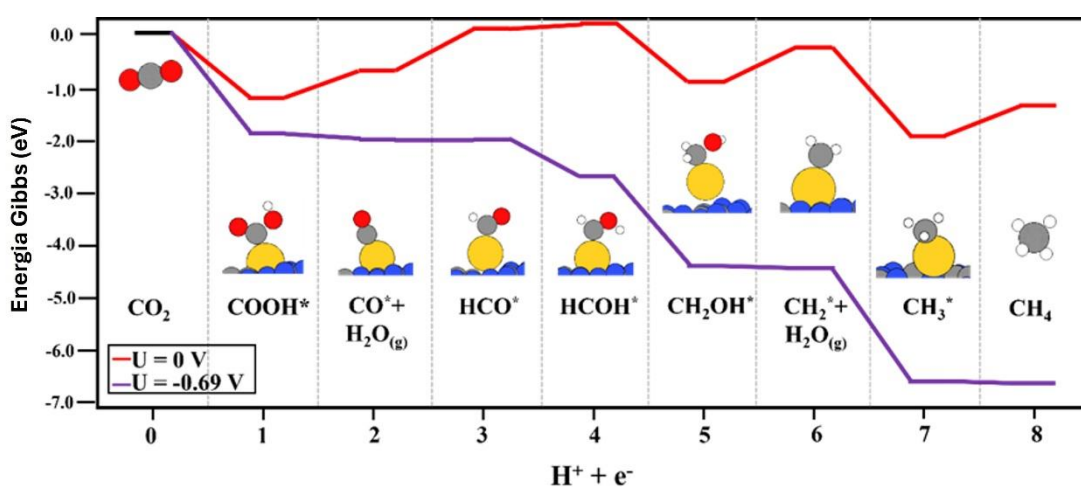


Figura 6.7. El perfil energètic més baix de CO₂RR calculat mitjançant simulacions periòdiques de DFT utilitzant Au₁@g-C₃N₄ a 0 V i un potencial limitant de -0,69 V corresponent a la barrera energètica de la hidrogenació de CO a HCO.

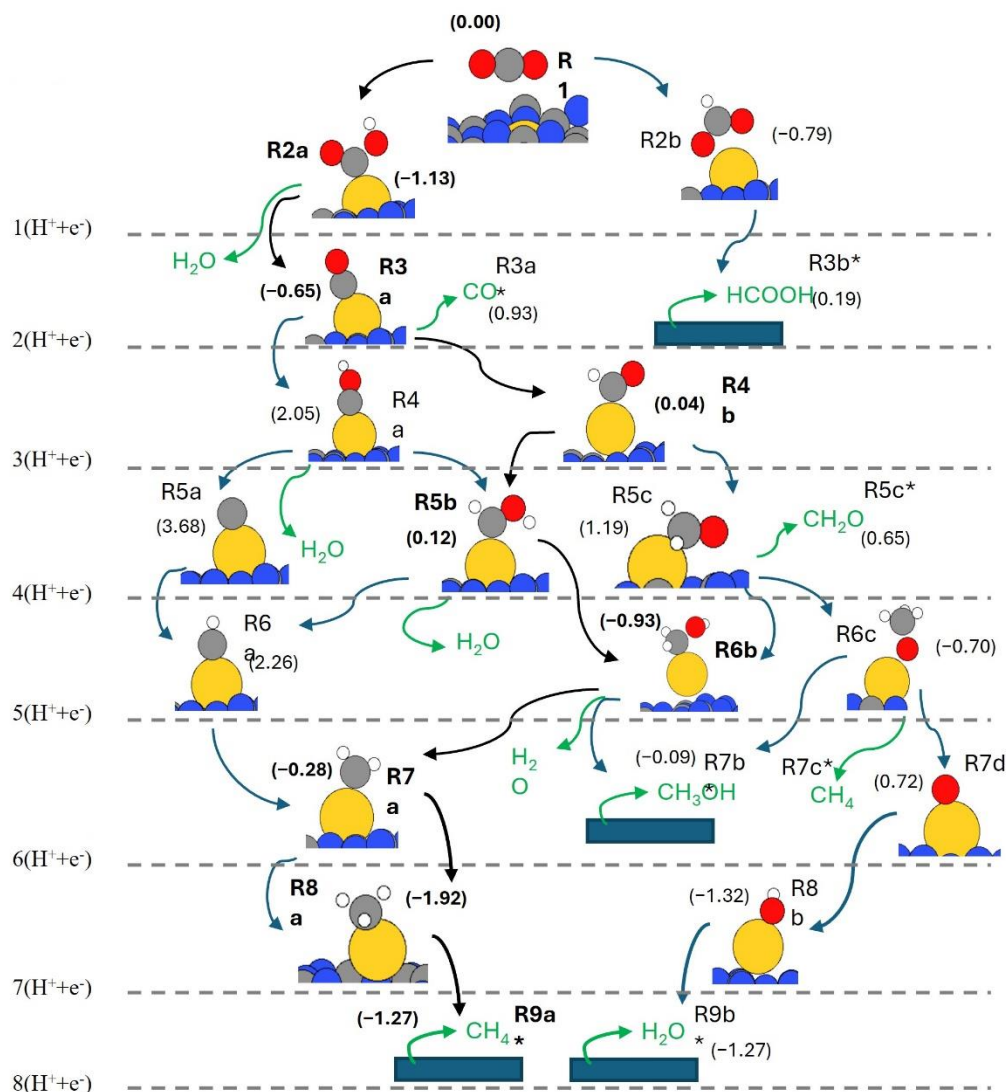


Figura 6.8. Esquema complet de reacció de CO₂RR utilitzant Au₁@g-C₃N₄ a 0V. Els valors d'energia de Gibbs entre parèntesis (eV) corresponen a les energies de reacció relatives respecte al CO_{2(g)} i la superfície Au₁@g-C₃N₄. Les energies i fletxes en negreta marquen el camí d'energia més baix.

Si analitzem la possible producció de metanol (*Figura 6.9 a*) es preveu un potencial límit de -0.84 V. La hidrogenació del fragment CH₂OH (**R6b**) a metanol (**R7b**) és possible quan s'augmenta el potencial limitant, convertint-lo en el pas limitant de velocitat de la reacció. Aquest procés és competitiu comparat amb alliberar d'una molècula d'aigua. Tanmateix, el procés seria factible si es forma CH₃O (**R6c**) durant la cinquena transferència de protó-electró. Aquesta part és només 0.25 eV més gran en energia que CH₂OH i la seva generació pot promoure la producció de metanol amb un potencial límit de -0.69 V, el mateix valor necessari per hidrogenar CO a HCO* (**Fig. 9b**). Tanmateix, el precursor d'ambdós fragments és HCOH (**R5b**), que és clarament el producte de menor energia del quart procés d'hidrogenació. Així, la formació de CH₃O no és només un procés d'hidrogenació senzill, sinó que implica la ruptura de l'enllaç O-H i la posterior migració del protó a l'àtom de carboni. A més, augmentar el potencial limitant encara afavorirà l'expulsió de la molècula d'aigua i la formació d'espècies CH₂* unides a un àtom únic d'Au (**R7a**). Per aquests motius, la generació de metanol utilitzant Au₁@g-C₃N₄ com a electrocatalitzador és difícil, fins i tot

si augmenta el potencial limitant. Pel que fa a la formació de CH₂O (g) (**R5c***), aquest procés és endergònic i 0.55 eV superior a la formació de HCOH (**R5b**). En aquest cas, la principal dificultat és la generació de l'espècie CH₂O* adsorbida que implica un cost energètic superior a 1 eV, malgrat que la seva desorció s'afavoreix en energia. Per tant, s'exclou la generació de formaldehid. Finalment, és important comparar aquests resultats amb la reacció competitiva, l'evolució dels protons a H₂. En aquest cas, l'energia d'unió de l'àtom H a l'àtom Au és -0.92 eV.¹⁹ Per tant, es requereix un sobrepotencial molt gran per a la producció d'H₂, que afavoreix el CO₂RR en Au₁@g-C₃N₄. No obstant això, la gran interacció H-Au pot enverinar el lloc actiu catalític, tot i que l'energia d'unió de les fraccions COOH/HCOO, els productes de la primera transferència electró-protó i el CO tenen energies d'unió més altes que l'H*. A més, l'Au no és el lloc preferit per a l'adsorció d'H*, ja que la interacció amb àtoms de carboni monocapa és més alta. Així, la monocapa estaria coberta per protons abans d'unir-se a un àtom únic d'Au.

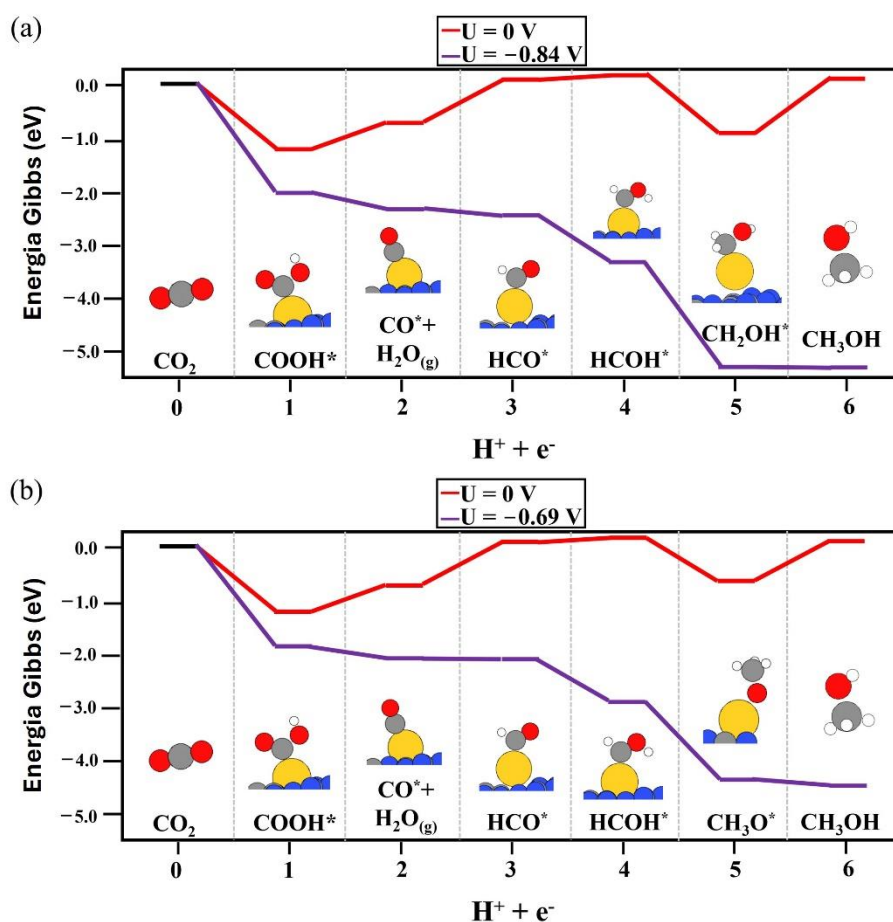


Figura 6.9. Esquema de reacció del metanol com a producte del CO₂RR utilitzant Au₁@g-C₃N₄ (a) tenint en compte l'intermediari CH₂OH i (b) tenint en compte l'intermediari CH₃O.

6.6. Reacció HER i vies de reducció del CO₂ amb altres metalls de transició

Fins ara, una de les principals conclusions d'aquest capítol és que la reacció d'evolució d'hidrogen és essencial i molt important per a la reducció electrocatalítica del CO₂. No importa com d'actiu sigui un catalitzador per a la CO₂RR si aquest mateix catalitzador és actiu per l'evolució d'hidrogen. Des d'un punt de vista computacional, l'estudi del

mecanisme de reacció de la CO₂RR implica vuit processos de transferència de protó-electró i el càlcul d'entre 18 i 20 intermediaris de reacció, mentre que només un càlcul és necessari per determinar el sobrepotencial per l'evolució d'hidrogen. Això planteja una qüestió fonamental: té sentit explorar exhaustivament un conjunt de candidats electrocatalítics per a la CO₂RR sense avaluar el seu rendiment envers l'HER?

Per aquest motiu, es va continuar la recerca d'àtoms individuals actius suportats en g-C₃N₄ per a la reducció de CO₂ però fent un primer anàlisi de l'evolució d'hidrogen (HER). El primer pas va ser calcular l'energia de la superfície incloent els àtoms metàl·lics ancorats de la primera sèrie de metalls de transició. Hem examinat tant l'estructura plana com la superfície corrugada. Per a la superfície plana, utilitzem un model pla, mentre que per a la superfície corrugada, ens basem en el model prèviament calculat amb els àtoms metàl·lics individuals de Cu, Ag i Au. La Taula 6.2 recull les energies lliures relatives (ΔG_{rel}) entre les superfícies plana i corrugada, calculades mitjançant l'Equació 2. Tal com s'observa, els valors de l'energia relativa de Gibbs són negatius, fet que indica, com s'esperava, que la superfície corrugada és més estable. En consonància amb el nostre estudi amb Cu, Ag i Au, la superfície corrugada és efectivament més estable per a tots els àtoms metàl·lics. Per tant, a partir d'aquest punt, tots els resultats que es discuteixen es basen en la superfície corrugada, utilitzant la seva energia com a referència. Les energies d'unió dels àtoms individuals es recullen també a la Taula 6.2. Cal destacar que, en general, com menys electrons *d* té el metall, més atractiva és l'energia d'unió metall-suport, encara que això està relacionat amb la deformació de la superfície necessària per ancorar el metall individual.

Taula 6.2. Energies relatives de Gibbs (eV) entre configuracions M₁/C₃N₄ ondulades i planes (ΔG_{rel}) i energia d'adsorció (ΔG_{ads}) de l'àtom de metall únic ancorat a la monocapa de g-C₃N₄ corrugada.

Metall	ΔG_{rel}	ΔG_{ads} M àtom
Sc	-1.24	-6.74
Ti	-1.06	-6.40
V	-1.07	-5.01
Cr	-1.35	-7.08
Mn	-1.33	-3.56
Fe	-1.29	-3.52
Co	-1.44	-3.43
Ni	-1.44	-3.68
Cu	-1.56	-1.17
Zn	-1.25	-0.04

Després del modelatge de la superfície, s'ha avaluat la reacció HER. Per identificar els candidats metàl·lics més prometedors sobre g-C₃N₄, hem calculat l'energia d'unió de Gibbs de l'H* a sobre dels àtoms metàl·lics tal com es mostra a la Figura 6.10. Identifiquem dos tipus d'interaccions diferents, cadascun associat a una activitat catalítica diferent pel que fa a l'HER. A diferència de la tendència observada en l'adsorció de metalls sobre la superfície, aquests càlculs no revelen cap tendència clara vinculada al nombre d'electrons *d* dels àtoms metàl·lics.

El primer grup inclou àtoms amb energies d'adsorció altament negatives, indicant una interacció molt forta amb l'àtom d'H*. El Zn té una energia d'adsorció de -1.11 eV, mostrant

la interacció més forta d'aquest grup. Segons els nostres càlculs, el protó es lligaria fortament al metall, ocupant efectivament el lloc actiu del catalitzador i impedit la generació d'hidrogen. Aquesta interacció suggereix un impacte negatiu per a la CO₂RR, ja que els protons inhibeixen l'accés als llocs actius metàl·lics necessaris per a l'activació de CO₂ i altres intermediaris de reacció. Ti, Sc i V també mostren energies d'adsorció fortes, encara que menys extremes que el Zn, que també podrien bloquejar els llocs actius i competir amb l'adsorció de CO₂. Aquests valors suggereixen que la formació d'hidrogen és poc probable; no obstant, serien necessàries proves experimentals per confirmar si es produeix hidrogen i/o si l'àtom metàl·lic individual queda cobert per protons, enverinant el lloc actiu del catalitzador.

El segon grup inclou metalls de transició com Cr, Co, Mn i Fe, que tenen energies d'adsorció positives, indicant repulsió entre el protó i el metall. Aquests valors, que oscil·len entre 0.24 i 0.35 eV, són similars als del Cu, on la formació d'H₂ ha estat observada experimentalment i computacionalment en aquesta tesi doctoral.^{31,55} Aquests metalls probablement competirien amb l'HER i només serien eficients amb sobrepotencials molt baixos per a la CO₂RR. Per tant, tenint en compte l'experiència prèvia amb la reactivitat del Cu₁, considerem que aquests sistemes no seran selectius cap a la CO₂RR. El Ni emergeix com el candidat més prometedori entre els provats. Mostra una energia de repulsió protó-metall de 0.43 eV, indicant que es requeriria un potencial més alt per a l'HER en comparació amb el Cu.

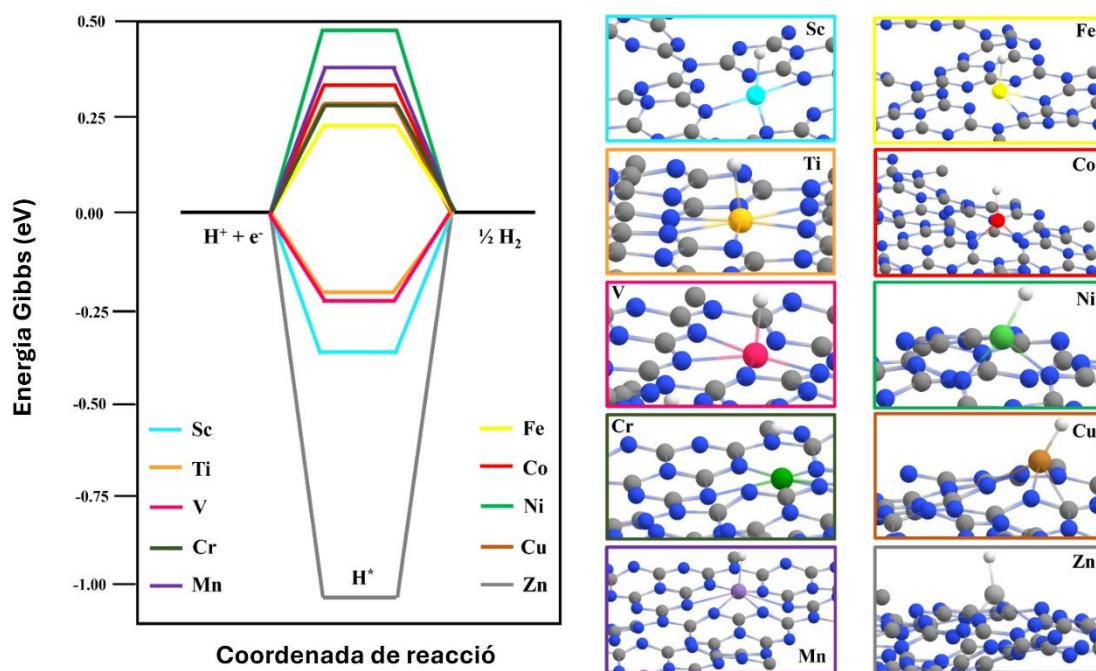


Figura 6.10. Via de reacció d'HER a les superfícies M₁@C₃N₄ (M = Sc, Fe, Ti, Co, V, Ni, V, Cr, Cu, Mn, Zn), inclosos els esbossos de l'àtom H adsorbit a la part superior de l'àtom de metall únic.

Tenint en compte els resultats obtinguts per a l'HER, cap dels elements de la primera fila de metalls de transició presenta un sobrepotencial significativament més alt que el Cu, que serveix com a clara referència degut a l'excel·lent acord entre els resultats DFT previstos i les dades experimentals. No obstant això, hem avaluat els metalls que presenten una energia d'enllaç H-M₁ lleugerament més repulsiva en comparació amb el Cu (Ni, Mn i Co),

ja que mostren sobrepotencials lleugerament més alts, amb el Ni emergint com el candidat més prometedori per a una major selectivitat cap al CO, metà i MeOH.

La *Taula 6.3* recull totes les energies de Gibbs de totes les reaccions (**R**) avaluades en aquesta última part del capítol. Per a cada transferència protó-electró, seleccionem l'intermediari d'energia més baixa, que serveix com a reactiu per al pas de transferència protó-electró següent. És a dir, s'han avaluat totes les reaccions i s'ha seguit el camí més baix en energia.

Centrant-nos en el candidat més prometedori, Ni₁@C₃N₄, el primer pas d'hidrogenació del CO₂ revela dues tendències oposades segons l'intermediari format. La formació d'espècies de formiat (HCOO*) és exergònica (**R1b**), mentre que la generació de carboxilat (COOH*) requereix 0.29 V en relació amb el potencial H⁺/H₂ (**R1a**). Aquests resultats indiquen clarament que Ni₁@C₃N₄ afavoreix la via HCOO*. Seguint aquest camí de reacció, la segona transferència protó-electró pot conduir a l'àcid fòrmic (HCOOH) o al monòxid de carboni (CO). La primera és endergònica amb 0.76 eV (**R2b**), requerint així un gran sobrepotencial. Alternativament, mitjançant l'intermediari COOH*, la formació d'HCOOH és afavorida amb -0.11 eV (**R2a**). Tanmateix, l'alta energia associada a la formació de l'intermediari COOH* i la via endergònica a partir de HCOO* fan que la ruta cap a HCOOH sigui poc probable. Per contra, la formació de CO acompanyada de l'alliberament d'una molècula d'aigua presenta una energia de Gibbs de -0.25 eV (**R2d**). Per tant, la hidrogenació de CO₂ cap a CO a través de l'intermediari HCOO* es produeix sense requerir un sobrepotencial i és energèticament afavorida. No obstant això, com s'ha observat per a Cu₁@C₃N₄,⁵⁵ la desorció d'aquesta molècula de CO és energèticament elevada (1.75 eV, **R2e**), la qual cosa indica una forta interacció Ni₁-CO. Aquest valor elevat podria suggerir l'enverinament del lloc actiu si el CO roman unit a l'àtom de Ni.

Tanmateix, la tercera transferència protó-electró prediu que la hidrogenació del CO cap a HCO requereix només 0.32 eV. Aquest valor és notablement inferior a la hidrogenació de CO sobre Au₁@C₃N₄⁶⁸ i representa una reducció significativa, considerant la dificultat d'hidrogenar la molècula de CO.^{69,70} La via d'hidrogenació que condueix a l'intermediari alcohol (COH*, **R3a**) també es va avaluar, tot i que el procés és endergònic, descartant a priori la ruta alcohòlica. Per tant, només **R4b**, **R4d** i **R4e** romanen com a rutes viables per als passos posteriors de transferència protó-electró. La via que implica la formació i desorció d'una molècula d'aigua amb la posterior adsorció d'un àtom de C* sobre Ni es descarta per la seva naturalesa altament endergònica. En canvi, es prefereix la segona hidrogenació de l'àtom de carboni en l'intermediari HCO* per sobre de la hidrogenació de l'àtom d'oxigen per formar espècies de grups alcohol (1.06 vs. 1.50 eV). No obstant això, ambdós passos de reacció són endergònics, cosa que indica que caldria un sobrepotencial significatiu per superar la barrera termodinàmica. Analitzant els passos finals de reacció, es pot veure que la hidrogenació de l'intermediari HCO és el pas limitant de la reacció. A continuació, la hidrogenació de CH₂O* cap a CH₃O* durant la cinquena transferència protó-electró és exergònica (**R5f**), mentre que la posterior hidrogenació cap a MeOH (**R6e**) és isoenergètica. En canvi, la via de formació de metà requereix 0.48 eV per produir-se durant la sisena transferència protó-electró, fent que la producció de MeOH sigui energèticament afavorida.

La ruta global de la reacció electrocatalítica s'il·lustra a la *Figura 6.11 a*. És important tenir en compte que aquesta anàlisi assumeix que la reacció es produeix a través de l'intermediari d'energia més baixa després de cada transferència protó-electró, cosa que

no necessàriament representa la via més favorable. Per exemple, la formació de CH₂O* pot no produir-se a causa de la seva gran barrera energètica (1.06 eV). En canvi, pot ocórrer una doble protonació d'HCO* a CH₃O* [$\text{HCO}^* + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^*$] (combinant **R4e** i **R5f** en un sol pas), que només requereix 0.41 eV (vegeu *Figura 6.11 b*). Aquesta ruta alternativa reduiria el pas limitant en 0.65 eV, sent lleugerament inferior al sobrepotencial requerit per produir l'HER. A més, el procés isoenergètic de CH₃O* a MeOH (**R6e**) no és el més baix en energia. La doble protonació de CH₃O* a CH₄ i OH* [$\text{CH}_3\text{O}^* + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{OH}^*$] té una energia de reacció de Gibbs de -1.12 eV, com es mostra a la *Figura 6.11 b*. Per tant, evitar la formació de l'intermediari CH₂O* és essencial perquè Ni₁@C₃N₄ sigui un candidat prometedori per a la reducció electrocatalítica de CO₂ cap a MeOH/CH₄.

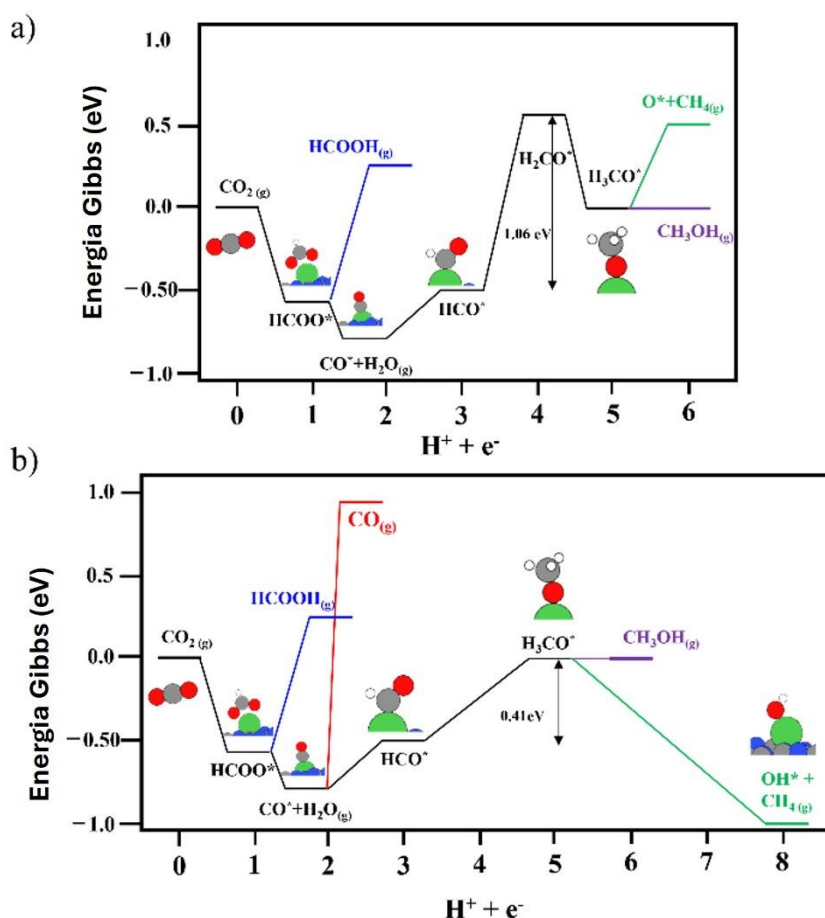


Figura 6.11. Via de reacció de CO₂RR sobre Ni₁@C₃N₄ per a la generació de CO, HCOOH, MeOH i CH₄. (a) la via d'energia més baixa tenint en compte una transferència electró-protó i (b) la via d'energia més baixa si es poden produir passos protó-electró simultàniament.

El sistema Mn₁@C₃N₄ exhibeix un comportament similar a Ni₁@C₃N₄ durant el primer pas de transferència protó-electró, identificant HCOO* com l'intermediari més favorable (vegeu *Taula 6.3*). L'energia d'unió d'HCOO* és 0.36 eV més forta en Mn₁@C₃N₄ en comparació amb Ni₁@C₃N₄, mentre que la formació de COOH* és isoenergètica. Tanmateix, la segona transferència protó-electró és endergònica tant per a la producció d'HCOOH (**R2b**, 1.13 eV) com per a la de CO (**R2d**, 1.12 eV). En conseqüència, HCOO* actua com una espècie espectadora o fins i tot enverina el lloc actiu metàl·lic. Aquests resultats suggereixen una nova ruta seguint l'intermediari COOH*, que pot formar-se sense requerir un sobrepotencial, tot i que no és l'intermediari més afavorit. La segona

transferència protó-electró des de COOH* per produir HCOOH i CO procedeix amb una barrera inferior a 0.16 eV (**R2a** i **R2c**). Aquesta via dual ofereix dues possibilitats: la formació directa d'HCOOH com a producte de reacció o la ruta d'hidrogenació a través de CO. De nou, la forta interacció Mn-CO impedeix la desorció de CO, ja que la hidrogenació cap a HCO* implica una barrera inferior (0.39 eV). No obstant això, aquest sobrepotencial supera el requerit per produir H₂, suggerint una baixa selectivitat de reacció. Com a resultat, la producció d'HCOOH és l'única alternativa viable per minimitzar grans sobrepotencials i suprimir l'HER, tal com s'il·lustra a la *Figura 6.12 a*. Si la reacció segueix la via dels grups aldehyd [$HCO^* \rightarrow CH_2O^* \rightarrow CH_3O^*$], el quart pas de transferència protó-electró només requereix 0.11 eV, però la formació de CH₃O* és exergònica (*Figura 6.12 a*). Tanmateix, la producció posterior de MeOH o CH₄ són endergòniques, amb barreres energètiques superiors a 0.80 eV (**R6e** i **R6f**). Això suggereix que la seva producció necessitaria grans sobrepotencials i exhibiria una baixa selectivitat. Per resumir, les simulacions DFT suggereixen que l'HCOOH és l'únic producte produït per Mn₁@C₃N₄ a potencials més baixos que l'HER, encara que és important tenir en compte que aquesta reacció només pot ocórrer a partir de l'intermediari COOH (**R2a**), que no és l'intermediari d'energia més baixa. Aquest sistema no és tan prometedor com el Ni i s'esperaria una baixa selectivitat.

Finalment, la via de reacció per a Co₁@C₃N₄ també es va investigar (*Figura 6.12 b*), revelant una preferència similar per l'intermediari HCOO* observada en els sistemes Ni₁ i Mn₁. Tanmateix, a diferència d'aquests sistemes, la generació d'espècies COOH* en Co₁@C₃N₄ és exergònica. Els càlculs d'energia de Gibbs per a la segona transferència protó-electró demostren una clara preferència per la ruta cap a CO, ja que la producció d'HCOOH és energèticament exigent, requerint 0.41 i 1.27 eV quan es comença amb COOH* i HCOO*, respectivament (**R2a** i **R2b**, vegeu *Taula 6.3*). No obstant això, el sistema Co₁@C₃N₄ s'enfronta a un desafiament important a causa de la forta energia d'unió del CO amb el lloc actiu de Co, que impedeix la desorció del CO (**R2e**). Per empitjorar les coses, la hidrogenació de la molècula de CO a aldehyd o alcohol implica altes energies de reacció (**R3a** i **R3b**, *Figura 6.12 b*), fent inviables aquestes vies i afavorint l'HER parasitària. Tot i això, la via de l'alcohol es manté com la més afavorida, amb la quarta i cinquena transferències protó-electró sent exergòniques (**R4e** i **R5f**). No obstant això, la producció de MeOH exigeix 0.67 eV (**R6e**), mentre que la formació de CH₄ només requereix 0.12 eV (**R6f**). Aquests resultats suggereixen que Co₁ té més preferència per a la producció de CH₄ que de MeOH. No obstant això, el gran potencial requerit per superar la primera hidrogenació de CO augmenta l'activitat de l'HER per sobre de la reducció del CO₂, presentant el Co com a un sistema molt poc prometedor per a la CO₂RR.

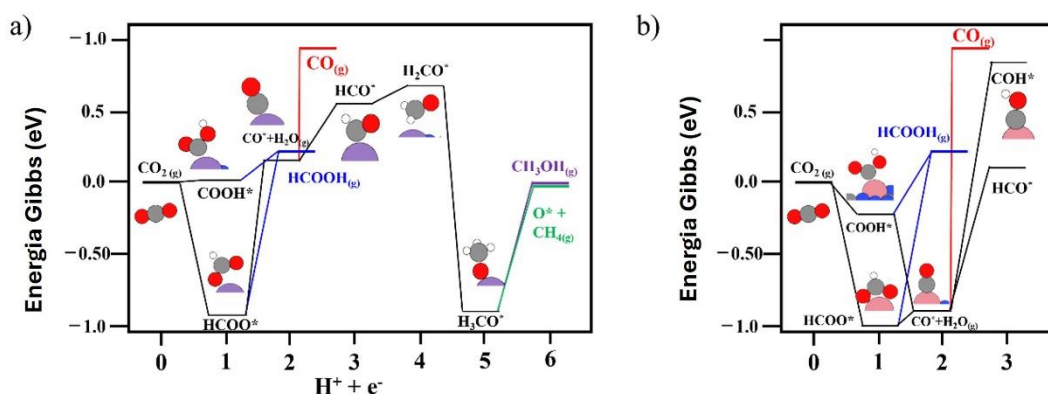


Figura 6.12. Via de reacció del CO₂RR sobre (a) Mn₁@C₃N₄ i (b) Co₁@C₃N₄.

Taula 6.3. Energies de reacció de Gibbs (eV) per a totes les reaccions i sistemes investigats en aquest treball.

H ⁺ +e ⁻		Reacció	Ni ₁ /C ₃ N ₄	Mn ₁ /C ₃ N ₄	Co ₁ /C ₃ N ₄
1	R1a	CO ₂ (g) + H ⁺ + e ⁻ → COOH*	0.29	0.02	-0.23
1	R1b	CO ₂ (g) + H ⁺ + e ⁻ → HCOO*	-0.58	-0.94	-1.08
2	R2a	COOH* + H ⁺ + e ⁻ → HCOOH (g)	-0.11	0.16	0.41
2	R2b	HCOO* + H ⁺ + e ⁻ → HCOOH (g)	0.76	1.13	1.27
2	R2c	COOH* + H ⁺ + e ⁻ → CO* + H ₂ O (g)	-1.11	0.15	-0.69
2	R2d	HCOO* + H ⁺ + e ⁻ → CO* + H ₂ O (g)	-0.25	1.12	0.16
2	R2e	CO* → CO (g) + *	1.75	0.76	1.85
3	R3a	CO* + H ⁺ + e ⁻ → COH*	2.19	0.75	1.75
3	R3b	CO* + H ⁺ + e ⁻ → HCO*	0.32	0.39	0.93
4	R4a	COH* + H ⁺ + e ⁻ → C* + H ₂ O (g)	2.32	0.77	1.61
4	R4b	HCO* + H ⁺ + e ⁻ → C* + H ₂ O (g)	4.19	1.89	2.42
4	R4c	COH* + H ⁺ + e ⁻ → HCOH*	-0.37	0.53	0.25
4	R4d	HCO* + H ⁺ + e ⁻ → HCOH*	1.50	1.65	1.07
4	R4e	HCO* + H ⁺ + e ⁻ → CH ₂ O*	1.06	0.11	-0.57
4	R4f	CH ₂ O* → CH ₂ O(g)	0.09	-0.03	1.20
5	R5a	C* + H ⁺ + e ⁻ → CH*	-1.50	-0.57	-1.04
5	R5b	HCOH* + H ⁺ + e ⁻ → CH* + H ₂ O (g)	1.20	-0.33	0.32
5	R5c	CH ₂ O* + H ⁺ + e ⁻ → CH* + H ₂ O (g)	1.64	1.21	1.95
5	R5d	HCOH* + H ⁺ + e ⁻ → CH ₂ OH*	-0.55	-2.04	-1.12
5	R5e	CH ₂ O* + H ⁺ + e ⁻ → CH ₂ OH*	-0.11	-0.50	0.51
5	R5f	CH ₂ O* + H ⁺ + e ⁻ → CH ₃ O*	-0.65	-1.59	-0.22
6	R6a	CH* + H ⁺ + e ⁻ → CH ₂ *	-0.88	-0.10	-1.00
6	R6b	CH ₂ OH* + H ⁺ + e ⁻ → CH ₂ * + H ₂ O (g)	0.87	1.61	0.43
6	R6c	CH ₃ O* + H ⁺ + e ⁻ → CH ₂ * + H ₂ O (g)	1.40	2.70	1.16
6	R6d	CH ₂ OH* + H ⁺ + e ⁻ → CH ₃ OH (g)	-0.54	-0.26	-0.05
6	R6e	CH ₃ O* + H ⁺ + e ⁻ → CH ₃ OH (g)	0.00	0.83	0.67
6	R6f	CH ₃ O* + H ⁺ + e ⁻ → CH ₄ (g) + O*	0.48	0.81	0.12
7	R7a	CH ₂ * + H ⁺ + e ⁻ → CH ₃ *	-1.46	-2.45	-1.12
7	R7b	O* + H ⁺ + e ⁻ → OH*	-1.70	-1.60	-1.09
8	R8a	CH ₃ * + H ⁺ + e ⁻ → CH ₄ (g)	-1.12	-0.60	-0.54
8	R8b	OH* + H ⁺ + e ⁻ → H ₂ O (g)	0.04	0.44	0.47

6.7. Conclusions

Aquest capítol presenta doncs una primera part on es mostren els resultats obtinguts en dues investigacions on s'utilitza el model CHE per explorar la idoneïtat dels àtoms individuals de Cu, Ag i Au suportats en nitrur de carboni 2D (g-C₃N₄) com a electrocatalitzadors per a la reducció electroquímica de CO₂ (CO₂RR). Les simulacions de DFT revelen que el g-C₃N₄ net és un bon electrocatalitzador per a la segona transferència de protons i electrons, generant CO i HCOOH, tot i que la conversió inicial de CO₂ a grups COOH i/o HCOO requereix un sobrepotencial molt alt. La deposició d'àtoms metàl·lics individuals canvia el pas limitant de la reacció: els àtoms individuals de Cu, Ag i Au poden realitzar la primera transferència de protons i electrons sense sobrepotencial, excepte en el cas de l'Ag per generar l'intermedi COOH. En el cas del sistema Cu₁@g-C₃N₄, es pot

produir CO sense sobrepotencial i HCOOH amb un potencial limitant baix de -0.37 V. Tanmateix, la formació de HCOO és preferida a causa de la seva forta interacció amb el Cu, la qual cosa dificulta la seva conversió posterior a CO i/o HCOOH. El sistema Ag₁@g-C₃N₄ promou la formació de l'intermediari HCOO, mentre que el sistema Au₁@g-C₃N₄ presenta una energia de desorció alta per al CO i uns sobrepotencials lleugerament més alts que els sistemes de Cu i Ag per produir HCOOH. L'Au també mostra una alta energia d'unió cap als àtoms d'H, la qual cosa pot bloquejar els llocs actius de la superfície. Les simulacions aplicant l'enfocament computacional de l'elèctrode d'hidrogen (CHE) mostren que la via d'energia més baixa per a la reducció de CO₂ a CH₄ en el sistema Au₁@g-C₃N₄ és: $CO_{2(g)} \rightarrow COOH^* \rightarrow CO^* \rightarrow HCO^* \rightarrow HCOH^* \rightarrow CH_2OH^* \rightarrow CH_2^* \rightarrow CH_3^* \rightarrow CH_{4(g)}$. El pas limitant és la hidrogenació de CO a HCO, amb un potencial limitador de -0.69 V, inferior al potencial requerit pel Cu. Es preveu la generació de CH₄ mitjançant vuit transferències protó-electró [$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$]. No és factible la formació de CH₄ amb sis protons, ja que es prefereix alliberar una segona molècula d'aigua. La generació d'aigua és lleugerament afavorida sobre la producció de metanol, la qual requereix un potencial limitant de -0.84 V.

La segona part mostra els resultats d'una tercera investigació on les nostres simulacions van revelar que metalls com Sc, Ti, V i Zn presenten fortes energies d'unió del protó, fet que pot dificultar la conversió de CO₂ a causa del bloqueig dels llocs actius. En canvi, Cr, Mn, Fe, Co i Ni van mostrar energies d'unió del protó moderades i positives. Considerant els resultats experimentals i teòrics obtinguts prèviament amb Cu₁@C₃N₄, que demostra la seva selectivitat per a l'HER a baixos sobrepotencials, només es van considerar els sistemes que mostren energies d'unió més repulsives (Ni, Mn i Co). Entre aquests, Ni₁@C₃N₄ és el sistema que presenta el sobrepotencial més alt entre els metalls estudiats, fet que el converteix en el candidat més prometedori per a la CO₂RR selectiva i la seva capacitat per produir CH₄ o MeOH mitjançant vies energèticament favorables. La via de l'alcohol (aldehid) és la més baixa en energia, sent el segon pas d'hidrogenació del CO* [$HCO^* + H^+ + e^- \rightarrow CH_2O^*$] el pas limitant amb 1.06 eV. No obstant això, aquesta energia pot reduir-se en més de 0.65 eV assumint la doble protonació de les espècies HCO* [$HCO^* + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CH_3O^*$]. A partir d'aquí, CH₃O* pot convertir-se en CH₄ o MeOH mitjançant reaccions exergòniques. Així, Ni₁@C₃N₄ emergeix com un catalitzador prometedori per a la CO₂RR a causa del seu lleugerament menor sobrepotencial respecte al valor calculat per a l'HER. Finalment, Mn₁@C₃N₄, que afavoreix la formació d'HCOOH a través de COOH*, i Co₁@C₃N₄ han mostrat un comportament similar, però amb limitacions en la producció de productes finals a causa de les elevades barreres energètiques o la selectivitat per a l'evolució de l'hidrogen (HER) limitant la seva aplicabilitat per a la CO₂RR. L'anàlisi comparativa entre CO₂RR i HER ha posat de manifest la importància d'entendre el comportament de l'HER per optimitzar la selecció dels catalitzadors. Els sistemes que presenten energies d'unió del protó moderades són més prometedors per a la CO₂RR, ja que eviten el bloqueig dels llocs actius i la competència amb HER.

En conjunt, aquests estudis ressalten la necessitat d'un equilibri entre sobrepotencials baixos, selectivitat alta i estabilitat dels catalitzadors. Els resultats obtinguts ofereixen una guia útil per al disseny futur d'electrocatalitzadors més actius i selectius, amb una millor comprensió de les interaccions entre els metalls i el suport, i de les energies d'unió dels intermediaris de reacció.

6.8. Referències

1. Zhou H., Chen Z., Vidal-López A., Díaz López E., Lam E., Tsoukalou A., Willinger E., Kuznetsov D. A., Mance D., Kierzkowska A., Donat F., Abdala P. M., Comas-Vives A., Copéret C., Fedorov A., Müller C. R., Engineering the Cu/Mo₂CTx (MXene) interface to drive CO₂ hydrogenation to methanol. *Nat. Catal.*, **4**, 860–871 (2021).
2. Al Maksoud W., Saidi A., Samantaray M. K., Abou-Hamad E., Poater A., Ould-Chikh S., Guo X., Guan E., Ma T., Gates B. C., Basset J.-M., Docking of tetra-methyl zirconium to the surface of silica: a well-defined pre-catalyst for conversion of CO₂ to cyclic carbonates. *Chem. Commun.*, **56**(24), 3528–3531 (2020).
3. D'Elia V., Dong H., Rossini A., Widdifield C., Vummaleti S. V. C., Minenkov Y., Poater A., Abou-Hamad E., Pelletier J. D. A., Cavallo L., Emsley L., Basset J.-M., Cooperative Effect of Monopodal Silica-Supported Niobium Complex Pairs Enhancing Catalytic Cyclic Carbonate Production. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(24), 7728–7739 (2015).
4. Beck A., Newton M. A., van de Water L. G. A., van Bokhoven J. A., The Enigma of Methanol Synthesis by Cu/ZnO/Al₂O₃-Based Catalysts. *Chem. Rev.*, **124**(8), 4543–4678 (2024).
5. Pacchioni G., From CO₂ to Methanol on Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalyst. What Do We Know about the Active Phase and the Reaction Mechanism? *ACS Catal.*, **14**(4), 2730–2745 (2024).
6. Yusuf N., Almomani F., Highly effective hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: A process economy & environmental aspect. *Fuel*, **332**, 126027 (2023).
7. Laudenschleger D., Ruland H., Muhler M., Identifying the nature of the active sites in methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Nat. Commun.*, **11**(1), 3898–3908 (2020).
8. Kamsuwan T., Guntida A., Praserttham P., Jongsomjit B., Differences in Deterioration Behaviors of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts with Different Cu Contents toward Hydrogenation of CO and CO₂. *ACS Omega*, **7**(29), 25783–25797 (2022).
9. Li D., Xu F., Tang X., Dai S., Pu T., Liu X., Tian P., Xuan F., Xu Z., Wachs I. E., Zhu M., Induced activation of the commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the steam reforming of methanol. *Nat. Catal.*, **5**, 99–108 (2022).
10. Zhang H., Chen J., Han X., Pan Y., Hao Z., Tang S., Zi X., Zhang Z., Gao P., Lv J., Ma X., High-Performance Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **63**(14), 6210–6221 (2024).
11. Fernández-Villanueva E., Lustemberg P. G., Zhao M., Rodriguez J. S., Concepción P., Ganduglia-Pirovano M. V., Water and Cu⁺ Synergy in Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-MgO-Al₂O₃ Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **146**(3), 2024–2032 (2024).
12. Rui N., Sun K., Shen C., Liu C.-J., Density Functional Theoretical Study of Au₄/In₂O₃ Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol: The Strong Metal-Support Interaction and Its Effect. *J. CO₂ Util.*, **42**, 101313 (2020).
13. Jiang F., Wang S., Liu B., Liu J., Wang L., Xiao Y., Xu Y., Liu X., Insights into the Influence of CeO₂ Crystal Facet on CO₂ Hydrogenation to Methanol over Pd/CeO₂ Catalysts. *ACS Catal.*, **10**(19), 11493–11509 (2020).

14. Posada-Pérez S., Solà M., Poater A., Carbon Dioxide Conversion on Supported Metal Nanoparticles: A Brief Review. *Catalysts*, **13**(2), 305 (2023).
15. Morales-García A., Calle-Vallejo F., Illas F., MXenes: New Horizons in Catalysis. *ACS Catal.*, **10**(22), 13487–13503 (2020).
16. Vidal A. B., Feria L., Evans J., Takahashi Y., Liu P., Nakamura K., Illas F., Rodriguez J. A., CO₂ Activation and Methanol Synthesis on Novel Au/TiC and Cu/TiC Catalysts. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**(16), 2275–2280 (2012).
17. Rodriguez J.A., Evans J., Feria L., Vidal A.B., Liu P., Nakamura K., Illas F., CO₂ hydrogenation on Au/TiC, Cu/TiC, and Ni/TiC catalysts: Production of CO, methanol, and methane. *J. Catal.*, **307**, 162–169 (2013).
18. Posada-Pérez S., Ramírez P. J., Evans J., Viñes F., Liu P., Illas F., Rodriguez J. A., Highly Active Au/ δ -MoC and Cu/ δ -MoC Catalysts for the Conversion of CO₂: The Metal/C Ratio as a Key Factor Defining Activity, Selectivity, and Stability. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**(26), 8269–8278 (2016).
19. Zhang Q., Pastor-Pérez L., Jin W., Gu S., Reina T. R., Understanding the promoter effect of Cu and Cs over highly effective β -Mo₂C catalysts for the reverse water-gas shift reaction. *Appl. Catal. B Environ.*, **244**, 889–898 (2019).
20. Dixit M.; Peng, X.; Porosoff M. D.; Willauer H. D., Mpourmpakis G., Elucidating the role of oxygen coverage in CO₂ reduction on Mo₂C. *Catal. Sci. Technol.*, **7**(23), 5521–5529 (2017).
21. Todorova T.K.; Schreiber M.W.; Fontcave M., Mechanistic Understanding of CO₂ Reduction Reaction (CO₂RR) Toward Multicarbon Products by Heterogeneous Copper-Based Catalysts. *ACS Catal.*, **10**(3), 1754–1768 (2020).
22. Jiang T.-W., Zhou Y.-W., Ma X.-Y., Qin X., Li H., Ding C., Jiang B., Jiang K., Cai W.-B., Spectrometric Study of Electrochemical CO₂ Reduction on Pd and Pd-B Electrodes. *ACS Catal.*, **11**(2), 840–848 (2021).
23. Mistry H., Choi Y.-W., Bagger A., Scholten F., Bonifacio C.-S., Sinev I., Divins N.-J., Zegkinoglou I., Jeon H.-S., Kisslinger K., Stach E.-A., Yang J.-C., Rossmeisl J., Roldan-Cuenya B., Enhanced Carbon Dioxide Electroreduction to Carbon Monoxide over Defect-Rich Plasma-Activated Silver Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**(38), 11394–11398 (2017).
24. Clark E.L., Ringe S., Tang M., Walton A., Hahn C., Jaramillo T.F., Chan K., Bell A.T., Influence of Atomic Surface Structure on the Activity of Ag for the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO. *ACS Catal.*, **9**(5), 4006–4014 (2019).
25. Chen Y., Li C.-W., Kanan M.-W., Aqueous CO₂ Reduction at Very Low Overpotential on Oxide-Derived Au Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(49), 19969–19972 (2012).
26. Mistry H., Reske R., Zeng Z., Zhao Z.-J., Greeley J., Strasser P., Roldan-Cuenya B., Exceptional Size-Dependent Activity Enhancement in the Electroreduction of CO₂ over Au Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(47), 16473–16476 (2014).
27. Bonin J., Maurin A., Robert M., Molecular catalysis of the electrochemical and photochemical reduction of CO₂ with Fe and Co metal-based complexes. Recent advances. *Coord. Chem. Rev.*, **334**, 184–198 (2017).

28. Lu Q., Eid K., Li W., Abdullah A. M., Xu G., Varma R. S., Engineering graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for catalytic reduction of CO₂ to fuels and chemicals: strategy and mechanism. *Green Chem.*, **23**(15), 5394–5428 (2021).
29. Kumar S., Karthikeyan S., Lee A. F., g-C₃N₄-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis. *Catalysts*, **8**(2), 74–121 (2018).
30. Gao G., Jiao Y., Waclawik E., Du A., Single Atom (Pd/Pt) Supported on Graphitic Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for Visible-Light Reduction of Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**(19), 6292–6297 (2016).
31. Cometto C., Ugolotti A., Grazietti E., Moretto A., Bottaro G., Armelao L., Di Valentin C., Calvillo L., Granozzi G. A., Copper single-atoms embedded in 2D graphitic carbon nitride for the CO₂ reduction. *npj 2D Mater. Appl.*, **5**, 63–73 (2021).
32. Peng Y., Lu B., Chen S., Carbon-Supported Single Atom Catalysts for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Adv. Mater.*, 2018, **30**(48), 1801995–1802020.
33. Ou M., Wan S., Zhong Q., Zhang S., Wang Y., Single Pt atoms deposition on g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic H₂ evolution or NO oxidation under visible light. *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**(44), 27043–27054 (2017).
34. Kwak J. H., Hu J., Mei D., Yi C. W., Kim D. H., Peden C. H., Allard L. F., Szanyi J., Coordinatively Unsaturated Al₃⁺ Centers as Binding Sites for Active Catalyst Phases of Platinum on γ-Al₂O₃. *Science*, **325**(5948), 1670–1673 (2009).
35. Yang X. F., Wang A., Qiao B., Li J., Liu J., Zhang T., Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis. *Acc. Chem. Res.*, **46**(8), 1740–1748 (2013).
36. Dobrota A. S., Skorodumova N. V., Mentus S. V., Pasti I. A., Surface pourbaix plots of M@N₄-graphene single-atom electrocatalysts from density functional theory thermodynamic modeling. *Electrochim. Acta*, **412**, 140155–140166 (2022).
37. Yang T., Mao X., Zhang Y., Wu X., Wang L., Chu M., Pao C.-W., Yang S., Xu Y., Huang X., Coordination tailoring of Cu single sites on C₃N₄ realizes selective CO₂ hydrogenation at low temperature. *Nat Commun.*, **12**, 6022–6031 (2021).
38. Wang J., Heil T., Zhu B., Tung C. W., Yun J., Chen H. M., Antonietti M., Cao S., A Single Cu-Center Containing Enzyme-Mimic Enabling Full Photosynthesis under CO₂ Reduction. *ACS Nano*, **14**(7), 8584–8593 (2020).
39. Zhang S., Kang P., Ubnoske S., Brennaman M. K., Song N., House R. L., Glass J. T., Meyer T. J., Polyethylenimine-Enhanced Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate at Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(22), 7845–7848 (2014).
40. Kumar B., Asadi M., Pisasale D., Sinha-Ray S., Rosen B. A., Haasch R., Abiade J., Yarin A. L., Salehi-Khojin A., Renewable and metal-free carbon nanofibre catalysts for carbon dioxide reduction. *Nat. Commun.*, **4**, 2819–2827 (2013).
41. Varela A. S., Sahraie N. R., Steinberg J., Ju W., Oh H.-S., Strasser P., Metal-Doped Nitrogenated Carbon as an Efficient Catalyst for Direct CO₂ Electroreduction to CO and Hydrocarbons. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**(37), 10758–10762 (2015).

42. Koshy D. M., Nathan S., Asundi A., Abdellah A., Dull S., Cullen D., Higgins D., Bao Z., Bent S., Jaramillo T., Bridging Thermal Catalysis and Electrocatalysis: Catalyzing CO₂ Conversion with Carbon-Based Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**(32), 17472–17480 (2021).
43. Chen S., Li X., Kao C.-W., Luo T., Chen K., Fu J., Ma C., Li H., Li M., Chan T.-S., Liu M., Unveiling the Proton-Feeding Effect in Sulfur-Doped Fe. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**(32), e202206233 (2022).
44. Varela A. S., Ju W., Bagger A., Franco P., Rossmeisl J., Strasser P., Electrochemical Reduction of CO₂ on Metal-Nitrogen-Doped Carbon Catalysts. *ACS Catal.*, **9**(8), 7270–7284 (2019).
45. Di Liberto G., Giordano L., Pacchioni G., Predicting the Stability of Single-Atom Catalysts in Electrochemical Reactions. *ACS Catal.*, **14**(1), 45–55 (2024).
46. Nørskov J. K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J. R., Bligaard T., Jónsson H., Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B*, **108**(46), 17886–17892 (2004).
47. Yu J., Chen C., Zhang Q., Lin J., Yang X., Gu L., Zhang H., Liu Z., Wang Y., Zhang S., Wang X., Guo L., Au Atoms Anchored on Amorphous C₃N₄ for Single-Site Raman Enhancement. *J. Am. Chem. Soc.*, **144**(48), 21908–21915 (2022).
48. Li L., Zhang Q., Wang X., Zhang J., Gu H., Dai W. L., Au Nanoparticles Embedded in Carbon Self-Doping g-C₃N₄: Facile Photodeposition Method for Superior Photocatalytic H₂ Evolution. *J. Phys. Chem. C*, **125**(20), 10964–10973 (2021).
49. Ju W., Bagger A., Hao G. P., Varela A. S., Sinev I., Bon V., Roldan-Cuenya B., Kaskel S., Rossmeisl J., Strasser P., Understanding activity and selectivity of metal-nitrogen-doped carbon catalysts for electrochemical reduction of CO₂. *Nat. Commun.*, **8**, 944–953 (2017).
50. Bagger A., Ju W., Varela A. S., Strasser P., Rossmeisl J., Electrochemical CO₂ Reduction: A Classification Problem. *Chem. Phys. Chem.*, 2015, **18**(22), 3226–3273.
51. He Q., Lee J. H., Liu D., Liu Y., Lin Z., Xie Z., Hwang S., Kattel S., Song L., Chen J. G., Accelerating CO₂ Electroreduction to CO Over Pd Single-Atom Catalyst. *Adv. Funct. Mater.*, **30**(17), 2000407–2000415 (2020).
52. Zheng Y., Jiao Y., Vasileff A., Qiao S.-Z., The Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution: From Theory, Single Crystal Models, to Practical Electrocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**(26), 7568–7579 (2018).
53. Gray H. B., Powering the planet with solar fuel. *Nat. Chem.*, **1**, 7 (2009).
54. González-Poggini S., Hydrogen evolution descriptors: A review for electrocatalyst development and optimization. *Int. J. Hydrog. Energy*, 59, 30–42 (2024).
55. Posada-Pérez S., Vidal-López A., Solà M., Poater A., 2D carbon nitride as a support with single Cu, Ag, and Au atoms for carbon dioxide reduction reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**(12), 8574–8582 (2023).
56. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868 (1996).

57. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, **132**(15), 154104–154119 (2010).
58. Blöchl P. E., Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, **50**(24), 17953–17979 (1994).
59. Kresse G., Joubert D., From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, **59**, 1758–1775 (1999).
60. Wisesa P., McGill K., Mueller T., Efficient Generation of Special Quasirandom Structures for Studying Disordered Alloys. *Phys. Rev. B*, **93**(15), 155109 (2016).
61. Jain A., Ong S. P., Hautier G., Chen W., Richards W. D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson K. A., The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Mater.*, **1**(1), 011002 (2013).
62. Azofra L. M., MacFarlane D. R., Sun C., Theoretical Insights into Bifunctional Electrocatalytic Activity of Ru-Based Dimers for CO₂ Reduction to Fuels. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**(27), 18507–18514 (2016).
63. Liu C., Yang B., Tyo E., Seifert S., DeBartolo J., von Issendorff B., Zapol P., Vajda S., Curtiss L. A., Carbon Dioxide Conversion to Methanol over Size-Selected Cu₄ Clusters at Low Pressures. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(27), 8676–8679 (2015).
64. Posada-Pérez S., Ramirez P. J., Gutierrez R. A., Stacchiola D. J., Viñes F., Liu P., Illas F., Rodriguez J. A., The Catalytic Properties of Au/TiC(001): A DFT and Experimental Study. *Catal. Sci. Technol.*, **6**(18), 6766–6777 (2016).
65. Studt F., Behrens M., Kunkes E. L., Thomas N., Zander S., Tarasov A., Schumann J., Frei E., Varley J. B., Abild-Pedersen F., Norskov J. K., Schlogl R., The Mechanism of CO and CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts. *ChemCatChem*, **7**(7), 1105–1111 (2015).
66. Kim Y., Trung T. S. B., Yang S., Kim S., Lee H., Electrochemical Reduction of CO₂ over Metal-Free N-Doped Carbons: Controlling Selectivity. *ACS Catal.*, **6**(2), 1037–1044 (2016).
67. Kuhl K. P., Hatsukade T., Cave E. R., Abram D. N., Kibsgaard J., Jaramillo T. F., Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(40), 14107–14113 (2014).
68. Vidal-López A., Posada-Pérez S., Solà M., Poater A., Au Single Metal Atom for Carbon Dioxide Reduction Reaction. *Chemistry (MDPI)*, **5**(2), 1395–1406 (2023).
69. Lin S., Ma J., Ye X., Xie D., Guo H., CO Hydrogenation on Pd(111): Competition between Fischer-Tropsch and Oxygenate Synthesis Pathways. *J. Phys. Chem. C*, **117**(28), 14667–14676 (2013).
70. Asara G. G., Feria L., Florez E., Ricart J. M., Liu P., Rodriguez J. A., Illas F., Theoretical Study of the Interaction of CO on TiC(001) and Au Nanoparticles Supported on TiC(001): Probing the Nature of the Au/TiC Interface. *J. Phys. Chem. C*, **115**(45), 22495–22504 (2011).

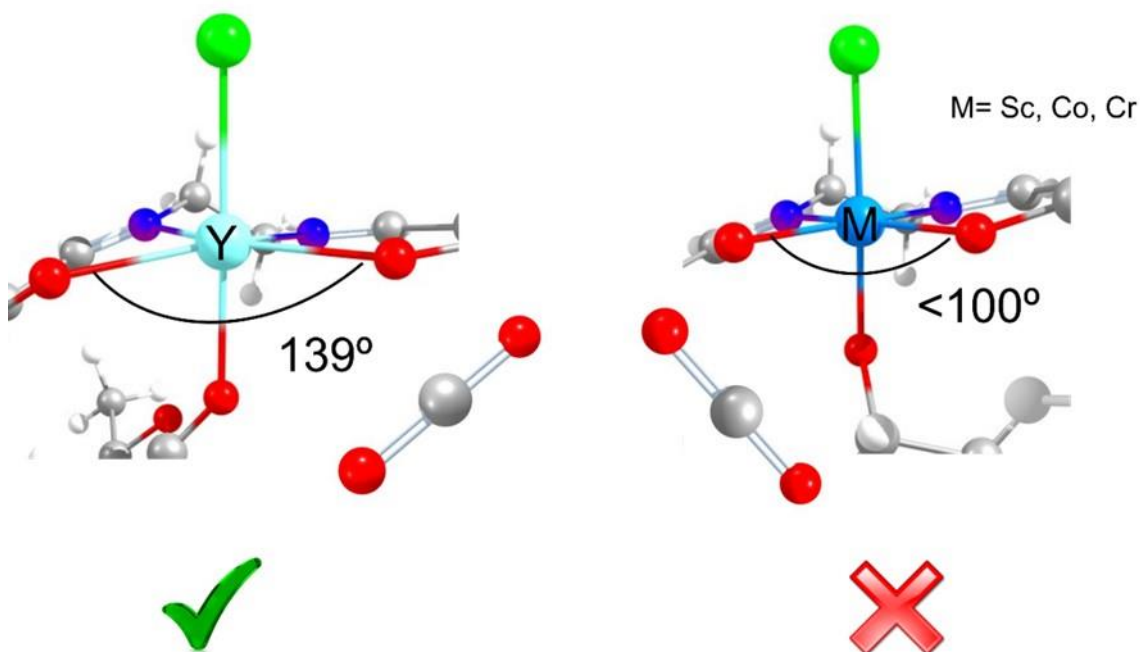
Capítol 7

Estudi teòric de l'addició de CO₂ en epòxids

7. La importància de l'angle de “mossegada” dels catalitzadors de metall (III) salen en l'estudi teòric sobre l'addició de CO₂ en epòxids en condicions suaus

En aquest capítol es presenten els resultats obtinguts en l'estudi del segrest o captura de CO₂ per a la seva reacció amb epòxids publicat sota el nom “*The importance of the bite angle of metal (III) salen catalysts in the sequestration of CO₂ with epoxides in mild conditions*” de la revista *Green Chemical Engineering* dins del Volum 3 (pàgines 180–187) de l'any 2022.

El segrest del CO₂ i la posterior reacció de cicloadició són una de les eines clau pel seu mitigament, ja que no només s'aconsegueix fixar-lo, sinó que també el fan funcional mitjançant la formació de carbonats cíclics. En aquest capítol s'aborda l'avaluació de la formació de carbonats orgànics cíclics catalitzats per complexos metall-salen, estudiats prèviament amb itri i escandi,¹ i es comparen amb els de complexos anàlegs amb metalls de la primera sèrie de transició, com ara el cobalt o el crom. Els càlculs basats en la teoria del funcional de la densitat (DFT) ens permetran determinar si aquest canvi de metall és factible i proporcionar la base per futurs estudis experimentals en aquesta direcció. Els càlculs, per poder analitzar l'estructura i l'electrònica dels catalitzadors, ens permetran donar una visió clara de si aquests catalitzadors seran eficients i avaluar quin centre metàl·lic és més convenient i/o si la reacció catalítica es produirà en condicions suaus. Els càlculs avançats de *buried volume* mitjançant l'aplicació web SambVca^{2,3} permetran aclarir les diferents parts catalítiques dels metalls de transició monometàl·lics de primera sèrie en comparació amb els complexos salen (III).



7.1. Context experimental

La cicloadició de CO₂ a epòxids per produir carbonats cíclics ha experimentat un interès creixent durant les últimes dècades.⁴⁻¹⁰ A més de permetre la conversió de CO₂ en productes químics útils,^{11,12} aquest procés no reductor, en què no hi ha cap variació en el nombre d'oxidació dels elements, pot tenir lloc en condicions molt suaus, és a dir, a temperatura ambient i una pressió de CO₂ relativament baixa ($P \leq 2$ bar) quan s'aplica el sistema catalític adequat.¹³⁻¹⁶ Els carbonats cíclics no només s'utilitzen com a intermedis químics,¹⁷⁻²⁰ sinó que també poden servir com a dissolvents.^{21,22} Malgrat que, de moment, la demanda de carbonats cíclics no té un impacte real en la reducció de l'emissió de CO₂, aquesta reacció de cicloadició sí que representa una manera de valoritzar-lo com a matèria primera econòmica.^{23,24}

Aquesta reacció requereix un catalitzador per superar la barrera energètica més important del mecanisme de cicloadició, que consisteix en l'obertura de l'anell de l'epòxid. Per tant, el procés requereix la presència de fragments catalítics nucleòfils aplicats generalment en presència de donants d'enllaç d'hidrogen o àcids de Lewis basats en centres metàl·lics capaços d'activar l'epòxid. Recentment s'ha vist que la presència d'un donant d'enllaç d'hidrogen organocatalític pot competir o fins i tot ser més eficient que alguns catalitzadors metàl·lics,²⁵ facilitant cinèticament la reacció. En general, s'han provat amb èxit una àmplia gamma de catalitzadors, des de complexos metàl·lics²⁶⁻²⁸ fins a organocatalitzadors,²⁹⁻³² inclosos els àcids orgànics simples.³³ De tota aquesta gamma de catalitzadors és important destacar-ne els complexos metàl·lics basats en lligands salen, ja que són relativament econòmics³⁴⁻³⁶ i els quals, a diferència de la majoria de lligands que requereixen diversos passos sintètics, es poden sintetitzar mitjançant la condensació fàcil d'amines/diamines³⁷ amb l'aldehid salicílic seguit de la complexació amb el precursor metàl·lic desitjat.³⁸ Tot i que els complexos basats en salen per a la cicloadició de CO₂ a epòxids en condicions suaus inclouen centres metàl·lics com Cr,³⁹ Co,⁴⁰ Zn⁴¹ o Al;⁴²⁻⁴⁵ els que reflecteixen l'eficiència en l'activitat d'aquests catalitzadors, la constant catalítica o “*turnover number*” (TON), en aquestes condicions són en general relativament baixos (TON < 100).

La naturalesa del metall, òbviament, té una rellevància fonamental, i de fet els àcids de Lewis simples basats en metalls de transició del grup III, YCl₃ i ScCl₃, són components catalítics eficients per a la síntesi de carbonats cíclics.^{46,47} Tanmateix, els halogenurs metàl·lics són corrosius, sensibles a la humitat i potencialment perillosos a causa de la presència de diversos equivalents d'halogenurs per centre metàl·lic.^{48,49} Malgrat que els metalls de transició de terres rares s'han aplicat en el passat en cicloadicions d'epòxid de CO₂ amb altres lligands,⁵⁰⁻⁵² recentment només s'ha explorat la combinació de metalls del grup III amb lligands de tipus salen obtenint valors de TON relativament alts (>140) en condicions ambientals.¹ Val la pena assenyalar que el 2015, Kleij i col·laboradors⁵³ van mostrar que la copolimerització de CO₂ i l'òxid de ciclohexè mediada per complexos basats en Yb(salen) és factible a 70°C. Mentre que els treballs anteriors sobre complexos de salen i compostos anàlegs van implicar estudis computacionals per conèixer el mecanisme catalític de la cicloadició de CO₂ a epòxids,^{54,55} els estudis comparatius amb metalls de terres rares i metalls de transició de primera sèrie són exigus, malgrat ser necessaris per tal d'entendre les diferències mecanístiques més rellevants entre aquests sistemes.

En aquest capítol, ampliïm el rang d'aplicació dels complexos de salen de metalls del grup III per a la formació de carbonats cíclics a partir d'epòxids i CO₂ fins a metalls de transició de primera sèrie. S'escullen epiclorhidrina i òxid de propilè com a reactius epòxids pel seu interès a nivell industrial. Tot i que els càlculs DFT presentats a continuació no garanteixen un rendiment catalític eficient a la pressió de CO₂ atmosfèrica, proporcionen informació

per avançar en aquest objectiu. En definitiva, en l'estudi s'utilitza la catàlisi predictiva, no per l'optimització dels lligands,⁵⁶⁻⁵⁹ o el mecanisme de reacció,⁶⁰ sinó per la simple substitució del metall en els catalitzadors amb lligands tipus salen.⁶¹

7.2. Complexos metàl·lics basats en lligands salen i mecanisme de cicloadició

La *Figura 7.1 a* presenta la sèrie de catalitzadors metàl·lics monomèrics de Cr, Co, Y i Sc utilitzats en els càlculs DFT. El nivell computacional emprat fou el funcional BP86 d'aproximació de gradient generalitzada,^{62,63} amb el software Gaussian09.⁶⁴ Es van afegir correccions de dispersió,⁶⁵ concretament la versió D3 de Grimme. La configuració electrònica dels sistemes es va descriure amb la base de valència doble ζ amb polarització (SVP) establerta per als àtoms principals,⁶⁶ mentre que, per als metalls crom, cobalt, escandi, itri i iode vam adoptar el pseudopotencial SDD quasi relativista d' Stuttgart/Dresden.⁶⁷ Les energies electròniques es van refinar mitjançant càlculs d'energia puntuals de les geometries BP86-D3/SVP~sdd utilitzant el funcional B3LYP,⁶⁸ juntament amb la versió D3 de la dispersió de Grimme⁶⁵ i el conjunt de bases cc-pVTZ.⁶⁹ Els efectes del dissolvent es van incloure amb el model continu de polarització (PCM),⁷⁰ considerant l'òxid de propilè (PO) com a dissolvent. Les energies electròniques en dissolvent es van fer servir per calcular les energia de Gibbs, mitjançant l'energia del punt zero i les correccions tèrmiques, fent servir càlculs de freqüències en fase gas a nivell BP86/SVP~sdd.

Les estructures optimitzades dels catalitzadors (*Figura 7.1 b*) i dels intermedis del mecanisme de reacció, van conduir als carbonats cíclics a partir de la reacció de CO₂ amb epòxids en presència d'un anió de iode com a nucleòfil que és proporcionat pel iodur de tetra-*n*-butilamoni (TBAI) present en el medi de reacció. Els resultats experimentals anteriors¹ amb itri i escandi com a centres metàl·lics i que inclouen una molècula de coordinació de THF (dissolvent), van permetre considerar l'estructura inicial dels complexos de salen com a espècie catalítica inicial, la qual es va emprar per a tots els complexos.

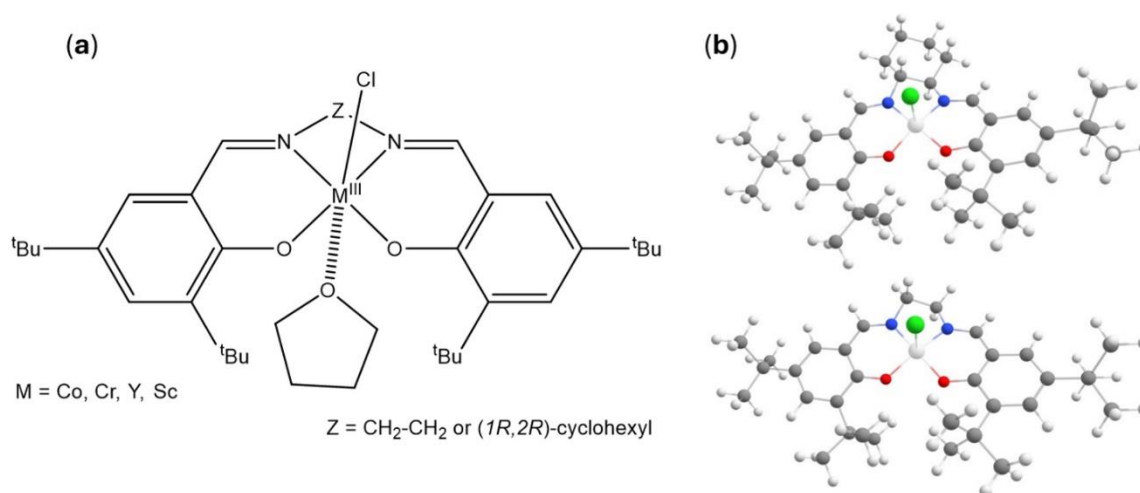


Figura 7.1. (a) Complexos metàl·lics de salen utilitzats en aquest estudi on M és el metall i Z el pont. (b) Estructures catalítiques optimitzades pels metalls Co i Cr a partir de càlculs DFT (colors: gris (C), vermell (O), blau (N), blanc (H), verd (Cl) i blanc lluminós al centre (M = Co, Cr, Y, Sc)).

La *Figura 7.2* inclou tots els intermedis i estats de transició involucrats en el mecanisme de reacció. Hi ha tres passos, que són difícils a nivell cinètic i, de fet, en casos anteriors, han resultat ser el pas determinant de la velocitat (*"rate determining step"* en anglès, rds).^{1,19,25} El primer és l'obertura de l'epòxid per part de l'agent nucleòfil,¹⁹ el segon és la inserció de CO₂,¹ i el tercer és el tancament del carbonat cíclic.^{8,25,47,71} Com que no hi ha cap tendència general, cal trobar per a cada sistema catalític quin dels tres és el pas limitant de la velocitat de reacció. De fet, la simple modificació de l'agent nucleòfil pot modificar significativament les barreres d'energies relatives d'aquests tres passos.⁸ Pel que fa a l'estat electrònic fonamental dels catalitzadors, pels metalls de transició de terres rares, Sc i Y, és sens dubte singlet, mentre que pel Cr i el Co són altres configuracions electròniques. Pel crom, l'estat fonamental és el quartet per a tots els intermedis i els estats de transició, ja que els seus homòlegs de doblet i sextet són almenys 13.7 i 29.7 kcal mol⁻¹ més alts en energia, respectivament. Per al cobalt, l'espín alt només està present un cop s'elimina el THF i abans de la següent coordinació d'epòxid. Així, el triplet es veu afavorit per 1.5 i 1.8 kcal mol⁻¹ per al pont etilè i ciclohexil (grup Z, *Figura 7.1 a*), respectivament. Mentre que per la resta d'intermedis i de transició pel Co l'estat electrònic més estable és el singlet.

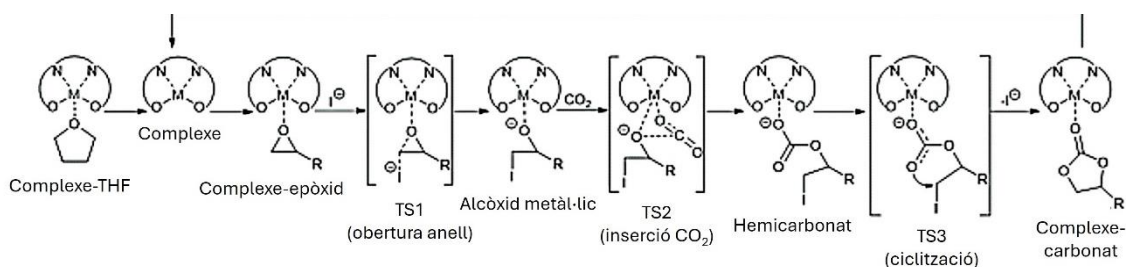


Figura 7.2. Mecanisme investigat de la cicloadició de CO₂ a epòxids per part de complexos metàl·lics de salen en presència d'un nucleòfil de iode. El lligand clorur enllaçat al metall, s'ha omès per que fos més fàcil distingir cadascuna de les diferents estructures.

7.3. El nostre estudi: resultats i discussió

El centre metàl·lic inicial (M^{III}) té un entorn octaèdric, el primer pas és la dissociació del lligand THF. En tots els casos això implica una desestabilització limitada que oscil·la entre 2 i 6 kcal mol⁻¹, immediatament compensada per la coordinació de l'epòxid, recuperant així el sisè lligand en el primer intermedi del mecanisme (*Figura 7.2* complex-epòxid). A més, hi ha una estabilització més alta d'unes 2 kcal mol⁻¹ (*Taula 7.1*) quan es tracta de l'òxid de propilè que d'epiclorhidrina, mentre que el paper del pont (Z) del lligand de salen no és gens rellevant. L'obertura de l'epòxid requereix l'atac nucleofílic del iodur de TBAI (*Figura 7.2* obertura de l'anell). En tots els casos, les barreres energètiques (TS1) no superen el llindar de 20 kcal mol⁻¹. Pel que fa als epòxids estudiats, l'òxid de propilè mostra una tendència diferent per l'intermedi de coordinació anterior i pel TS1 en comparació amb l'epiclorhidrina, ja que pateix una preferència menor d'unes 2-3 kcal mol⁻¹. Això es deu al fet que l'epiclorhidrina té una estabilització favorable degut a l'enllaç entre l'hidrogen més proper al seu àtom de Cl, és a dir, un enllaç d'hidrogen força fort ja que la distància Cl...H només és d'uns 3 Å (*Figura 7.3*). Pel que fa als metalls de transició del grup III, és a dir, l'itri i l'escandi, la barrera energètica per a l'obertura de l'epòxid és 5-6 kcal mol⁻¹ superior a la del crom i el cobalt, sense diferències entre els dos epòxids analitzats. Tot i tenir la barrera d'energia relativament baixa per a aquesta obertura de l'anell en comparació amb els dos

passos següents, no es va explorar més la naturalesa del contra-catió. Aquest últim s'ha demostrat que cinèticament és important, però la majoria de sistemes catalitzadors que s'han descrit a la literatura requereixen l'ús d'alta temperatura i pressió, i emetent més diòxid de carboni del que s'utilitza.^{39,42} A continuació, la inserció de CO₂ genera el tercer intermedi, una espècie d'hemicarbonat que es produeix generalment amb barreres energètiques (TS2) properes a les 30 kcal mol⁻¹. Així, aquest últim pas és l'etapa determinant de la velocitat de reacció (rds). Tanmateix, aquest no és el cas de l'itri (*Taula 7.1*), per al qual les energies són properes a les 20 kcal mol⁻¹. Finalment, el producte carbonat cíclic (*Figura 7.2* complex carbonate) s'obté mitjançant el tancament de l'hemicarbonat. Aquest complex cíclic, compost d'un anell de 5 membres, mostra un cost cinètic (TS3) per a la seva formació similar per a tots els complexos, respecte al precatalitzador inicial (*Figura 7.2* complex), amb un valor des de les 25.8 kcal mol⁻¹ per al complex de crom amb un pont ciclohexil (Z) per als dos substrats estudiats fins a les 29.6 kcal mol⁻¹ per al cobalt. Aquest pas de ciclació (TS3) no és més exigent energèticament que el pas d'inserció de CO₂ (TS2), tret del cas del cobalt amb pont ciclohexil (Z) i l'epiclorhidrina com a substrat, tot i que té un cost superior en només 0.2 kcal mol⁻¹. Per als complexos d'escandi el pas de ciclació resulta més baix que la inserció de CO₂ mentre que pels complexos d'itri, la diferència entre les dues barreres energètiques (TS2-TS3) augmenta fins a unes 5 kcal mol⁻¹, sent l'etapa d'inserció de CO₂ el pas amb la barrera més baixa.

Taula 7.1. Energies de Gibbs relatives en solució (solvent = epòxid) en kcal mol⁻¹, prenent com a referència l'espècie complex amb THF coordinat al centre metàl·lic, per a la ciclació d'epòxids (epi = epiclorhidrina; prop = òxid de propilè) amb els catalitzadors basats en salen metàl·lic (incloent el pont: eth = etè; cyc = ciclohexil).

	Pont	Substrat	Complex-THF	Complex	Complex epòxid	TS1	Alcòxid metàl·lic	TS2	Hemicarbonat	TS3	Complex carbonat
Co	eth	epi	0.0	4.8	1.6	11.8	6.4	30.6	13.1	29.7	2.1
Co	eth	prop	0.0	4.8	-0.4	14.3	11.2	29.3	21.1	28.4	1.3
Co	cyc	epi	0.0	5.3	1.6	11.6	6.5	29.4	13.2	29.6	2.1
Co	cyc	prop	0.0	5.3	-0.5	14.6	11.0	29.4	19.1	28.2	0.7
Cr	eth	epi	0.0	5.4	3.2	13.6	9.5	31.6	18.5	26.5	1.9
Cr	eth	prop	0.0	5.4	1.5	12.1	10.6	32.0	17.1	26.1	1.3
Cr	cyc	epi	0.0	5.9	3.0	13.4	9.6	29.2	17.7	25.8	1.5
Cr	cyc	prop	0.0	5.9	1.1	12.2	10.6	29.9	15.9	25.8	0.9
Y	eth	epi	0.0	3.5	5.1	18.8	11.6	21.0	17.5	26.2	0.3
Y	eth	prop	0.0	3.5	3.5	17.8	13.6	21.6	15.0	26.5	-0.8
Sc	eth	epi	0.0	2.2	5.2	17.3	11.7	28.1	16.7	26.6	2.0
Sc	eth	prop	0.0	2.2	2.8	19.3	13.8	29.2	15.3	27.2	-0.1
Sc	cyc	prop	0.0	2.6	2.8	19.9	14.7	30.8	16.0	27.2	-0.1

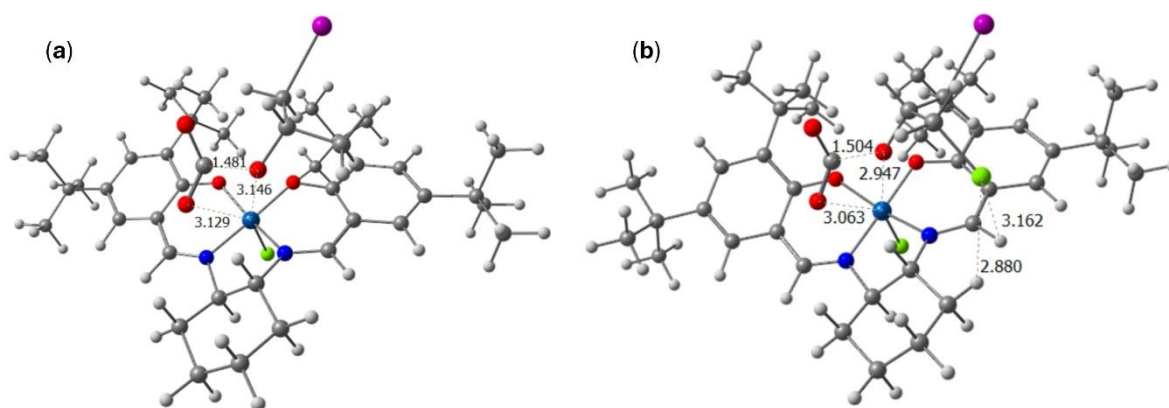


Figura 7.3. Estats de transició TS-2 per al complex amb un pont ciclohexil, per Co amb: (a) òxid de propilè i (b) epiclorhidrina (distàncies seleccionades en Å, colors: gris (C), vermell (O), blau (N), blanc (H), verd (Cl) i violeta (I)).

Les característiques estructurals i electròniques de la sèrie de catalitzadors estudiats s'inclouen a les *Taules 7.2-7.4*, les quals permeten explicar les diferents prestacions catalítiques recollides a la *Taula 7.1*. En primer lloc vam calcular els ordres d'enllaç de Mayer (MBO),^{72,73} per tal d'entendre millor l'evolució dels enllaços metall-oxigen (M–O) en els primers passos del mecanisme de reacció (*Taula 7.2*). En particular, es va avaluar la coordinació de l'epòxid, l'obertura de l'anell pel nucleòfil i la inserció de CO₂ per comprovar l'evolució de l'enllaç M–O_{epòxid}.^{74,75} Els resultats mostren que com més fort és l'enllaç M–O_{epòxid}, especialment després de l'obertura per l'anió iodur, més difícil és la inserció de CO₂. En els alcòxids metàl·lics, és evident que l'enllaç entre l'oxigen de l'epòxid i el metall és més feble per a l'itri en comparació amb els altres metalls, la qual cosa facilita la inserció de CO₂. El MBO es mostren a la *Taula 7.2*, donada la diferent naturalesa dels centres metàl·lics.⁷⁶⁻⁷⁹ La diferència en el complex que porta l'epòxid com a lligand és petita, és a dir, un cop s'intercanvia el THF per un reactiu epòxid, sent significativament menor per Y i Sc. En canvi, la diferència és més gran per al cas del següent intermedi, és a dir, l'alcòxid metàl·lic, i és aquí on es veuen els MBO més petits per a l'itri, i això sens dubte fa que l'enllaç Y–O s'escindeixi més fàcilment.

Taula 7.2. MBO per als catalitzadors basats en metall-salen (M-pont) sobre el metall (M) i els àtoms propers (O, N, Cl) per als intermedis i els epòxids (substrat): complex-epòxid i alcòxid metàl·lic.

Complex-epòxid								
M	Pont	Substrat	M-O _{epòxid}	M-N1 _{salen}	M-N2 _{salen}	M-O1 _{salen}	M-O2 _{salen}	M-Cl
Co	eth	epi	0.390	0.719	0.701	0.566	0.588	1.047
Co	eth	prop	0.433	0.705	0.703	0.569	0.574	1.031
Co	cyc	epi	0.394	0.733	0.704	0.568	0.592	1.063
Co	cyc	prop	0.439	0.719	0.708	0.570	0.579	1.047
Cr	eth	epi	0.332	0.564	0.560	0.488	0.517	0.889
Cr	eth	prop	0.369	0.552	0.566	0.491	0.504	0.863
Cr	cyc	epi	0.338	0.576	0.574	0.484	0.514	0.898
Cr	cyc	prop	0.377	0.560	0.581	0.486	0.500	0.871
Y	eth	epi	0.185	0.288	0.282	0.414	0.440	0.635
Y	eth	prop	0.216	0.283	0.285	0.418	0.418	0.628
Sc	eth	epi	0.254	0.477	0.503	0.634	0.647	0.838
Sc	eth	prop	0.290	0.478	0.498	0.623	0.640	0.831
Sc	cyc	prop	0.287	0.489	0.515	0.627	0.642	0.828
Alcòxid metàl·lic								
M	Pont	Substrat	M-O _{epòxid}	M-N1 _{salen}	M-N2 _{salen}	M-O1 _{salen}	M-O2 _{salen}	M-Cl
Co	eth	epi	0.836	0.702	0.684	0.533	0.538	0.896
Co	eth	prop	0.867	0.689	0.717	0.520	0.535	0.876
Co	cyc	epi	0.836	0.710	0.684	0.534	0.545	0.921
Co	cyc	prop	0.867	0.695	0.729	0.529	0.538	0.905
Cr	eth	epi	0.755	0.541	0.517	0.453	0.491	0.753
Cr	eth	prop	0.798	0.533	0.523	0.455	0.478	0.725
Cr	cyc	epi	0.758	0.554	0.525	0.451	0.493	0.768
Cr	cyc	prop	0.804	0.560	0.581	0.486	0.500	0.737
Y	eth	epi	0.526	0.252	0.226	0.346	0.399	0.568
Y	eth	prop	0.583	0.242	0.224	0.360	0.369	0.573
Sc	eth	epi	0.639	0.433	0.443	0.534	0.583	0.764
Sc	eth	prop	0.670	0.478	0.498	0.623	0.640	0.791
Sc	cyc	prop	0.665	0.433	0.445	0.554	0.559	0.737

El motiu de la diferent naturalesa dels les etapes determinants de la reacció per a les entrades d'itri de la *Taula 7.1* es poden relacionar amb el fet que, estructuralment, els enllaços M–O i M–N són molt més llargs que en els altres metalls trivalents. La inserció de CO₂ a l'alcòxid d'itri és més fàcil a causa de l'allargament dels enllaços del metall amb els seus àtoms veïns, fet que fa que el metall no pugui disposar dels lligands en una geometria plana quadrada perfecta al pla equatorial i octaèdric globalment. Un cop el THF es dissocia, l'angle de "mossegada" O–Y–O es redueix dràsticament de 129.2° a 108.3° tot i que no està relacionat amb el fet que l'Y recuperi la forma quadrada plana (*Taula 7.3*). Les nostres simulacions revelen que el metall s'allunya del pla de la base quadrada de la piràmide. La diferència en l'angle de "mossegada" per a Sc és molt menor (~15°), mentre que s'observa una manca total de variació per al Co i una variació insignificant (2-3°) per al Cr. A més, abans de la interacció amb el CO₂, l'angle de "mossegada" O–Y–O augmenta fins a gairebé 140° en l'alcòxid metàl·lic intermedi, cosa que facilita la geometria bipiràmide pentagonal en el següent pas de reacció (TS2). Pel que fa a l'escandi, tot i que l'angle de "mossegada" O–Sc–O torna a estar lluny dels 90°, no n'hi ha prou amb l'assignació de la molècula de CO₂ en el pla equatorial (*Figura 7.4*). El TS2 per als metalls de transició de terres rares té una naturalesa diferent que els seus anàlegs pels metalls de transició de la primera sèrie. En aquests últims, el CO₂ gaudeix d'una repulsió estèrica més baixa i enllaços d'hidrogen favorables per sobre de qualsevol dels enllaços M–O. En canvi, per l'Y i Sc l'angle de

“mossegada” O–M–O més gran permet, en ambdós casos, que l'aproximació del CO₂ es realitzi a través d'aquesta obertura. El radi atòmic de l'itri és de 1.80 Å i de l'escandi de 1.62 Å, mentre que només és de 1.25 i 1.28 Å per al cobalt i el crom, respectivament. Per tant, és evident que l'angle O–M–O està relacionat amb la mida de l'ió metàl·lic i facilitat per la presència del lligand tetradentat quelat. D'altra banda, també es van calcular estats de transició alternatius, amb dissociació parcial o l'escissió de qualsevol dels enllaços M–O o M–N, sent tots més grans en energia almenys de 10 kcal mol⁻¹. Per tant, és obligatori que el metall es mantingui estable en el seu pla equatorial. A més, els mapes estèrics SambVca, desenvolupats per Cavallo i col·laboradors,^{2,3} es van fer en el pla perpendicular que inclou el centre metàl·lic i els 4 àtoms del lligand coordinats al metall, i utilitzant com a substrat l'òxid de propilè (*Figura 7.5*). Aquest pla es col·loca a 2.0 Å de distància del metall, ja que és la zona de l'espai on s'insereix el CO₂. En base als mapes estèrics, també es va calcular el VBur%,^{80,81} que és la porció mesurada (%) de la primera esfera de coordinació del metall ocupada per un lligand determinat. Pel cobalt, el VBur% calculat pel complex inicial, és a dir, el complex obtingut després de l'intercanvi de THF per epòxid, és del 92.2%, la qual cosa confirma que no hi ha possibilitat d'inserció de CO₂ ja que l'angle O–Co–O és massa tancat per adaptar-se a l'entrada del CO₂ ja que no hi ha espai suficient entre els dos àtoms d'oxigen. S'arriba a la mateixa conclusió pel crom amb un valor de VBur% del 89.5%. En canvi, s'obté una reducció important pel complex Sc (73.4%) i encara més pel complex Y, amb un valor del 66.9%. Tot i que els mapes estèrics en un primer moment no són del tot clars (*Figura 7.5*) degut a la seva similitud, la diferència en el VBur% és significativa i confirma que l'angle de “mossegada” O–M–O per a l'itri és el més accentuat.

Taula 7.3. Angle de “mossegada” O–M^{III}–O (en °) per als catalitzadors basats en metall-salen (M-pont) obtingut en cada intermedi del mecanisme de reacció per cada epòxid (substrat).

M	Pont	Substrat	Complex-THF	Complex	Complex-epòxid	Alcòxid metàl·lic	Hemicarbonat	Complex carbonat
Co	eth	epi	85.8	85.9	86.3	87.3	85.6	85.7
Co	eth	Prop	85.8	85.9	86.6	85.9	86.6	86.4
Co	cyc	epi	85.1	85.3	85.7	86.5	85.0	85.2
Co	cyc	prop	85.1	85.3	86.1	85.1	86.6	86.0
Cr	eth	epi	95.0	92.4	94.2	97.7	97.4	95.0
Cr	eth	prop	95.0	92.4	94.8	97.9	97.9	94.8
Cr	cyc	epi	93.6	91.2	93.1	96.4	96.3	93.9
Cr	cyc	prop	93.6	91.2	93.9	96.7	96.7	93.8
Y	eth	epi	129.2	108.3	122.1	139.3	135.4	129.1
Y	eth	prop	129.2	108.3	120.7	138.9	136.2	129.9
Sc	eth	epi	118.2	103.3	111.8	123.7	122.4	115.8
Sc	eth	prop	118.2	103.3	112.8	124.2	122.9	117.1
Sc	cyc	prop	115.2	100.4	111.0	126.6	119.5	112.8

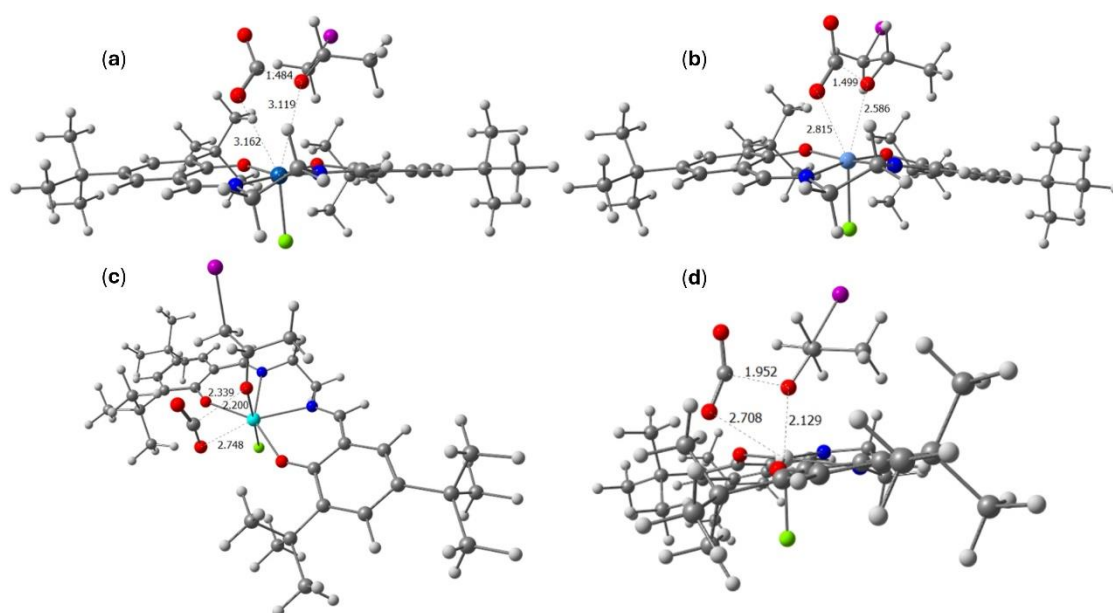


Figura 7.4. Estats de transició TS-2, amb l'etilè com a pont, per a l'òxid de propilè per (a) Co, (b) Cr, (c) Sc i (d) Y (distàncies seleccionades en Å, colors: gris (C), vermell (O), blau (N), blanc (H), verd (Cl) i violeta (I⁻)).

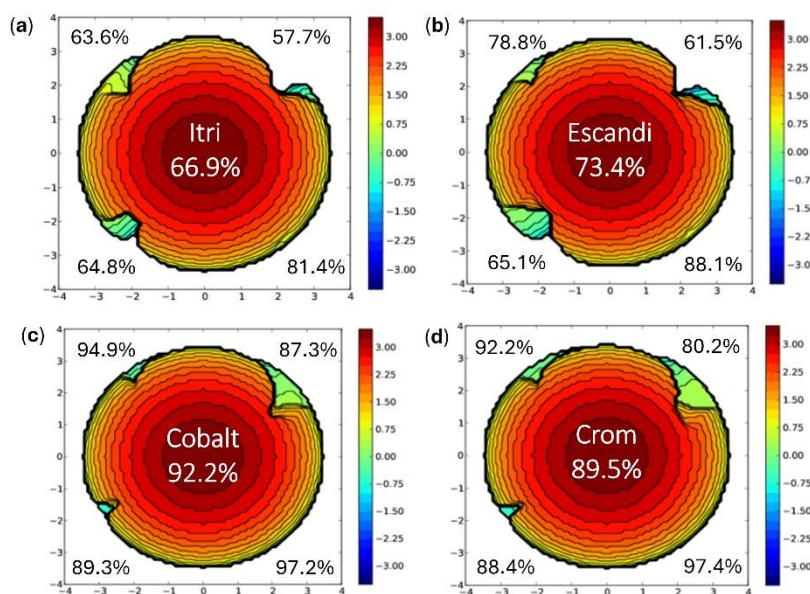


Figura 7.5. Mapes estàtics del complex després de l'intercanvi de THF per l'epòxid (pla xz, a 2.0 Å des del centre metàl·lic) per (a) Y, (b) Sc, (c) Co, (d) Cr (l'eix z està situat al mig dels dos àtoms de N), amb el valor de V_{Bur}% total al centre i per cada quadrant.

Els resultats de la *Taula 7.4* sobre les càrregues orbitals d'enllaç natural (NBO) per als intermedis de l'epòxid complex i l'alcòxid metàl·lic reforcen, la idea que els metalls de terres rares estan carregats molt més positivament que els de la primera sèrie de transició, especialment en el cas de l'itri. De fet, la càrrega varia de mitjana dins d'un rang que comença a 0.5 e per a Co, passant de 0.8 e per Cr, 1.3 e per Sc, a 1.8 e per Y. Tanmateix, també cal destacar que la càrrega en l'oxigen de qualsevol dels dos epòxids és gairebé invariable, dins d'un rang de 0.1 e per cada complex, ja que oscil·la entre un valor mínim de -0.46 e pel Co i un de màxim de -0.55 e per a Y. El mateix és cert per a l'àtom de clor situat

en posició *trans* a l'epòxid. Per als altres àtoms del lligand tetradentat (N1_{salen}, N2_{salen}, O1_{salen}, O2_{salen}), hi ha una diferència notable de 0.2 e, per a Co i Cr amb Sc i Y, aquests últims mostrant els valors més negatius. Tot i que la càrrega negativa més alta és de l'oxigen del lligand salen i no de l'epòxid, l'itri tindrà la tendència més alta a nivell electrònic a inserir CO₂ donada la seva càrrega positiva. En base a la teoria dels orbitals moleculars de frontera (HOMO-LUMO), no hi ha cap diferència significativa entre els valors de Co, Sc i Y, quan s'avaluen només als complexos singlet. Pels casos de Cr, no s'han analitzat, ja que requeriria l'ús de la teoria dels orbitals SOMO (orbital molecular semi ocupat), el qual presenta una major complexitat.⁸²

Taula 7.4. Anàlisi de població natural sobre el metall (M) i els àtoms propers (O, N, Cl) per als intermedis i els epòxids (substrat): complex-epòxid i alcòxid metàl·lic per a catalitzadors metàl·lics basats en lligands salen (M-pont).

Complex-epòxid									
M	Pont	Substrat	M	O _{epòxid}	N1 _{salen}	N2 _{salen}	O1 _{salen}	O2 _{salen}	Cl
Co	eth	epi	0.540	-0.459	-0.382	-0.385	-0.630	-0.606	-0.376
Co	eth	prop	0.534	-0.464	-0.375	-0.380	-0.627	-0.606	-0.391
Co	cyc	epi	0.561	-0.460	-0.385	-0.388	-0.634	-0.609	-0.380
Co	cyc	prop	0.556	-0.465	-0.377	-0.383	-0.631	-0.609	-0.395
Cr	eth	epi	0.792	-0.478	-0.476	-0.476	-0.681	-0.662	-0.364
Cr	eth	prop	0.787	-0.491	-0.466	-0.472	-0.676	-0.661	-0.369
Cr	cyc	epi	0.817	-0.478	-0.481	-0.482	-0.685	-0.666	-0.365
Cr	cyc	prop	0.814	-0.491	-0.472	-0.479	-0.681	-0.665	-0.370
Y	eth	epi	1.766	-0.524	-0.585	-0.579	-0.840	-0.838	-0.587
Y	eth	prop	1.762	-0.546	-0.576	-0.578	-0.838	-0.832	-0.587
Sc	eth	epi	1.284	-0.503	-0.523	-0.528	-0.773	-0.765	-0.464
Sc	eth	prop	1.275	-0.519	-0.521	-0.525	-0.770	-0.762	-0.468
Sc	cyc	prop	1.307	-0.518	-0.526	-0.531	-0.775	-0.768	-0.475
Alcòxid metàl·lic									
M	Pont	Substrat	M	O _{epòxid}	N1 _{salen}	N2 _{salen}	O1 _{salen}	O2 _{salen}	Cl
Co	eth	epi	0.539	-0.671	-0.358	-0.358	-0.613	-0.605	-0.521
Co	eth	prop	0.544	-0.674	-0.366	-0.356	-0.590	-0.601	-0.526
Co	cyc	epi	0.560	-0.673	-0.360	-0.361	-0.617	-0.609	-0.523
Co	cyc	prop	0.564	-0.677	-0.371	-0.359	-0.591	-0.602	-0.528
Cr	eth	epi	0.828	-0.741	-0.456	-0.452	-0.673	-0.661	-0.479
Cr	eth	prop	0.824	-0.742	-0.450	-0.449	-0.668	-0.661	-0.489
Cr	cyc	epi	0.855	-0.743	-0.463	-0.459	-0.677	-0.665	-0.481
Cr	cyc	prop	0.852	-0.744	-0.457	-0.456	-0.671	-0.665	-0.491
Y	eth	epi	1.696	-0.885	-0.569	-0.562	-0.795	-0.803	-0.636
Y	eth	prop	1.704	-0.895	-0.560	-0.560	-0.799	-0.798	-0.641
Sc	eth	epi	1.251	-0.805	-0.511	-0.504	-0.743	-0.750	-0.561
Sc	eth	prop	1.246	-0.804	-0.501	-0.503	-0.738	-0.741	-0.574
Sc	cyc	prop	1.261	-0.814	-0.508	-0.516	-0.742	-0.746	-0.561

7.4. Conclusions

En base a resultats experimentals sobre el paper catalític de complexos monometàl·lics de salen d'escandi i itri per a la cicloaddició de CO₂ a epòxids, s'ha realitzat un estudi teòric comparatiu amb metalls de transició de la primera sèrie, ja que també es se'n poden sintetitzar complexos de salen anàlegs catalíticament actius en la reacció. Els resultats de la cinètica a nivell computacional de tots els compostos indiquen que la reacció requeriria una temperatura moderada. Per tant, els resultats obren camí per tal de trobar catalitzadors actius a temperatura ambient, d'acord amb experiments anteriors¹ basats en metalls de terres rares. A més, els càlculs de catàlisi predictiva presentats en aquest capítol s'han fet per epòxids atractius industrialment com ara l'epiclorhidrina i l'òxid de propilè.

Les nostres simulacions revelen diferents passos de limitació de velocitat per a la cicloaddició de CO₂ en funció del metall utilitzat en els complexos de salen. Per a Co, Cr i Sc, la inserció de CO₂ és el pas més alt a nivell d'energia, mentre que l'Y facilita la formació d'adductes de CO₂ gràcies al major angle de "mossegada". Per aquest últim cas, les investigacions del mecanisme de reacció mostren que el tancament de l'anell de carbonat és el pas que determina la velocitat de la reacció quan s'utilitza el complex d'itri com a catalitzador.

Així doncs, aquest capítol mostra que l'activitat catalítica de metalls del grup III basats en terres rares (itri i escandi) és millor en comparació amb els metalls de transició de la primera sèrie. A més, s'ha pogut determinar que l'itri és el metall que requereix barreres d'energia més baixes. Els nostres resultats mostren que l'angle de "mossegada" O–M–O té un paper essencial en la catàlisi. Per tant, en general, en el context de la fixació de CO₂, aquest treball suggereix que els centres metàl·lics que presenten un radi atòmic gran poden facilitar el pas d'inserció de CO₂ a causa del seu major angle de "mossegada" i que això facilita en gran mesura el procés de ciclació del CO₂ amb epòxids per tal de generar carbonats cíclics.

7.5. Referències

1. Aomchad V., Del Globo S., Yingcharoen P., Poater A., D'Elia V., Exploring the potential of Group III salen complexes for the conversion of CO₂ under ambient conditions. *Catal. Today*, **375**, 324–334 (2021).
2. Falivene L., Credendino R., Poater A., Petta A., Serra L., Oliva R., Scarano V., Cavallo L., SambVca 2. A web tool for analyzing catalytic pockets with topographic steric maps. *Organometallics*, **35**, 2286–2293 (2016).
3. Poater A., Cavallo L., Comparing families of olefin polymerization precatalysts using the percentage of buried volume. *Dalton Trans.*, **41**, 8878–8883 (2009).
4. Martín C., Fiorani G., Kleij A. W., Recent advances in the catalytic preparation of cyclic organic carbonates. *ACS Catal.*, **5**, 1353–1370 (2015).
5. D'Elia V., Pelletier J. D. A., Basset J.-M., Cycloadditions to epoxides catalyzed by group III-V transition-metal complexes. *ChemCatChem*, **7**, 1906–1917 (2015).
6. Comerford J. W., Ingram I. D. V., North M., Wu X., Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings. *Green Chem.*, **17**, 1966–1987 (2015).
7. Della Monica F., Buonerba A., Capacchione C., Homogeneous iron catalysts in the reaction of epoxides with carbon dioxide. *Adv. Synth. Catal.*, **361**, 265–282 (2019).
8. D'Elia V., Ghani A. A., Monassier A., Sofack-Kreutzer J., Pelletier J. D. A., Drees M., Vummaleti S. C. A., Poater A., Cavallo L., Cokoja M., Basset J.-M., Kühn F. E., Dynamics of the NbCl₅-catalyzed cycloaddition of propylene oxide and CO₂: assessing the dual role of the nucleophilic co-catalysts. *Chem. Eur. J.*, **20**, 11870–11882 (2014).
9. Aomchad V., Cristófol Á., Della Monica F., Limburg B., D'Elia V., Kleij A. W., Recent progress in the catalytic transformation of carbon dioxide into biosourced organic carbonates. *Green Chem.*, **23**, 1077–1113 (2021).
10. Al Maksoud W., Saidi A., Samantaray M. K., Abou-Hamad E., Poater A., Ould- Chikh S., Guo X., Guan E., Ma T., Gates B. C., Basset J.-M., Docking of tetra-methyl zirconium to the surface of silica: a well-defined pre-catalyst for conversion of CO₂ to cyclic carbonate. *Chem. Commun.*, **56**, 3528–3531 (2020).
11. Artz J., Müller T. E., Thenert K., Kleinekorte J., Meys R., Sternberg A., Bardow A., Leitner W., Sustainable conversion of carbon dioxide: an integrated review of catalysis and life cycle assessment. *Chem. Rev.*, **118**, 434–504 (2017).
12. Song Q.-W., Zhou Z.-H., He L.-N., Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide. *Green Chem.*, **19**, 3707–3728 (2017).
13. Kelly M. J., Barthel A., Maheu C., Sodpiban O., Dega F.-B., Vummaleti S. V. C., Abou-Hamad E., Pelletier J. D. A., Cavallo L., D'Elia V., Basset J.-M., Conversion of actual flue gas CO₂ via cycloaddition to propylene oxide catalyzed by a singlesite, recyclable zirconium catalyst. *J. CO₂ Util.*, **20**, 243–252 (2017).
14. Büttner H., Longwitz L., Steinbauer J., Wulf C., Werner T., Recent developments in the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Top. Curr. Chem.*, **375**, 1-56 (2017).
15. Shaikh R. R., Pornpraprom S., D'Elia V., Catalytic strategies for the cycloaddition of pure, diluted, and waste CO₂ to epoxides under ambient conditions. *ACS Catal.*, **8**, 419–450 (2018).
16. Zhang W., Ma F., Ma L., Zhou Y., Wang J., Imidazolium-functionalized ionic hypercrosslinked porous polymers for efficient synthesis of cyclic carbonates from simulated flue gas. *ChemSusChem*, **13**, 341–350 (2020).

17. Fukuoka S., Kawamura M., Komiya K., Tojo M., Hachiya H., Hasegawa K., Aminaka M., Okamoto H., Fukawa I., Konno S., A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material. *Green Chem.*, **5**, 497–507 (2003).
18. Yadav N., Seidi F., Crespy D., D'Elia V., Polymers based on cyclic carbonates as trait d'Union between polymer chemistry and sustainable CO₂ utilization. *ChemSusChem*, **12**, 724–754 (2019).
19. Guo W., Gómez J. E., Cristófol Á., Xie J., Kleij A. W., Catalytic transformations of functionalized cyclic organic carbonates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 13735–13747 (2018).
20. Kamphuis A. J., Picchioni F., Pescarmona P. P., CO₂-fixation into cyclic and polymeric carbonates: principles and Applications. *Green Chem.*, **21**, 406–448 (2019).
21. Schäffner B., Schäffner F., Verevkin S. P., Börner A., Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis. *Chem. Rev.*, **110**, 4554–4581 (2010).
22. Lawrenson S. B., Arav R., North M., The greening of peptide synthesis. *Green Chem.*, **19**, 1685–1691 (2017).
23. Li J., Jia D., Guo Z., Liu Y., Lyu Y., Zhou Y., Wang J., Imidazolinium based porous hypercrosslinked ionic polymers for efficient CO₂ capture and fixation with epoxides. *Green Chem.*, **19**, 2675–2686 (2017).
24. Guo Z., Jiang Q., Shi Y., Li J., Yang X., Hou W., Zhou Y., Wang J., Tethering dual hydroxyls into mesoporous poly(ionic liquid)s for chemical fixation of CO₂ at ambient conditions: a combined experimental and theoretical study. *ACS Catal.*, **7**, 6770–6780 (2017).
25. Arayachukiat S., Kongtes C., Barthel A., Vummaleti S. V. C., Poater A., Wannakao S., Cavallo L., D'Elia V., Ascorbic acid as a bifunctional hydrogen bond donor for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ under ambient conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 6392–6397 (2017).
26. Kisch H., Millini R., Wang I. J., Bifunktionelle katalysatoren zur synthese cyclischer carbonate aus oxiranen und kohlendioxid. *Chem. Ber.*, **119**, 1090–1094 (1986).
27. Dutta B., Sofack-Kreutzer J., Ghani A. A., D'Elia V., Pelletier J. D. A., Cokoja M., Kühn F. E., Basset J.-M., Nucleophile-directed selectivity towards linear carbonates in the niobium pentaethoxide-catalysed cycloaddition of CO₂ and propylene oxide. *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 1534–1538 (2014).
28. Andrea K. A., Kerton F. M., Triaryl borane catalyzed formation of cyclic organic carbonates and polycarbonates. *ACS Catal.*, **9**, 1799–1809 (2019).
29. Cokoja M., Wilhelm M. E., Anthofer M. H., Herrmann W. A., Kühn F. E., Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide by using organocatalysts. *ChemSusChem*, **8**, 2436–2454 (2015).
30. Sopena S., Martin E., Escudero-Adán E. C., Kleij A. W., Pushing the limits with squaramide-based organocatalysts in cyclic carbonate synthesis. *ACS Catal.*, **7**, 3532–3539 (2017).
31. Maeda C., Ogawa K., Sadanaga K., Takaishi K., Ema T., Chiroptical and catalytic properties of doubly binaphthyl-strapped chiral porphyrins. *Chem. Commun.*, **55**, 1064–1067 (2019).
32. Liu N., Xie Y.-F., Wang C., Li S.-J., Wei D., Li M., Dai B., Cooperative multifunctional organocatalysts for ambient conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates. *ACS Catal.*, **8**, 9945–9957 (2018).
33. Alves M., Grignard B., Mereau R., Jerome C., Tassaing T., Detrembleur C., Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: catalyst design and mechanistic studies. *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 2651–2684 (2017).
34. Decortes A., Castilla A. M., Kleij A. W., Salen-complex-mediated formation of cyclic carbonates by cycloaddition of CO₂ to epoxides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9822–9837 (2010).

35. Coletti A., Whiteoak C. J., Conte V., Kleij A. W., Vanadium catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates. *ChemCatChem*, **4**, 1190–1196 (2012).
36. Kilic A., Durgun M., Ulusoy M., Tas E., Conversion of CO₂ into cyclic carbonates in the presence of metal complexes as catalysts. *J. Chem. Res.*, **34**, 622–626 (2010).
37. Kilic A., Yasar E., Aytar E., Neutral boron [(L₁₋₃)BPh₂] and cationic charged boron [(L_{1a-3a})BPh₂] complexes for chemical CO₂ conversion to obtain cyclic carbonates under ambient conditions. *Sustain. Energy Fuels*, **3**, 1066–1077 (2019).
38. Yoon T. P., Privileged chiral catalysts. *Science*, **299**, 1691–1693 (2003).
39. Castro-Osma J. A., Lamb K. J., North M., Cr(salophen) complex catalyzed cyclic carbonate synthesis at ambient temperature and pressure. *ACS Catal.*, **6**, 5012–5025 (2016).
40. Zhou F., Xie S.-L., Gao X.-T., Zhang R., Wang C.-H., Yin G.-Q., Zhou J., Activation of (salen)Co complex by phosphorane for carbon dioxide transformation at ambient temperature and pressure. *Green Chem.*, **19**, 3908–3915 (2017).
41. Taherimehr M., Decortes A., Al-Amsyar S.-M., Lueangchaichaweng W., Whiteoak C. J., Escudero-Adán E. C., Kleij A. W., Pescarmona P. P., A highly active Zn(salphen) catalyst for production of organic carbonates in a green CO₂ medium. *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 2231–2237 (2012).
42. Meléndez J., North M., Villuendas P., One-component catalysts for cyclic carbonate synthesis. *Chem. Commun.*, **18**, 2577–2579 (2009).
43. Clegg W., Harrington R. W., North M., Pasquale R., Cyclic carbonate synthesis catalysed by bimetallic aluminium-salen complexes. *Chem. Eur. J.*, **16**, 6828–6843 (2010).
44. Castro-Osma J. A., North M., Wu X., Synthesis of cyclic carbonates catalysed by chromium and aluminium salphen complexes. *Chem. Eur. J.*, **22**, 2100–2107 (2016).
45. Meléndez J., North M., Pasquale R., Synthesis of cyclic carbonates from atmospheric pressure carbon dioxide using exceptionally active aluminium(salen) complexes as catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**(21), 3323–3326 (2007).
46. Barthel A., Saih Y., Gimenez M., Pelletier J. D. A., Kühn F. E., D'Elia V., Basset J.-M., Highly integrated CO₂ capture and conversion: direct synthesis of cyclic carbonates from industrial flue gas, *Green Chem.*, **18**, 3116–3123 (2016).
47. Sodpiban O., Del Gobbo S., Barman S., Aomchad V., Kidkhunthod P., Ould-Chikh S., Poater A., D'Elia V., Basset J.-M., Synthesis of well-defined yttrium-based Lewis acids by capture of a reaction intermediate and catalytic application for cycloaddition of CO₂ to epoxides under atmospheric pressure. *Catal. Sci. Technol.*, **9**, 6152–6165 (2019).
48. Ingram I. D. V., North M., Wu X., Halide-free synthesis of cyclic and polycarbonates, Chemistry beyond Chloride, Springer International Publishing, Switzerland, pp. 413–434 (2016).
49. Kleij A. W., Advancing halide-free catalytic synthesis of CO₂ based heterocycles. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **24**, 72–81 (2020).
50. Xu B., Wang P., Lv M., Yuan D., Yao Y., Transformation of carbon dioxide into oxazolidinones and cyclic carbonates catalyzed by rare-earth-metal phenolates. *ChemCatChem*, **8**, 2466–2471 (2016).
51. Qin J., Wang P., Li Q., Zhang Y., Yuan D., Yao Y., Catalytic production of cyclic carbonates mediated by lanthanide phenolates under mild conditions. *Chem. Commun.*, **50**, 10952–10955 (2014).
52. Qu L., del Rosal I., Li Q., Wang Y., Yuan D., Yao Y., Maron L., Efficient CO₂ transformation under ambient condition by heterobimetallic rare earth complexes: experimental and computational evidences of synergistic effect. *J. CO₂ Util.*, **33**, 413–418 (2019).

53. Decortes A., Haak R. M., Martín C., Belmonte M. M., Martin E., Benet-Buchholz J., Kleij A. W., Copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide mediated by Yb(salen)-based complexes. *Macromolecules*, **48**, 8197–8207 (2015).
54. Castro-Gomez F., Salassa G., Kleij A. W., Bo C., A DFT study on the mechanism of the cycloaddition reaction of CO₂ to epoxides catalyzed by Zn(salphen) complexes. *Chem. Eur. J.*, **19**, 6289–6298 (2013).
55. Wang T.-T., Xie Y., Deng W.-Q., Reaction mechanism of epoxide cycloaddition to CO₂ catalyzed by salen-M (M = Co, Al, Zn). *J. Phys. Chem.*, **118**, 9239–9243 (2014).
56. Tomasini M., Duran J., Simon S., Azofra L. M., Poater A., Towards mild conditions by predictive catalysis via sterics in the Ru-catalyzed hydrogenation of thioesters. *Mol. Catal.*, **510**, 111692 (2021).
57. Escayola S., Poater J., Ramos M., Luque-Urrutia J.-A., Duran J., Simon S., Solà M., Cavallo L., Nolan S. P., Poater A., Chelation enforcing a dual gold configuration in the catalytic hydroxyphenoxylation of alkynes. *Appl. Organomet. Chem.*, e6362 (2021).
58. Escayola S., Solà M., Poater A., Mechanism of the facile nitrous oxide fixation by homogeneous ruthenium hydride pincer catalysts. *Inorg. Chem.*, **59**, 9374–9383 (2020).
59. Luque-Urrutia J.-A., Poater A., The fundamental non innocent role of water for the hydrogenation of nitrous oxide by PNP pincer Ru-based catalysts. *Inorg. Chem.*, **56**, 14383–14387 (2017).
60. Gómez-Suárez A., Oonishi Y., Martin A. R., Vummaleti S. V. C., Nelson D. J., Cordes D. B., Slawin A. M. Z., Cavallo L., Nolan S. P., Poater A., On the mechanism of the digold(I)-hydroxide-catalysed hydrophenoxylation of alkynes. *Chem. Eur. J.*, **22**, 1125–1132 (2016).
61. Poater A., Vummaleti S. V. C., Pump E., Cavallo L., Comparing Ru and Fe-catalyzed olefin metathesis. *Dalton Trans.*, **43**, 11216–11220 (2014).
62. Becke A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev.*, **38**, 3098–3100 (1988).
63. Perdew J. P., Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, **33**, 8822–8824 (1986).
64. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J., Gaussian 09 Revision D.01, Gaussian, Inc., 2016. Wallingford CT.
65. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, **132**, 154104 (2010).
66. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R., Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.*, **97**, 2571–2577 (1992).
67. Bergner A., Dolg M., Küchle W., Stoll H., Preuß H., Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17. *Mol. Phys.*, **80**, 1431–1441 (2006).
68. Becke A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648–5652 (1993).

69. Kendall R. A., Dunning T. H., Harrison R. J., Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.*, **96**, 6796–6806 (1992).
70. Tomasi J., Persico M., Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent. *Chem. Rev.*, **94**, 2027–2094 (1994).
71. Yingcharoen P., Kongtes C., Arayachukiat S., Suvarnapunya K., Vummaleti S. V. C., Wannakao S., Cavallo L., Poater A., D'Elia V., Assessing the pKa-dependent activity of hydroxyl hydrogen bond donors in the organocatalyzed cycloaddition of carbon dioxide to epoxides: experimental and theoretical study. *Adv. Synth. Catal.*, **361**, 366–373 (2019).
72. Kumar V., Chawla M., Cavallo L., Basit Wani A., Manhas A., Kaur S., Poater A., Chadar H., Upadhyay N., Complexation of trichlorosalicylic acids by alkaline and first row transition metals as a switch for their antibacterial activity. *Inorg. Chim. Acta*, **469**, 379–386 (2018).
73. Das T. K., Poater A., Review on use of heavy metal deposits from water treatment waste towards catalytic chemical syntheses. *Int. J. Mol. Sci.*, **22**(24), 13383–133410 (2021).
74. Mayer I., Charge, bond order and valence in the ab initio SCF theory. *Chem. Phys. Lett.*, **97**, 270–274 (1983).
75. Mayer I., Bond order and valence: relations to Mulliken's population analysis. *Int. J. Quant. Chem.*, **26**, 151–154 (1984).
76. Poater J., Gimferrer M., Poater A., Covalent and ionic capacity of MOFs to sorb small gas molecules. *Inorg. Chem.*, **57**, 6981–6990 (2018).
77. Poater A., Gallegos Saliner A., Solà M., Cavallo L., Worth A. P., Computational methods to predict the reactivity of nanoparticles through structure-property relationships. *Expert Opin. Drug Deliv.*, **7**, 295–305 (2010).
78. Poater A., Vummaleti S. V. C., Pump E., Cavallo L., Comparing Ru and Fe-catalyzed olefin metathesis. *Dalton Trans.*, **43**, 11216–11220 (2014).
79. Casitas A., Poater A., Solà M., Stahl S. S., Costas M., Ribas X., Molecular mechanism of acid-triggered aryl-halide reductive elimination in well-defined aryl-Cu-IIIhalide species. *Dalton Trans.*, **39**, 10458–10463 (2010).
80. Poater A., Cosenza B., Correa A., Giudice S., Ragone F., Scarano V., Cavallo L., SambVca: a web application for the calculation of buried volumes of N-heterocyclic carbene ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**(13), 1759–1766 (2009).
81. Falivene L., Cao Z., Petta A., Serra L., Poater A., Oliva R., Scarano V., Cavallo L., Towards the online computer-aided design of catalytic pockets. *Nat. Chem.*, **11**, 872–879 (2019).
82. Geerlings P., Chamorro E., Chattaraj P. K., De Proft F., Gázquez J. L., Liu S., Morell C., Toro-Labbé A., Vela A., Ayers P., Conceptual density functional theory: status, prospects, issues. *Theor. Chem. Acc.*, **139**, 36–54 (2020).

Capítol 8

Conclusions

8. Conclusions

En aquest capítol es descriuen les conclusions generals obtingudes durant la tesi doctoral.

El primer objectiu, d'estudiar computacionalment el mecanisme de la hidrogenació de CO_2/CO a metanol mitjançant el sistema $\text{Cu}/2\text{D-Mo}_2\text{C-0.67 O}^* \text{ ML}$, s'ha assolit amb èxit. Els perfils energètics han permès identificar les rutes més viables per a la formació de metanol i aigua, destacant la via de formació de format com la més favorable per a la hidrogenació de CO_2 , i la via de formació de l'intermedi HCOH per a la conversió de CO a metanol. L'anàlisi energètica confirma que ambdues transformacions són viables sota condicions de reacció, justificant la baixa selectivitat cap a un sol producte. L'estudi també destaca el caràcter heterolític de les activacions d'hidrogen i el paper actiu de la interfície $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CO}_x$ en el mecanisme catalític. A més, s'han identificat perfils viables per a la reacció RWGS i els seus passos limitants, aportant una comprensió mecanística valuosa per al disseny de catalitzadors innovadors orientats a la valorització del CO_2 .

El segon objectiu, d'estudiar teòricament l'activació de CO_2 mitjançant metalls de transició suportats en MXenes, ha estat plenament assolit. Els càlculs computacionals han revelat diferències clau entre els SACs sobre Mo_2CO_x i Ti_2CO_x : mentre els primers afavoreixen la quimisorció i la ruptura de l'enllaç O-CO per la seva major oxofilicitat i transferència electrònica, els segons mostren fisorció predominant degut a càrregues més negatives. Els estats de transició en els sistemes Mo_2CO_x són més estables i exoenergètics, amb barreres d'activació més baixes, en línia amb els principis de Hammond i Brønsted–Evans–Polanyi. L'ús d'aprenentatge automàtic ha permès predir energies d'adsorció amb alta precisió a partir de descriptors electrònics, facilitant el disseny racional de catalitzadors. Així, els sistemes Mo_2CO_x emergeixen com opcions prometedores per a tecnologies eficients de conversió de CO_2 .

El tercer objectiu, centrat en l'avaluació de catalitzadors monoatòmics suportats en $\text{g-C}_3\text{N}_4$ per a la reducció electroquímica del CO_2 (CO_2RR), ha estat àmpliament assolit. L'estudi computacional ha identificat els mecanismes de reacció, sobrepotencials i productes més probables per a diversos metalls. Els sistemes $\text{Cu}_1@\text{g-C}_3\text{N}_4$ i $\text{Ag}_1@\text{g-C}_3\text{N}_4$ han mostrat alta eficiència en la primera transferència protó-electró, mentre que $\text{Au}_1@\text{g-C}_3\text{N}_4$ destaca per la formació de CH_4 . $\text{Ni}_1@\text{g-C}_3\text{N}_4$ ha emergit com un dels sistemes més prometedors per a la conversió selectiva de CO_2 a CH_4 i MeOH , ja que requereixen un sobrepotencial baix i mostren una mínima competència amb la reacció d'evolució d'hidrogen. Aquest treball proporciona criteris clau per al disseny racional de nous electrocatalitzadors selectius i eficients.

El quart i últim objectiu, d'avaluar la reactivitat de complexos metàl·lics de Sc, Y, Co i Cr amb lligands salen per a la cicloadició de CO_2 amb epòxids, ha estat plenament completat. Gràcies a una prèvia col·laboració experimental i un estudi teòric detallat, s'ha evidenciat que els complexos amb metalls del grup III (especialment l'itri) presenten barreres d'activació més baixes, afavorint la formació de carbonats cíclics. L'angle de "mossegada" ha estat clau per explicar l'eficiència catalítica, especialment en sistemes amb centres metàl·lics de gran radi atòmic. Els resultats també han mostrat que aquests catalitzadors poden ser actius sota condicions moderades amb epòxids industrialment rellevants, obrint noves vies per a la valorització sostenible del CO_2 .

Capítol 9

Informació de Suport

9.1. Informació de Suport del Capítol 4

A continuació es mostren totes les discussions, figures i taules addicionals ordenades per ordre de menció dins del Capítol 4 (Estudi teòric de la hidrogenació de CO_2/CO a metanol).

Hidrogenació del CO_2 a metanol (A)

Formació d' H_2O a partir de la desorció de metanol (A2)

La *Figura-IS 4.1* mostra la formació d'aigua a partir del CH_3OH desorbit mitjançant 99 kJ mol^{-1} de la hidrogenació de CO_2 (ruta **A2**). L'oxigen adsorbit a la superfície s'hidrogena a través de l'estat de transició heterolític (TS1), que condueix a l'enllaç O-H, i l'altre protó H^* s'adsorbeix a la interfície $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CO}_x$. El TS2, amb una barrera energètica de 100 kJ mol^{-1} , permet obtenir l'aigua. Després de la seva desorció utilitzant 65 kJ mol^{-1} , es recupera la superfície inicial $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CO}_x$.

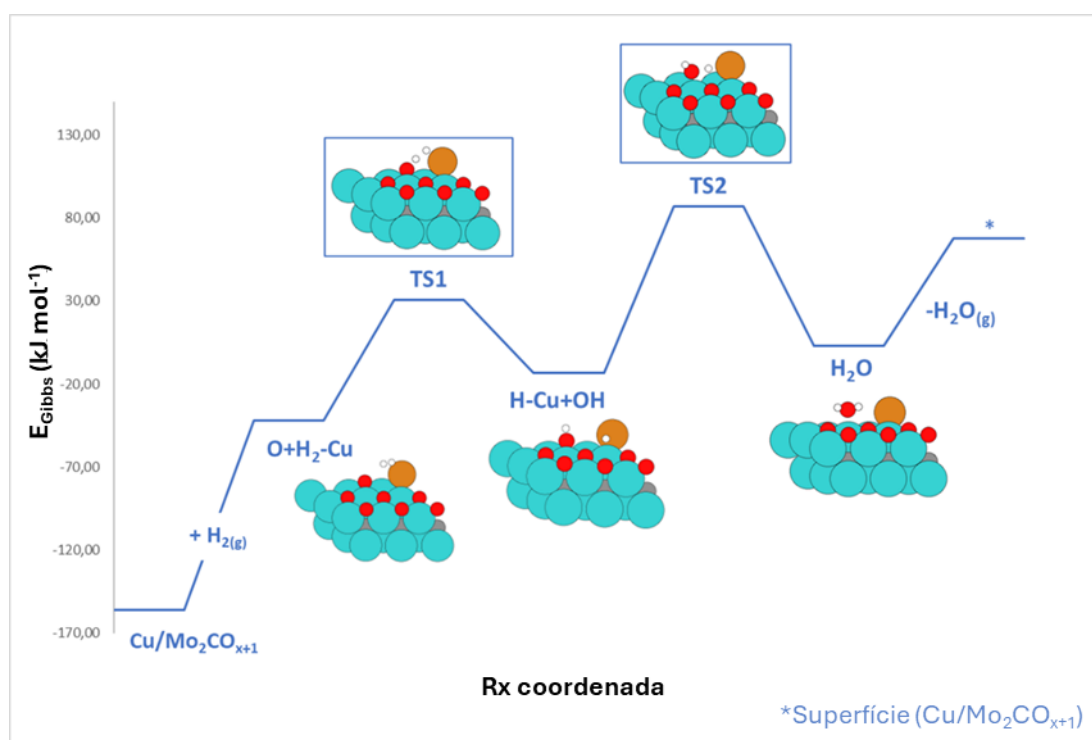


Figura-IS 4.1. Perfil energètic per a la reacció d' O^* i $\text{H}_2(\text{g})$ per formar aigua a partir de la desorció de CH_3OH . Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició (enquadrats)) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol^{-1} (E_{rel}).

Perfil de les energies de Gibbs per la hidrogenació de CO₂ (A2)

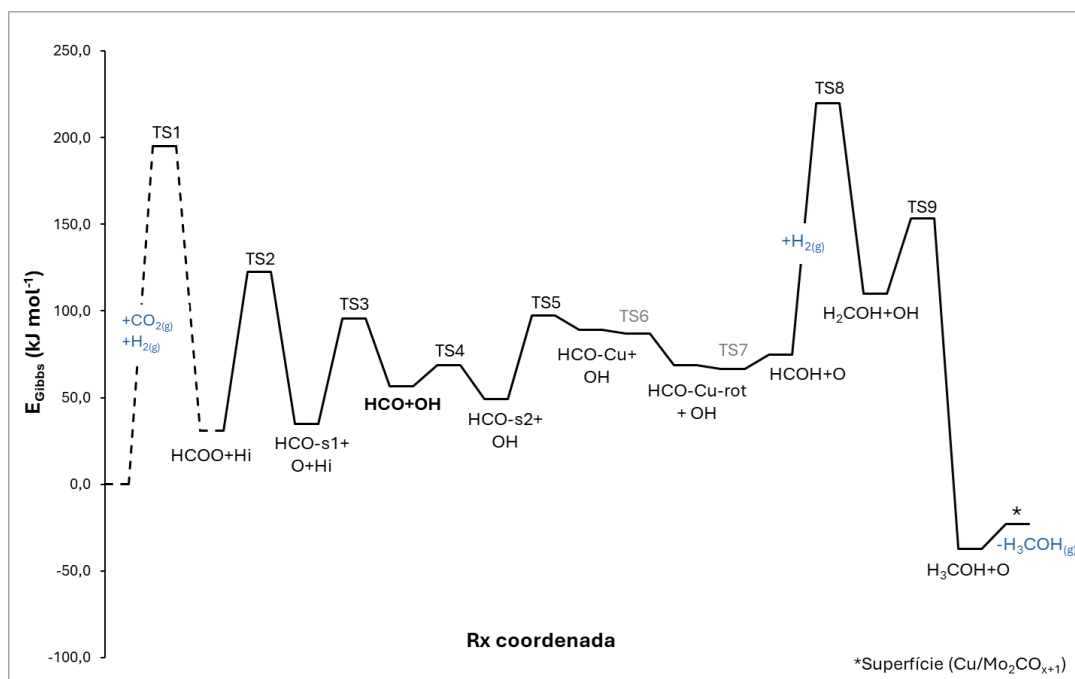


Figura-IS 4.2. Perfil energètic de les energies de Gibbs per a la reacció de $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ per formar metanol a partir d'espècies HCOO^* (**A2**). Les espècies en fase gasosa estan en blau i els estats de transició sense barrera en gris. Les correccions termodinàmiques es van calcular mitjançant termodinàmica estadística a 503.15 K i valors de pressió de 5 bar (CO_2 , H_2O), 15 bar (H_2) i 2.5 bar (CO , CH_3OH) per construir el perfil energètic de Gibbs.

Formació de metanol a través de la ruta A3

El camí **A3** s'ha caracteritzat localitzant els intermedis i els estats de transició relacionats. No obstant això, és menys factible que l'anterior (**A2**) a causa de les seves barreres d'energia més altes. El seu perfil es mostra a la *Figura-IS 4.3*. Un cop s'obté el HCOO^* , de la mateixa manera que s'ha descrit anteriorment en el Capítol 3 dins la Secció 4.4.1, una nova molècula de H_2 s'adsorbeix per continuar amb la hidrogenació. Contràriament, l'espècie HCOOH^* s'obté a través d'una barrera d'energia de 87 kJ mol^{-1} . Aquest estat de transició heterolític (TS2) condueix a la formació de HCOOH^* i altres dos protons H^* adsorbits a la interfície Cu/ Mo_2C . Posteriorment, un H^* de la interfície promou la formació de H_2COOH . Aquest pas requereix superar una barrera d'energia de 86 kJ mol^{-1} (TS3). En aquest punt, es descriuen els passos següents reportats anteriorment.²⁹ Per arribar al metanol, el pas següent és trencar l'enllaç C–OH de H_2COOH^* per obtenir H_2CO^* . Al mateix temps, també s'obté aigua. La barrera d'energia és d'aproximadament 117 kJ mol^{-1} , que és la més alta del perfil energètic (TS4). Un cop es forma l'aigua, aquesta transfereix hidrogen al formaldehid, produint metoxi. Aquest pas és exoenergètic i té una petita barrera d'energia (TS5). L'últim pas és una segona transferència de protons del grup OH^* al metoxi per produir espècies de metanol. Aquest darrer estat de transició (TS6) mostra una barrera d'energia de 57 kJ mol^{-1} . Finalment, el metanol es desorbeix amb un cost energètic de 86 kJ mol^{-1} .

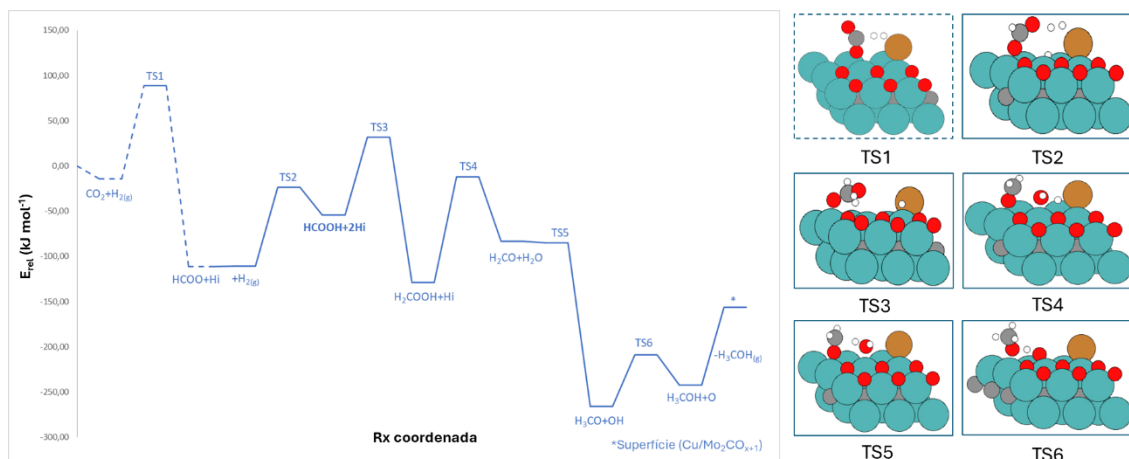


Figura-IS 4.3. Perfil energètic (**A3**) per a la reacció de CO_2 i 2H_2 per formar metanol a partir d'espècies HCOO^* . Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició (enquadrats)) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol^{-1} (E_{rel}).

Hidrogenació de CO a metanol (B)

Rutes a partir de l'espècie HCO

Els perfils d'energia HCO corresponents, només tenint en compte l'energia dels intermedis de reacció, es mostren a la *Figura-IS 4.4*. La ruta més factible (**B2**) es descriu al Capítol 4 dins la secció 4.4.2, mentre que la resta de vies s'expliquen a continuació.

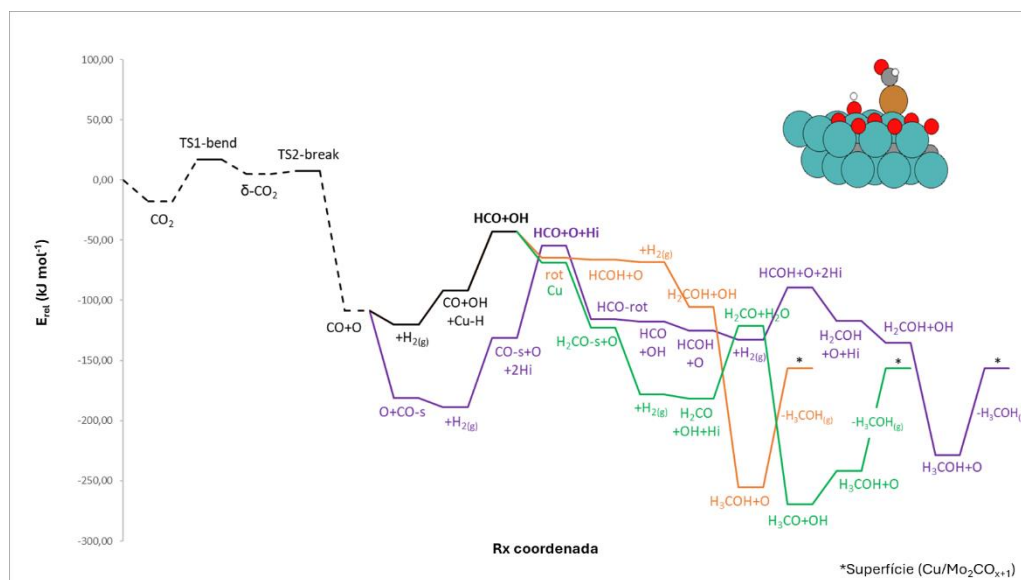


Figura-IS 4.4. Perfils energètics per a la reacció de CO_2 i 2H_2 per formar metanol a través de tres camins diferents d'espècies HCO^* : HCOH^* (traça taronja), H_2CO^* sobre suport (traça verda) i HCO sobre suport (traça lila), respectivament. Els rastres negres i discontinus són passos comuns per a tots els perfils. Les energies dels mínims i els estats de transició fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol^{-1} (E_{rel}).

Formació de metanol a través de la ruta *B2sup*

La *Figura-IS 4.5* considera la possibilitat de formar espècies HCO sobre el suport (Mo₂CO_x) en lloc de sobre el centre de Cu. Aquí, descrivim l'energia dels estats de transició relacionats i la seva viabilitat energètica.

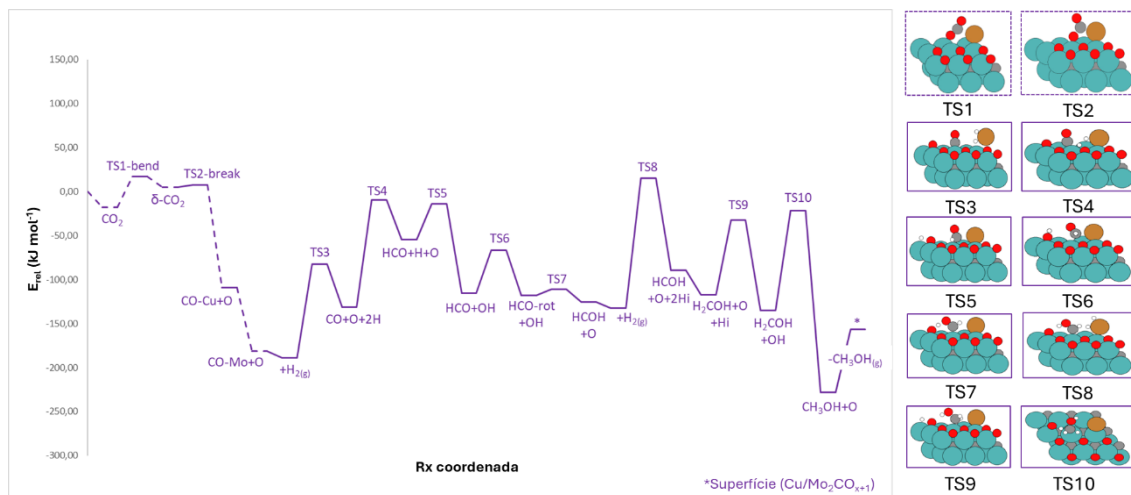


Figura-IS 4.5. Perfil energètic per a la reacció de CO₂ i 2H₂ per formar metanol a partir d'espècies HCOH* sobre el suport Mo₂CO_x. Les traces en ratlles discontinües són passos comuns per a tots els perfils. Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició (enquadrats)) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}).

Aquest mecanisme comença amb la migració del CO* des del Cu cap al suport Mo₂C, on la seva estabilització augmenta considerablement, alliberant 72 kJ mol⁻¹. En aquest cas, l'àtom de carboni del CO* està directament enllaçat a llocs *hcp* del Mo₂C. Després, una nova molècula de H₂ entra al sistema. En contrast amb els camins avaluats anteriorment, la seva activació procedeix a través d'un estat de transició homolític (TS3), amb una barrera energètica de 106 kJ mol⁻¹, i forma un parell d'enllaços H-Cu. Això probablement es deu a la distància entre el grup CO* i la interfície Cu, que no permet una escissió heterolítica. Un cop es produeix aquesta activació, el mecanisme avança cap a la formació d'espècies HCO* mitjançant la transferència del hidrur des de la interfície Cu/Mo₂CO_x cap al grup CO*, requerint 122 kJ mol⁻¹ (TS4). Posteriorment, es considera la formació de OH* mitjançant la transferència d'hidrogen del segon H* de H₂, facilitant el pas següent de la reacció. La formació de OH* requereix 40 kJ mol⁻¹ com a barrera d'energia (TS5). A continuació, un pas addicional permet el procés d'hydrogenació. L'HCO* rota fins que l'àtom d'oxigen queda orientat cap al grup OH*, mitjançant una barrera d'energia de 49 kJ mol⁻¹ (TS6). Després, la transferència de protó des de l'OH* al HCO* sobre llocs *hcp* de Mo₂C condueix a O* i HCOH*, respectivament, i només requereix 7 kJ mol⁻¹ (TS7). Aquesta última espècie adsorbida sobre el suport és més estable que les espècies HCOH* obtingudes prèviament, adsorbides sobre Cu, mitjançant les rutes COH* i HCOH*. Un cop s'obté l'espècie HCOH*, s'introdueix una segona molècula de H₂ al sistema per continuar amb la reacció d'hydrogenació. Aquesta activació de H₂, la més energèticament exigent d'aquest perfil, procedeix mitjançant una escissió homolítica (TS8) a causa de la distància entre HCOH* i la interfície Cu. Aquest pas forma dos nous enllaços H-Cu, amb una barrera d'energia igual a 148 kJ mol⁻¹, i resulta ser el pas més exigent energèticament d'aquest perfil. Aquest estat

de transició augmenta la seva barrera d'energia en 42 kJ mol^{-1} en comparació amb la primera activació homolítica de H_2 en aquest perfil (TS3). Aquest increment podria ser causat per efectes de repulsió entre els diferents compostos adsorbits al sistema. Tanmateix, un d'aquests nous enllaços H-Cu permet la formació ràpida de l'espècie H_2COH^* a partir d'un H^* adsorbit del centre de Cu cap a l'àtom de carboni de l'espècie HCOH^* . Atès que aquest pas té una barrera d'energia negligible, no està inclòs en el perfil energètic. La formació de l'últim enllaç C-H per formar metanol no es produeix mitjançant una transferència directa d' H^* cap a H_2COH^* . En canvi, H^* es transfereix des de l' OH^* , i aquesta última espècie transporta l'hidrogen cap a H_2COH^* , conduint a O^* i CH_3OH^* , respectivament. La transferència d'hidrogen cap a O^* adsorbit per formar OH^* té una barrera d'energia igual a 85 kJ mol^{-1} (TS9). La transferència d'hidrogen des de OH^* cap a H_2COH^* produeix metanol amb una barrera d'energia assumible de 114 kJ mol^{-1} (TS10). Finalment, el metanol es desorbeix amb un cost energètic de 72 kJ mol^{-1} .

Perfil de les energies de Gibbs per la hidrogenació de CO (B2)

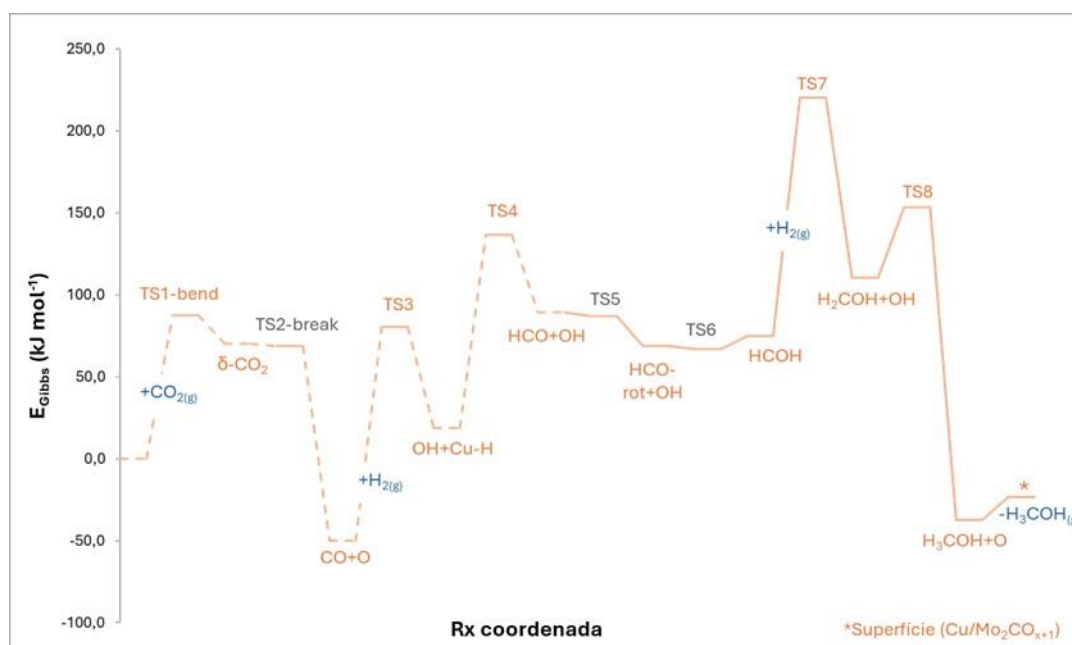


Figura-IS 4.6. Perfil energètic per les energies de Gibbs de CO_2 i 2H_2 per formar metanol a partir de l'espècie HCOH^* (B2). Les espècies en fase gasosa estan en blau i els estats de transició sense barrera en gris. Les correccions termodinàmiques es van calcular mitjançant termodinàmica estadística a 503.15 K i valors de pressió de 5 bar (CO_2 , H_2O), 15 bar (H_2) i 2.5 bar (CO , CH_3OH) per construir el perfil energètic de Gibbs.

Perfil de les energies de Gibbs per la hidrogenació de CO (B2+B2sup)

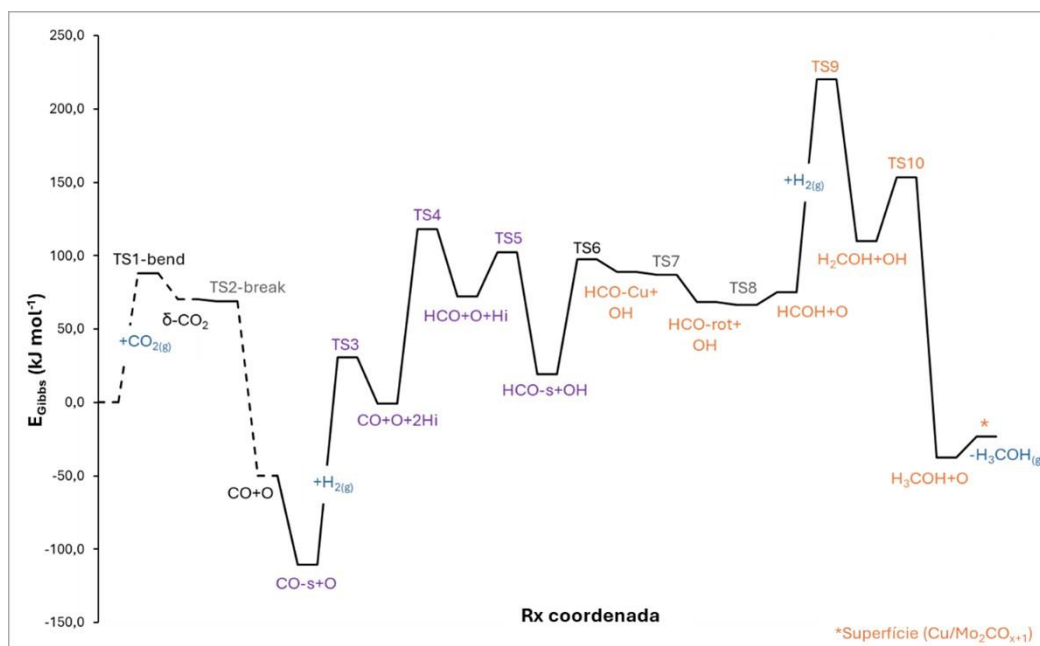


Figura-IS 4.7. Perfil energètic de les energies de Gibbs de CO₂ i 2H₂ per formar metanol a partir d'espècies HCOH* en el suport (etiquetes liles, **B2sup**) a espècies HCOH* al centre de Cu (etiquetes taronges, **B2**). Les espècies en fase gasosa estan en blau i els estats de transició sense barrera en gris. Les correccions termodinàmiques es van calcular mitjançant termodinàmica estadística a 503.15 K i valors de pressió de 5 bar (CO₂, H₂O), 15 bar (H₂) i 2.5 bar (CO, CH₃OH) per construir el perfil energètic de Gibbs.

Formació de metanol a través de la ruta B3

L'última ruta, a través de l'espècie H₂CO* (Figura-IS 4.8), incrementa el nombre d'intermedis més estables. La química s'avalua inicialment sobre l'àtom de Cu (Cu-H₂CO) abans de moure's a la superfície de Mo₂CO_x a causa d'una millor estabilització (H₂CO-S). Així, posteriorment estudiem els possibles estats de transició mostrats al perfil i les barreres energètiques que confirmen la seva potencial viabilitat. A partir de les espècies HCO* i OH* obtingudes, el mecanisme pot avançar mitjançant una transferència de protons des de OH* cap a la interfície Cu/2D-Mo₂CO_x per facilitar la formació de H₂CO* i O* (TS5). Aquest pas té una barrera d'energia de 69 kJ mol⁻¹, elevat l'intermedi H₂CO* unit a l'àtom de Cu. L'H₂CO* s'estabilitza encara més en migrar cap al suport, és a dir, els llocs *hcp* sobre Mo₂C, en un procés que allibera 54 kJ mol⁻¹. Per avançar en la hidrogenació, és necessària una segona molècula d'H₂. L'adsorció d'H₂ allibera 55 kJ mol⁻¹. La molècula d'H₂ es divideix llavors en dos nous enllaços: un àtom d'H sobre l'O* coadsorbit, formant un grup OH*, i l'altre àtom d'H s'adsorbeix a la interfície Cu/2D-Mo₂CO_x mitjançant un estat de transició heterolític (TS6) d'aproximadament 42 kJ mol⁻¹. A continuació, es produeix una transferència de protó des de l'àtom H* adsorbit a la interfície cap al grup OH*, donant lloc a H₂O*, que requereix una barrera energètica de 106 kJ mol⁻¹ (TS7). Aquest pas és el segon més exigent energèticament en aquest mecanisme. En aquest punt, són necessàries dues transferències de protons per obtenir metanol. L'aigua participa primer transferint un protó, formant metoxi (OCH₃*) i un grup OH*. Aquest OH* transfereix després un protó al metoxi, produint metanol. Ambdues transferències de protons tenen barreres energètiques

assequibles, és a dir, 60 i 61 kJ mol⁻¹ (TS8 i TS9). Finalment, el metanol es desorbeix amb un cost energètic de 85 kJ mol⁻¹.

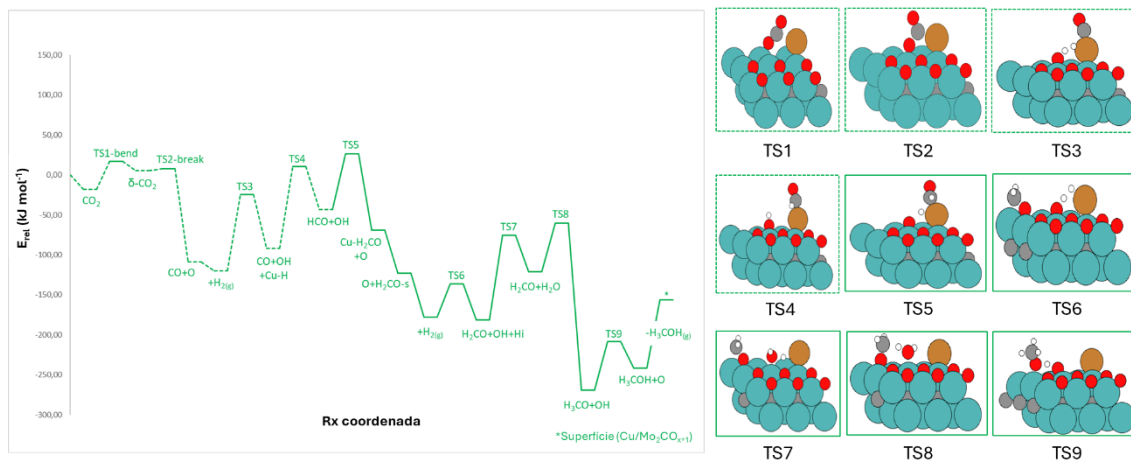


Figura-IS 4.8. Perfil energètic per a la reacció de CO_2 i 2H_2 per formar metanol a partir d'espècies H_2CO^* . Els rastres vermells són passos comuns per a tots els perfils. Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició (enquadrats)) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}).

Rutes per la RWGS (C)

Descripció dels mecanismes obtinguts per l'obtenció d'aigua a través de la RWGS

Els camins generals de la RWGS seguint la formació de COOH^* (traços verds) es descriuen a la Figura-IS 4.9. Hi ha dos camins diferents a partir d'aquest primer intermedi. La línia verd clar mostra la possible ruta a la interfície $\text{Cu}/2\text{D-Mo}_2\text{C}-0.67 \text{ O}^* \text{ ML}$ d'oxigen des de la ruptura de l'enllaç $\text{CO}-\text{OH}$ de l'espècie COOH^* . Després d'això, el CO es desorbeix i el grup OH^* roman a la superfície. Aquest últim grup pot ser hidrogenat a aigua mitjançant l'àtom H^* adsorbit a la interfície produït de l'escissió prèvia d' H_2 per obtenir COOH^* (**C2**). La línia verd fosc mostra el segon camí possible, que considera que el H^* s'uneix a l'àtom de carboni del COOH^* per produir àcid fòrmic (HCOOH^*) sobre el suport. A continuació, la ruptura d'un dels enllaços $\text{C}-\text{O}$ condueix als grups HCO^* i OH^* adsorbits als llocs *hcp* del Mo_2C . L'últim pas per a la formació d'aigua és la transferència d'un protó de l'espècie HCO^* al grup OH^* . Aquest últim pas també permet obtenir espècies CO^* que es poden desorbir per formar $\text{CO}(\text{g})$. A continuació, descrivim els mecanismes que impliquen l'intermedi (**C3**) HCOO^* (línia discontinua negra). Aquest intermedi s'obté a la interfície (TS1), però la reactivitat posterior es realitza al suport (traços negres i grisos). A més, el camí negre es divideix en dues rutes mecanístiques a causa de la diferència en geometria i barreres energètiques dels intermedis i estats de transició descrits a continuació. La ruta grisa mostra que el HCOO^* es divideix en l'àtom O^* al lloc *hcp* del Mo_2C i l'intermedi HCO^* , mentre que l'altre àtom H^* roman a la interfície metall-superfície. El pas següent és transferir un protó a l' O^* per obtenir el grup OH^* . En aquest cas, l' HCO^* està coordinat amb el centre metàl·lic. Aleshores, la ruptura de l'enllaç $\text{C}-\text{H}$ permet simultàniament la migració del CO^* cap al centre de Cu i la transferència d' H^* a O^* , en lloc de l' H^* adsorbit a la interfície. Així, el compost CO^* queda adsorbit a la part superior de l'àtom de coure, mentre

que el grup OH* roman a la superfície dels llocs *hcp* del Mo₂C i l'àtom H* a la interfície. El CO* pot ser desorbit, i l'últim pas per a la formació d'aigua és la transferència del protó de la interfície al grup OH*. La ruta negra mostra que HCOO* es divideix en grups HCO* i O*, i un àtom H* a la interfície. En aquest cas, l'intermedi HCO* s'uneix a l'àtom de coure i s'adsorbeix al buit de Mo. A causa de l'última geometria i posició dels àtoms descrits, aquest intermedi és més estable que el seu equivalent a la ruta grisa. En aquest punt, aquesta ruta podria prendre dues vies diferents (traços negres i vermells). La línia negra continua amb l'obtenció del grup OH*. L'intermedi HCO* transfereix el protó a l'àtom O* següent. Així, els compostos CO* i OH* queden adsorbits als llocs *hcp* del Mo₂C. El CO* es pot desorbir, i l'últim pas, com en la ruta blau fosc, per a la formació d'aigua és la transferència d'un protó de la interfície H* al grup OH*. Finalment, la línia vermella condueix a la formació d'OH* mitjançant O*-Mo i l'àtom H* a la interfície. Mentre s'obté OH*, HCO* roman unit a l'àtom de coure i adsorbit al llocs *hcp* del Mo₂C. L'últim pas es realitza amb les espècies OH* i HCO*, on l'HCO* transfereix el seu protó per obtenir H₂O* i CO*. Aquest últim pas és compartit amb la ruta COOH* (ruta verd fosc).

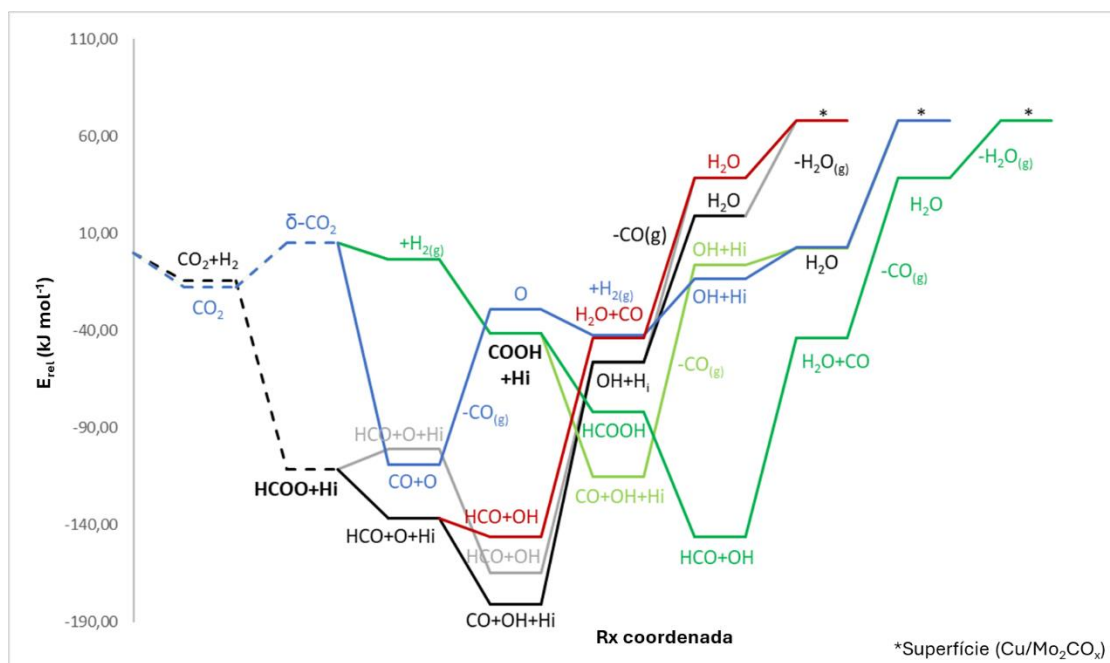


Figura-IS 4.9. Perfils d'energia per a la reacció RWGS de CO i H₂ per formar aigua a través de tres vies diferents: CO*+O* (línia blava), COOH* (línia verda) o HCOO* (línia grisa, vermella i negra), respectivament. Els intermedis en negre són comuns en vies més que avaluades. Les energies fan referència a l'energia dels reactius inicials en kJ mol^{-1} (E_{rel}). El perfil energètic només representa intermedis de reacció i no estats de transició.

Formació aigua a través de la ruta (C2)

Aquí, es presenta la ruta més factible de les espècies COOH (Figura-IS 4.10) per obtenir aigua. A partir de l'espècie $\delta\text{-CO}_2$, l'H₂ es fisisorbeix, alliberant 9 kJ mol^{-1} . A continuació, el pas d'hidrogenació per produir COOH* requeria una barrera energètica de 128 kJ mol^{-1} mitjançant un estat de transició heterolític (TS1) que produeix, tenint en compte els estats d'oxidació formals, un hidrur metàl·lic i un protó unit a l'oxigen del CO₂* doblegat. Llavors, es produeixen CO* i OH* escindint l'espècie COOH*; el CO* s'uneix a l'àtom de Cu mentre

que l'OH* es troba en un lloc *hcp* del Mo₂C vacant. Aquest pas té una barrera d'alta energia de 139 kJ mol⁻¹ (TS2). Aquest TS per obtenir CO* és el pas més exigent en energia d'aquesta ruta. La desorció del CO* requereix uns 109 kJ mol⁻¹. L'últim pas és l'obtenció d'aigua a partir de la transferència de protó del grup OH* al H* adsorbit a la interfície Cu/2D-Mo₂C-0.67 O* ML. Aquesta última barrera energètica és igual a 94 kJ mol⁻¹ (TS3). Finalment, l'aigua es desorbeix amb una penalització energètica de 65 kJ mol⁻¹.

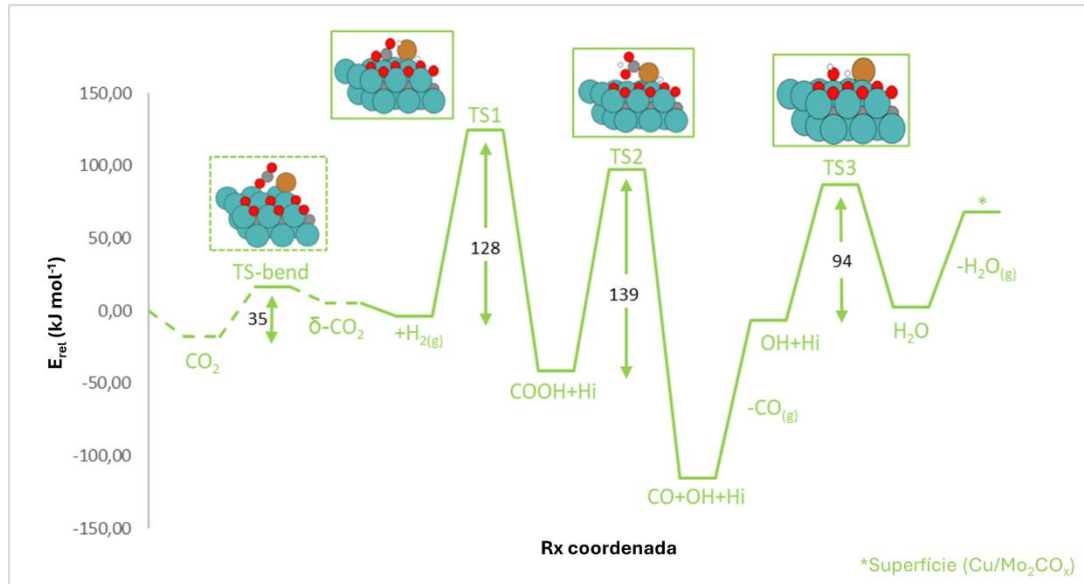


Figura-IS 4.10. Perfil energètic per a la reacció de CO₂ i H₂ per formar aigua mitjançant COOH* com a intermediari. Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició (enquadrats)) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}). Pels estats de transició descrits, es presenten les barreres de les seves respectives energies a les fletxes.

Formació aigua a través de la ruta (C3)

En el Capítol 4 dins la secció 4.4.4 de la RWGS, s'esmenta que l'aigua també es pot formar a partir del format (HCOO*). Aquesta ruta comença amb la hidrogenació directa de CO₂ per obtenir HCOO* sobre el suport (A2). A continuació, es descriuen diferents vies al text principal a causa de les barreres energètiques més factibles actuals: **C3-1** en gris (Figura-IS 4.11) i **C3-2** en negre (Figura-IS 4.12).

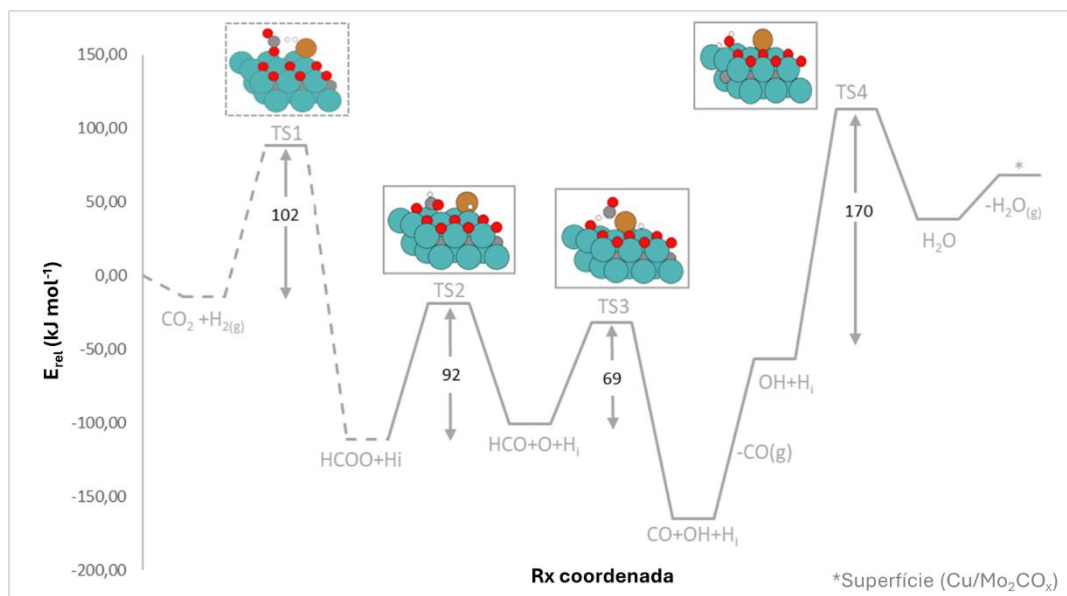


Figura-IS 4.11. Perfil energètic C3-1 per a la reacció de CO₂ i H₂ per formar aigua mitjançant HCOO* com a intermedi. Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició (enquadrats)) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}). Pels estats de transició descrits, es presenten les barreres de les seves respectives energies a les fletxes.

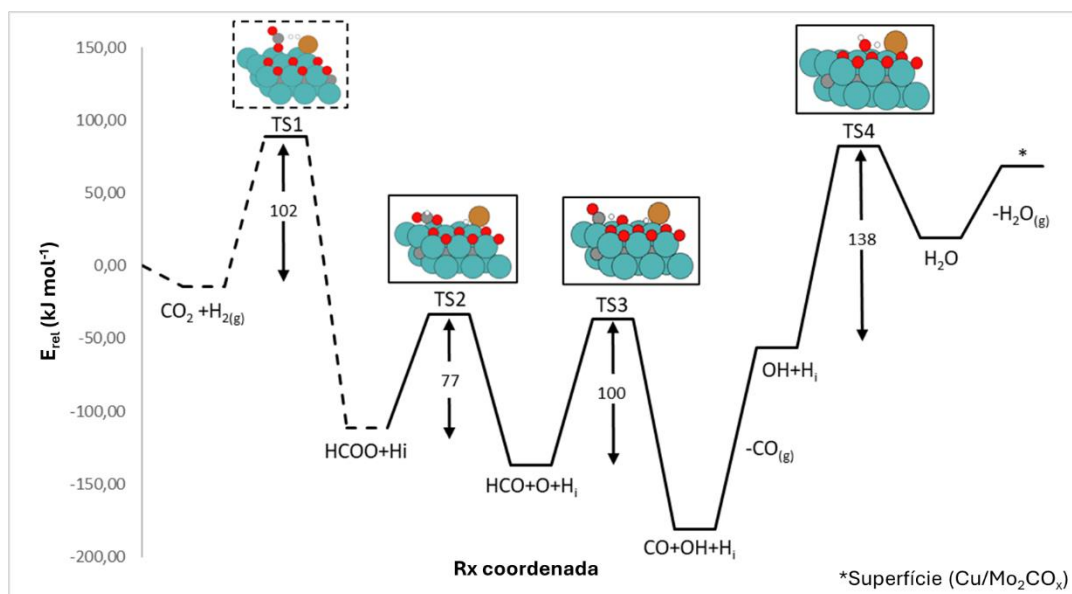


Figura-IS 4.12. Perfil energètic C3-2 per a la reacció de CO₂ i H₂ per formar aigua mitjançant HCOO* com a intermedi. Les energies computades per obtenir el perfil energètic (estats mínims i de transició (enquadrats)) fan referència a la suma dels reactius inicials i les energies del catalitzador en kJ mol⁻¹ (E_{rel}). Pels estats de transició descrits, es presenten les barreres de les seves respectives energies a les fletxes.

Anàlisi de la càrrega de Bader

Els valors de càrregues de Bader calculats, als quals es fa referència al Capítol 4 dins la secció 4.5, es resumeixen a les *Taules-IS 4.1-4.3*.

Taula-IS 4.1. Valors de càrregues de Bader corresponents als estats de transició de la divisió heterolítica de l'hidrogen per als passos catalítics dins de la (a) hidrogenació de CO₂, (b) hidrogenació de CO i (c) la reacció RWGS.

(a) Trencament heterolític H ₂		CO ₂ +H ₂		TS1		HCOO	
Àtoms	e ⁻ valència	Bader	δ	Bader	δ	Bader	δ
H1	1	1,009	-	0,888	+	0,876	+
H2--Cu	1	0,987	+	1,118	-	1,312	-
C	2	1,849	+	2,310	-	2,426	-
Cu	11	10,935	+	10,886	+	10,544	+

(b) Trencament heterolític H ₂		CO+H ₂		TS3		OH+Cu-H	
Àtoms	e ⁻ valència	Bader	δ	Bader	δ	Bader	δ
H1--O	1	0,993	+	0,511	+	0,415	+
H2--Cu	1	1,014	-	1,309	-	1,246	-
Cu	11	10,779	+	10,734	+	10,663	+
O	7	6,917	+	7,044	-	7,122	-

(c) Trencament heterolític H ₂		H ₂ *		TS		OH*+ H*	
Àtoms	e ⁻ valència	Bader	δ	Bader	δ	Bader	δ
O7-H1	1	0,935	+	0,520	+	0,411	+
Cu-H2	1	1,027	-	1,340	-	1,234	-
O7	7	6,912	+	7,038	-	7,118	-
Cu	11	10,860	+	10,805	+	10,753	+

Taula-IS 4.2. Valors de càrregues de Bader en l'anàlisi dels estats de transició al llarg de la via d'activació del CO₂.

Activació CO ₂		CO ₂		TS1 (157°)		CO ₂ -doblegat (136°)		TS2		CO ₂ -trencament	
Àtoms	e ⁻ valència	Bader	δ	Bader	δ	Bader	δ	Bader	δ	Bader	δ
O1	7	7,075	-	7,097	-	7,093	-	6,973	+	7,062	-
O2	7	7,111	-	7,053	-	7,029	-	7,070	-	6,909	+
O1-C-O2	2	1,837	+	2,040	-	2,405	-	2,768	-	2,963	-
Cu-O2	11	10,891	+	10,897	+	10,783	+	10,765	+	10,766	+

Taula-IS 4.3. Valors de càrregues de Bader corresponents als estats de transició de la divisió homolítica i heterolítica de l'H₂.

Activació H ₂		H ₂		TS		2H*	
Àtoms	e ⁻ valència	Bader	δ	Bader	δ	Bader	δ
H1	1	1,002	-	1,060	-	1,223	-
H2	1	1,001	-	1,185	-	1,231	-
H1-C	1	0,945	+	0,921	+	0,949	+
H2-C	1	0,941	+	0,912	+	0,923	+
C	2	3,059	-	3,091	-	3,050	-
Cu	11	10,905	+	10,581	+	10,656	+

9.2. Informació de Suport del Capítol 5

A continuació es mostren totes les figures i taules addicionals ordenades per ordre de menció dins el Capítol 5 (Estudi teòric de l'activació de CO₂).

Model catalitzador

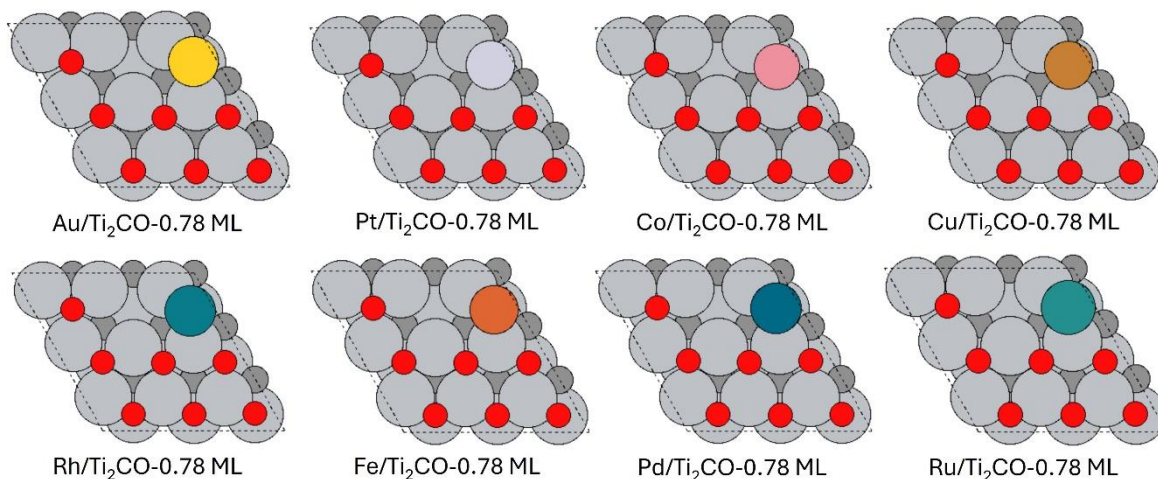


Figura-IS 5.1. Model 2 amb el lloc d'adsorció per als metalls de transició estudiats (M = Au, Pt, Co, Cu, Rh, Fe, Pd, Ru) i cobertura d'oxigen de 0.78 O* ML sobre el suport Ti₂C. Els àtoms estan acolorits: C (gris fort), Ti (gris clar) i O (vermell).

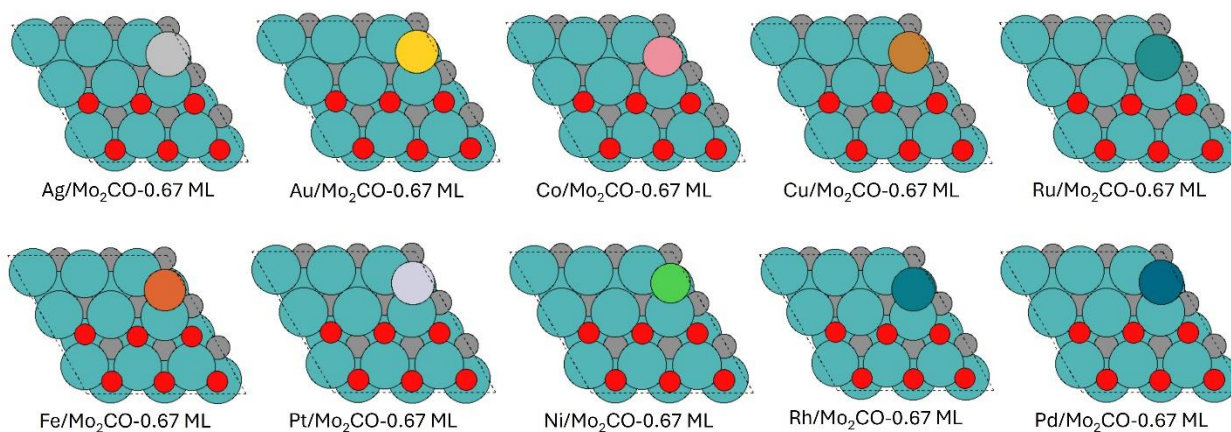
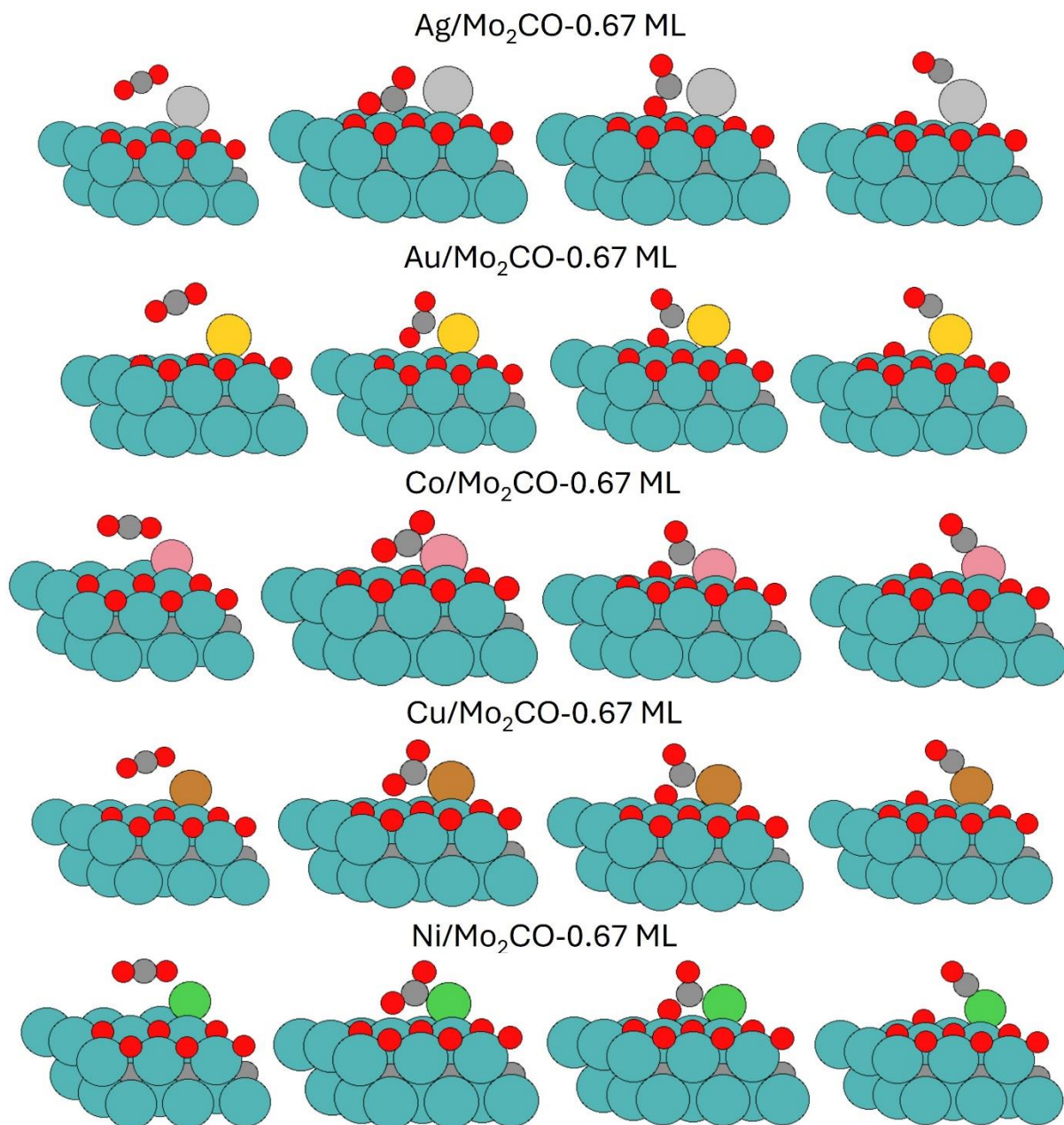


Figura-IS 5.2. Model 2 amb el lloc d'adsorció per als metalls de transició estudiats (M = Ag, Au, Co, Cu, Ru, Fe, Pt, Ni, Rh, Pd) i cobertura d'oxigen de 0.67 O* ML sobre el suport Mo₂C. Els àtoms estan acolorits: C (gris), M (turquesa) i O (vermell).



Intermedis i estats de transició optimitzats dels sistemes M/Mo₂C-0.67 O* ML

Figura-IS 5.3. Geometries dels mínims optimitzats d'activació de CO₂ en M/Mo₂CO_x utilitzant diferents metalls de transició (M = Ag, Au, Co, Cu, Ni) corresponents a l'estat inicial de CO₂, el CO₂ adsorbit i doblegat, l'estat de transició i el CO₂ trencat a CO + O respectivament per a cada columna. Els àtoms estan acolorits per C (gris), M (turquesa) i O (vermell).

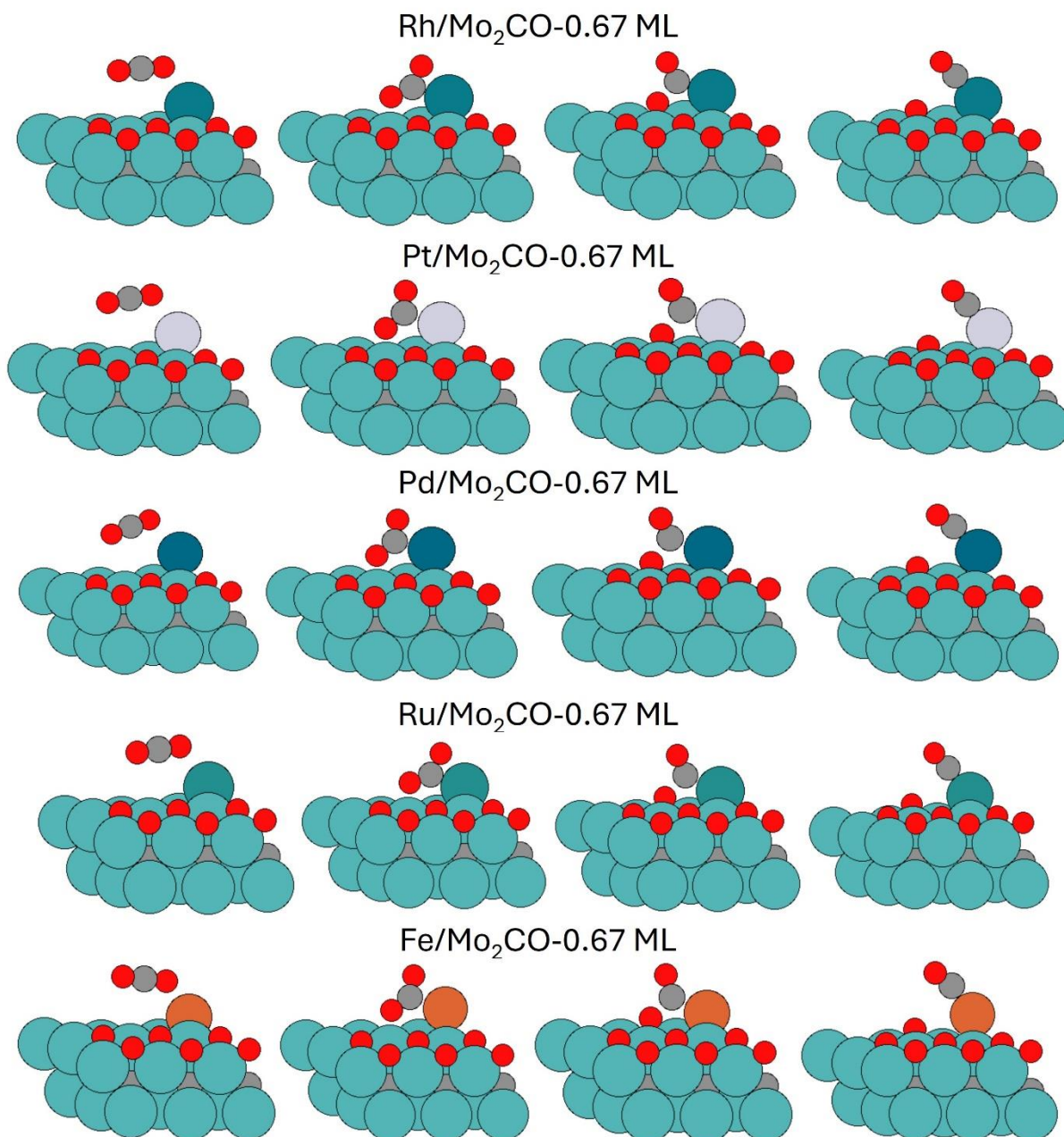


Figura-IS 5.4. Geometries dels mínims optimitzats d'activació de CO₂ en M/Mo₂CO_x utilitzant diferents metalls de transició (M = Rh, Pt, Pd, Ru, Fe) corresponents a l'estat inicial de CO₂, el CO₂ adsorbit i doblegat, l'estat de transició i el CO₂ trencat a CO + O respectivament per a cada columna. Els àtoms estan acolorits per C (gris), M (turquesa) i O (vermell).

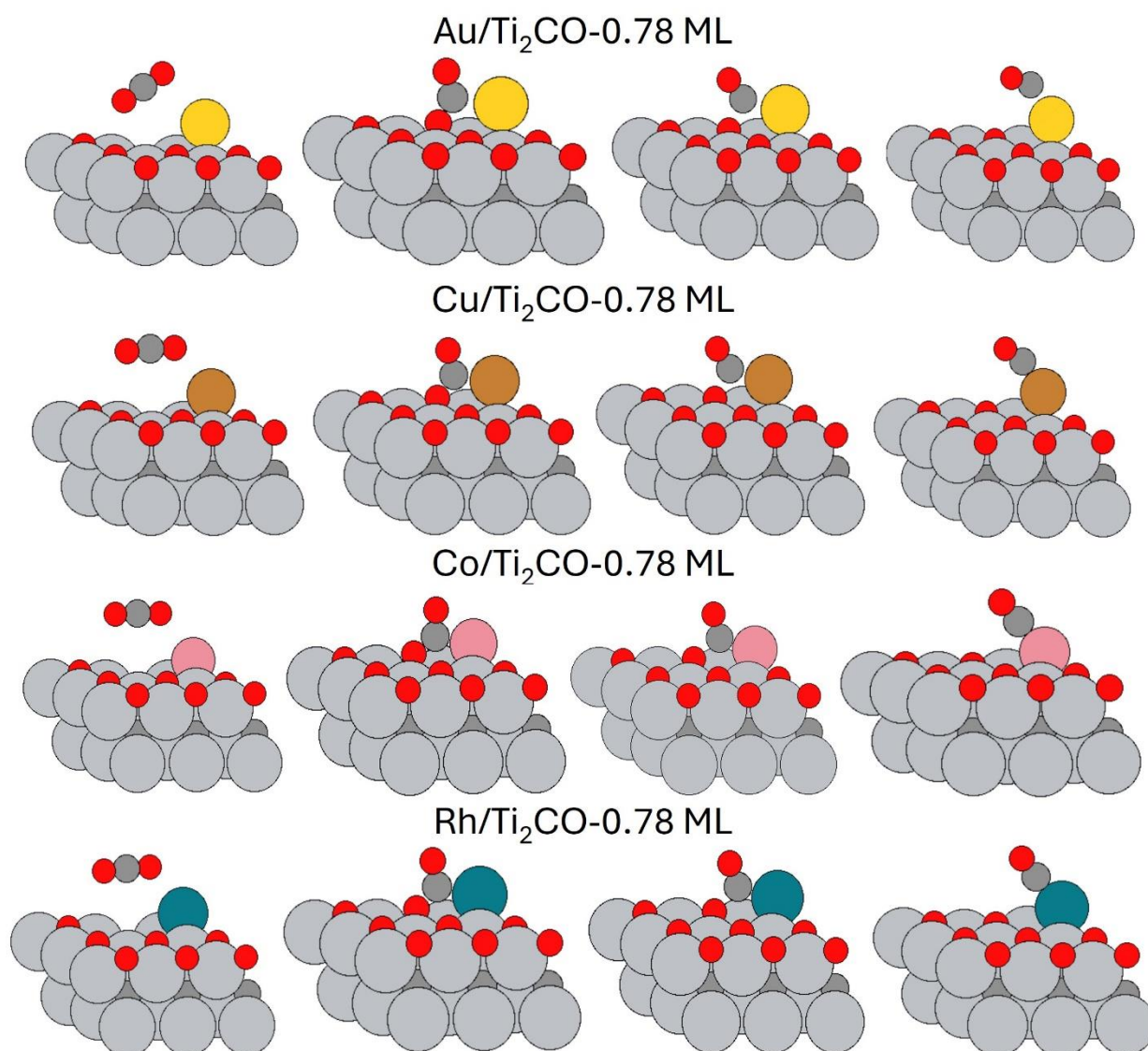
Intermedis i estats de transició optimitzats dels sistemes M/Ti₂C-0.67 O* ML

Figura-IS 5.5. Geometries dels mínims optimitzats d'activació de CO₂ en M/Ti₂CO_x utilitzant diferents metalls de transició (M = Ag, Au, Co, Cu, Rh) corresponents a l'estat inicial de CO₂, el CO₂ adsorbit i doblegat, l'estat de transició i el CO₂ trencat a CO + O respectivament per a cada columna. Els àtoms estan acolorits per C (gris fosc), Ti (gris clar) i O (vermell).

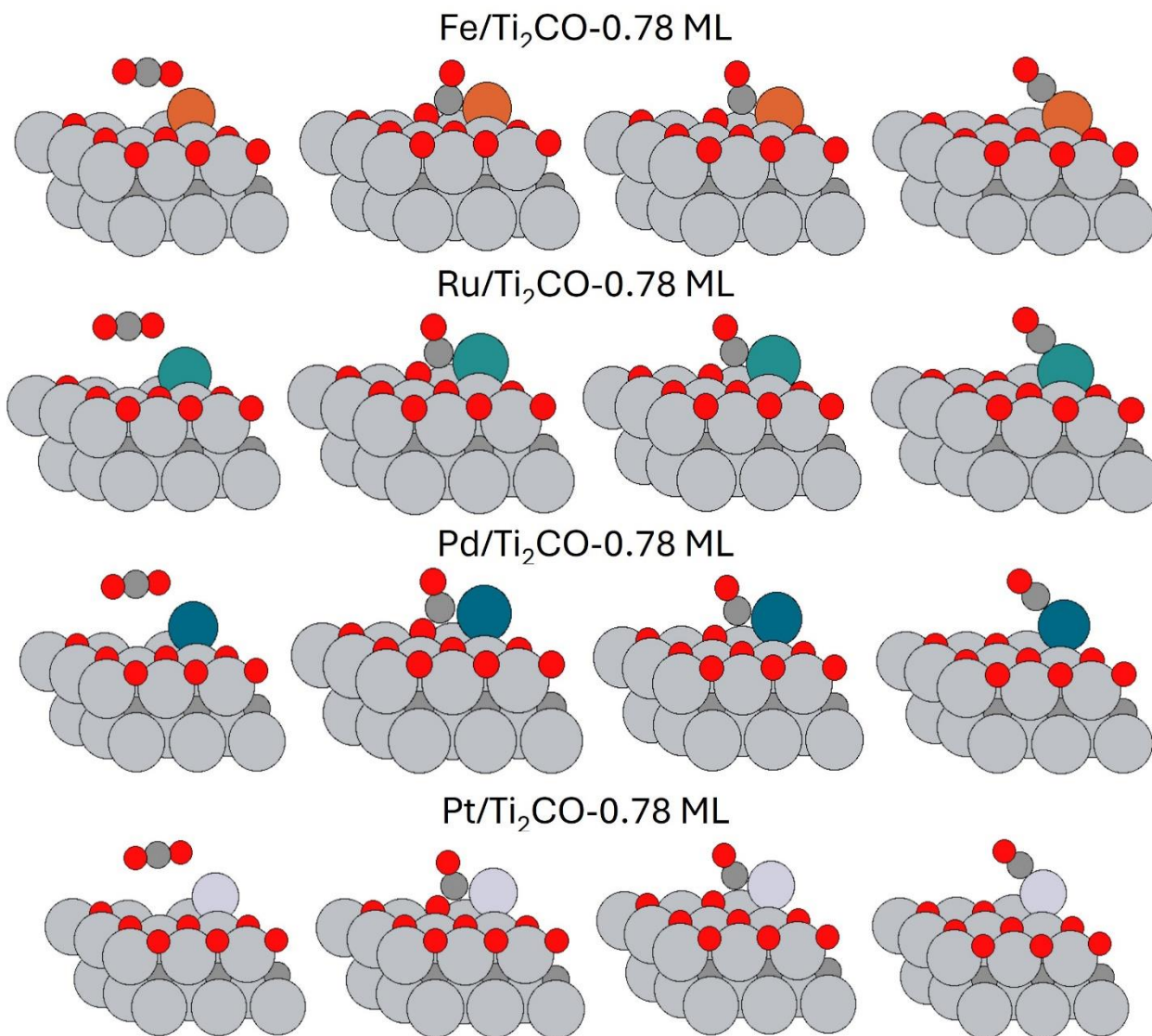


Figura-IS 5.6. Geometries dels mínims optimitzats d'activació de CO₂ en M/Ti₂CO_x utilitzant diferents metalls de transició (M = Fe, Ru, Pd, Pt) corresponents a l'estat inicial de CO₂, el CO₂ adsorbit i doblegat, l'estat de transició i el CO₂ trencat a CO + O respectivament per a cada columna. Els àtoms estan acolorits per C (gris fosc), Ti (gris clar) i O (vermell).

Caracterització de l'enllaç de CO – TM a cada MXene

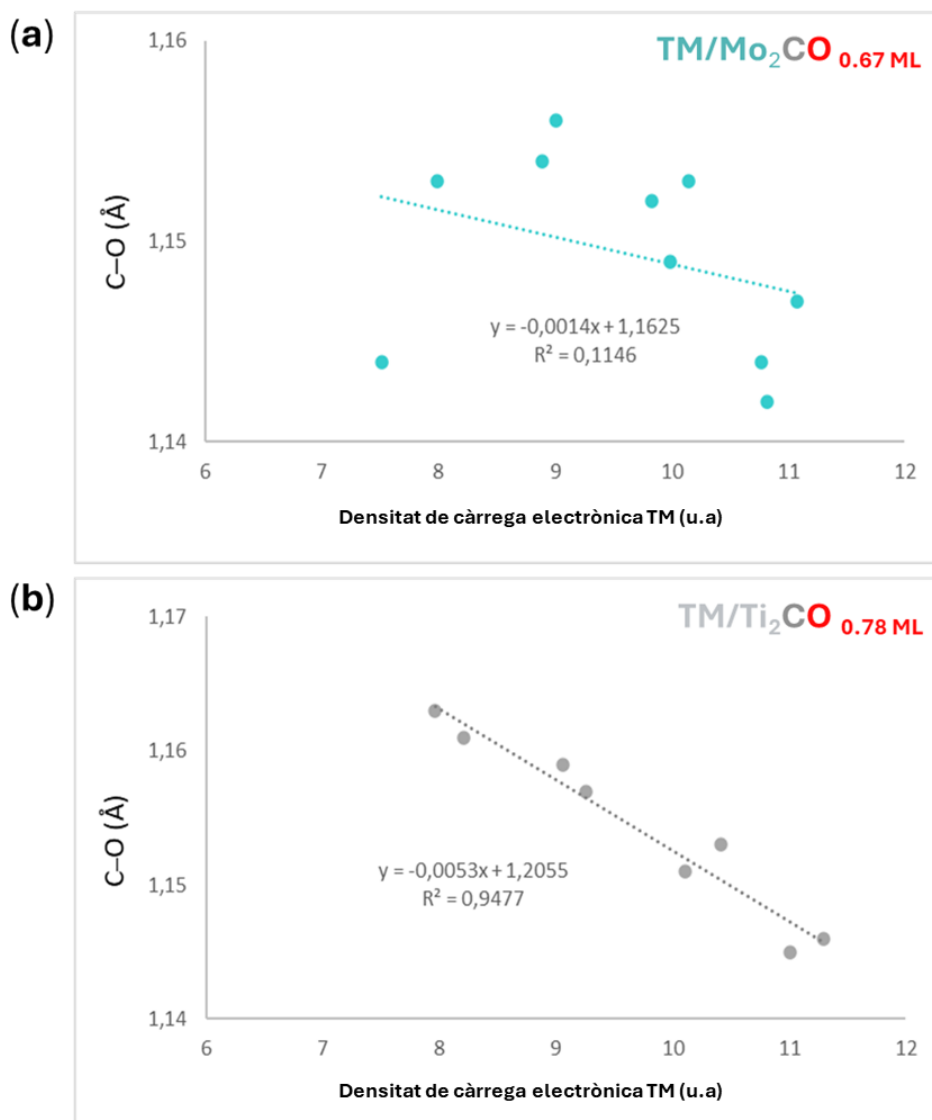


Figura-IS 5.7. Correlació obtinguda per la distància d'enllaç C–O (Å) i la densitat de càrrega electrònica (a. u.) adquirida per als metalls de transició en cada sistema de carbur (Mo₂C-0.67 O* i Ti₂C-0.78 O*).

Metalls de transició adsorbts sobre les superfícies MXene

Taula-IS 5.1. Energies d'adsorció (E_{ads}) per a cada metall de transició sobre les superfícies de carbur així com les energies de cohesió (E_{coh}) i els valors d' E_{diff} per mesurar el grau d'aïllament o sinterització, tot en kJ mol^{-1} .

Mo ₂ C-0.67 O* ML				Ti ₂ C-0.78 O* ML			
Metall	E_{ads} (kJ mol^{-1})	E_{diff} (kJ mol^{-1})	E_{coh} (kJ mol^{-1})	Metall	E_{ads} (kJ mol^{-1})	E_{diff} (kJ mol^{-1})	E_{coh} (kJ mol^{-1})
Fe	536	-75	611	Fe	369	-242	611
Ru	651	-111	763	Ru	509	-254	763
Co	488	-89	577	Co	393	-184	577
Rh	480	-66	547	Rh	418	-129	547
Ni	403	-60	463	Pd	360	52	308
Pd	297	-10	308	Pt	385	-136	522
Pt	494	-28	522	Cu	208	-94	302
Cu	275	-27	302	Au	290	15	274
Ag	216	-9	225				
Au	287	13	274				

Correlacions fisicoquímiques

Taula-IS 5.2. Entalpies de reacció (ΔE) i barreres energètiques ($\Delta E^\ddagger$) en kJ mol^{-1} per calcular la correlació pel principi de Brønsted-Evans-Polanyi. Les barreres més baixes ($\Delta E^\ddagger$) per cada sistema estan marcades en negreta.

M/Mo ₂ C-0.67 O* ML				M/Ti ₂ C-0.78 O* ML			
TP	Metall	ΔE (kJ mol^{-1})	$\Delta E^\ddagger$ (kJ mol^{-1})	TP	Metall	ΔE (kJ mol^{-1})	$\Delta E^\ddagger$ (kJ mol^{-1})
G8	Fe	-61	31	G8	Fe	-39	21
	Ru	-63	34		Ru	-0.7	10
G9	Co	-87	23	G9	Co	-40	25
	Rh	-92	6		Rh	-2	3
G10	Ni	-99	6	G10	Pd	-21	21
	Pd	-89	15		Pt	-24	36
	Pt	-104	7	G11	Cu	-83	17
G11	Cu	-113	2		Au	-73	42
	Ag	-27	83				
	Au	-97	12				

Taula-IS 5.3. Energies de les espècies reactives (E_{react}), les espècies producte (E_{prod}) i estats de transició ($E^\ddagger$) en kJ mol^{-1} per calcular la correlació pel principi de Hammond.

M/Mo ₂ C-0.67 O* ML					M/Ti ₂ C-0.78 O* ML				
TP	Metall	E_{react} (kJ mol^{-1})	E_{prod} (kJ mol^{-1})	$E^\ddagger$ (kJ mol^{-1})	TP	Metall	E_{react} (kJ mol^{-1})	E_{prod} (kJ mol^{-1})	$E^\ddagger$ (kJ mol^{-1})
G8	Fe	-92	-153	-61	G8	Fe	-169	-209	-148
	Ru	-71	-134	-37		Ru	-168	-168	-158
G9	Co	-68	-156	-44	G9	Co	-152	-192	-127
	Rh	-48	-141	-42		Rh	-154	-156	-136
G10	Ni	-50	-149	-43	G10	Pd	-128	-150	-107
	Pd	-28	-118	-13		Pt	-113	-137	-76
	Pt	-43	-147	-35	G11	Cu	-76	-159	-58
G11	Cu	5	-108	7		Au	-47	-120	-4
	Ag	-46	-73	37					
	Au	18	-79	30					

9.3. Informació de Suport del Capítol 6

A continuació es mostren totes les figures addicionals ordenades per ordre de menció dins del Capítol 6 (Estudi teòric de la reacció de reducció electroquímica de CO_2).

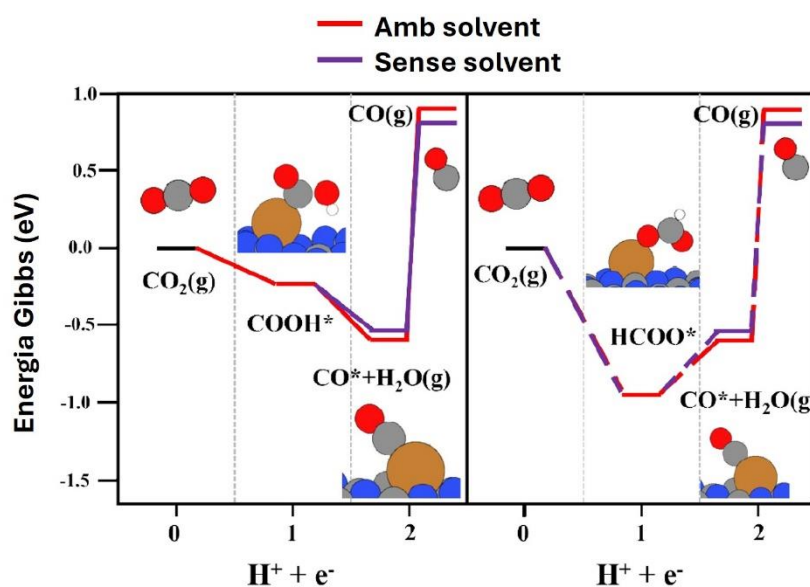


Figura-IS 6.1. Mecanisme de reacció de CO_2RR sobre $\text{Cu}_1@g\text{-C}_3\text{N}_4$ tenint en compte els càlculs VASP amb i sense l'efecte del dissolvent.

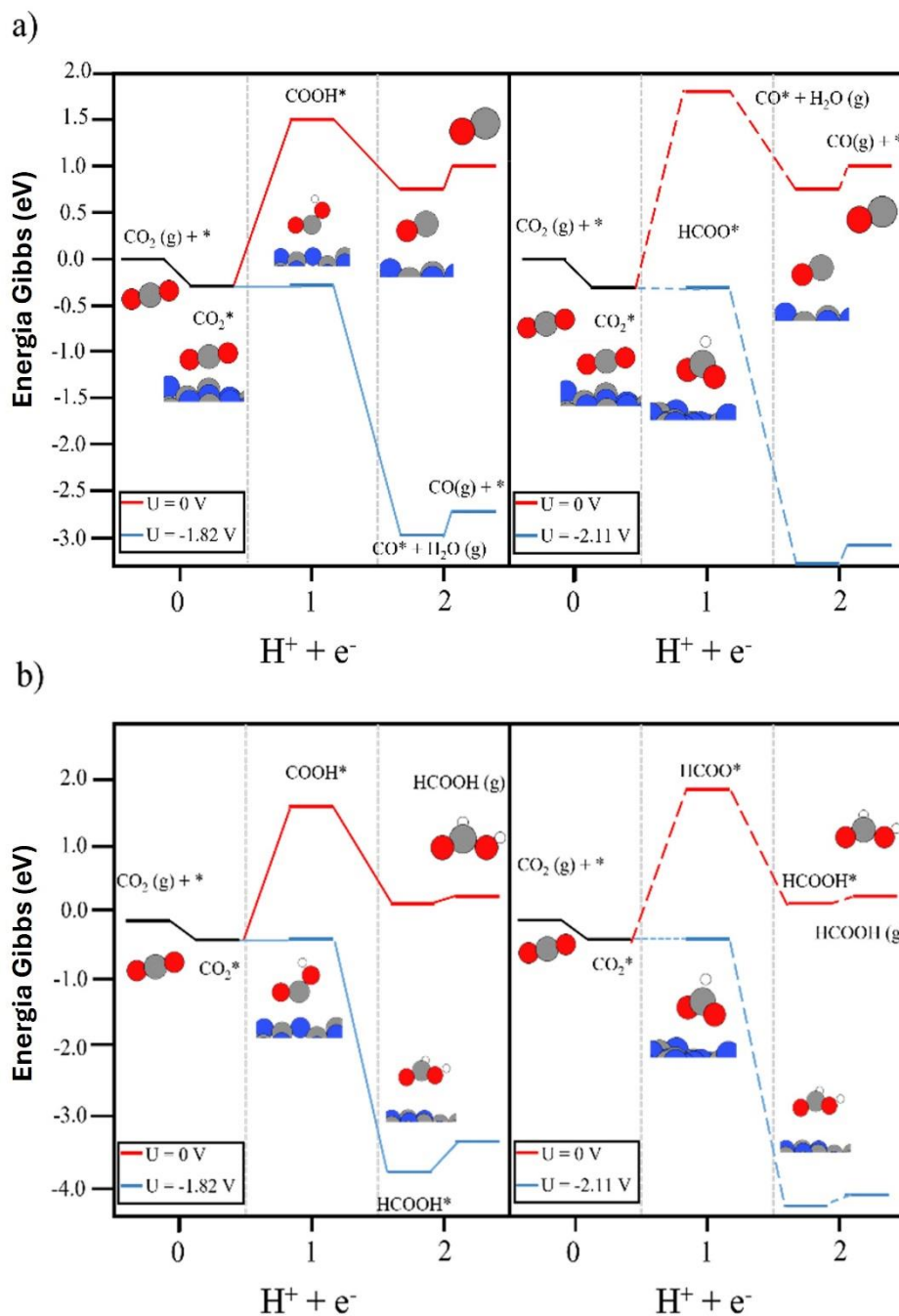


Figura-IS 6.2. El mecanisme de reacció del CO₂RR a la monocapa g-C₃N₄ nua a 0 V (vermell) i el potencial limitant necessari per superar les barreres termodinàmiques (blau), mostrant (a) la formació de CO i (b) la producció de HCOOH. Els panells esquerre i dret il·lustren els diagrames d'energia considerant la formació de COOH (línies contínues) i HCOO (línies discontinües) com a intermedis, respectivament.

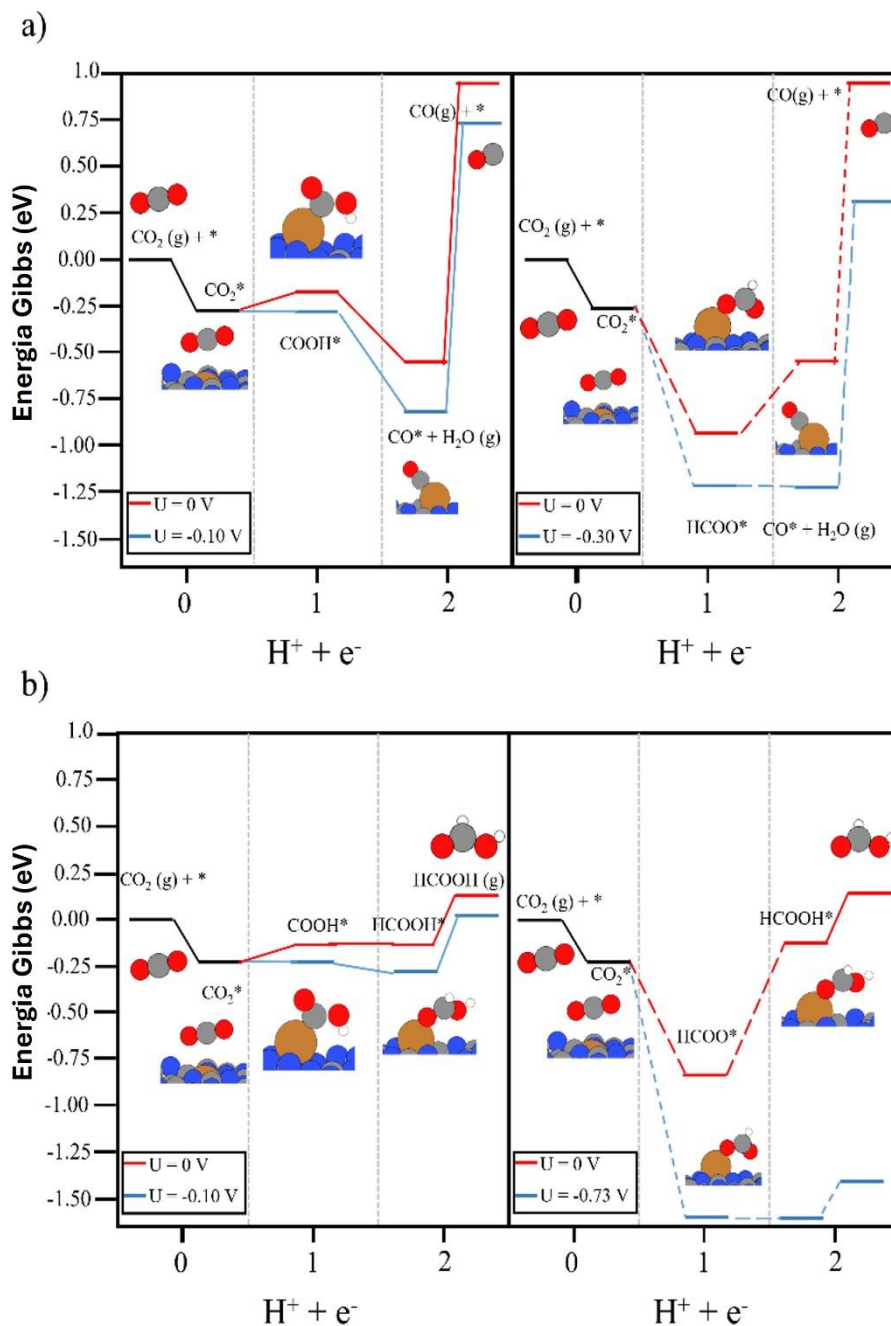


Figura-IS 6.3. El mecanisme de reacció del CO_2RR sobre $\text{Cu}_1@\text{g-C}_3\text{N}_4$ a 0 V (vermell) i el potencial limitant necessari per superar les barreres termodinàmiques (blau), mostrant (a) la formació de CO i (b) la producció de HCOOH. Els panells esquerre i dret il·lustren els diagrames d'energia considerant la formació de COOH (línies contínues) i HCOO (línies discontinúes) com a intermedis, respectivament.

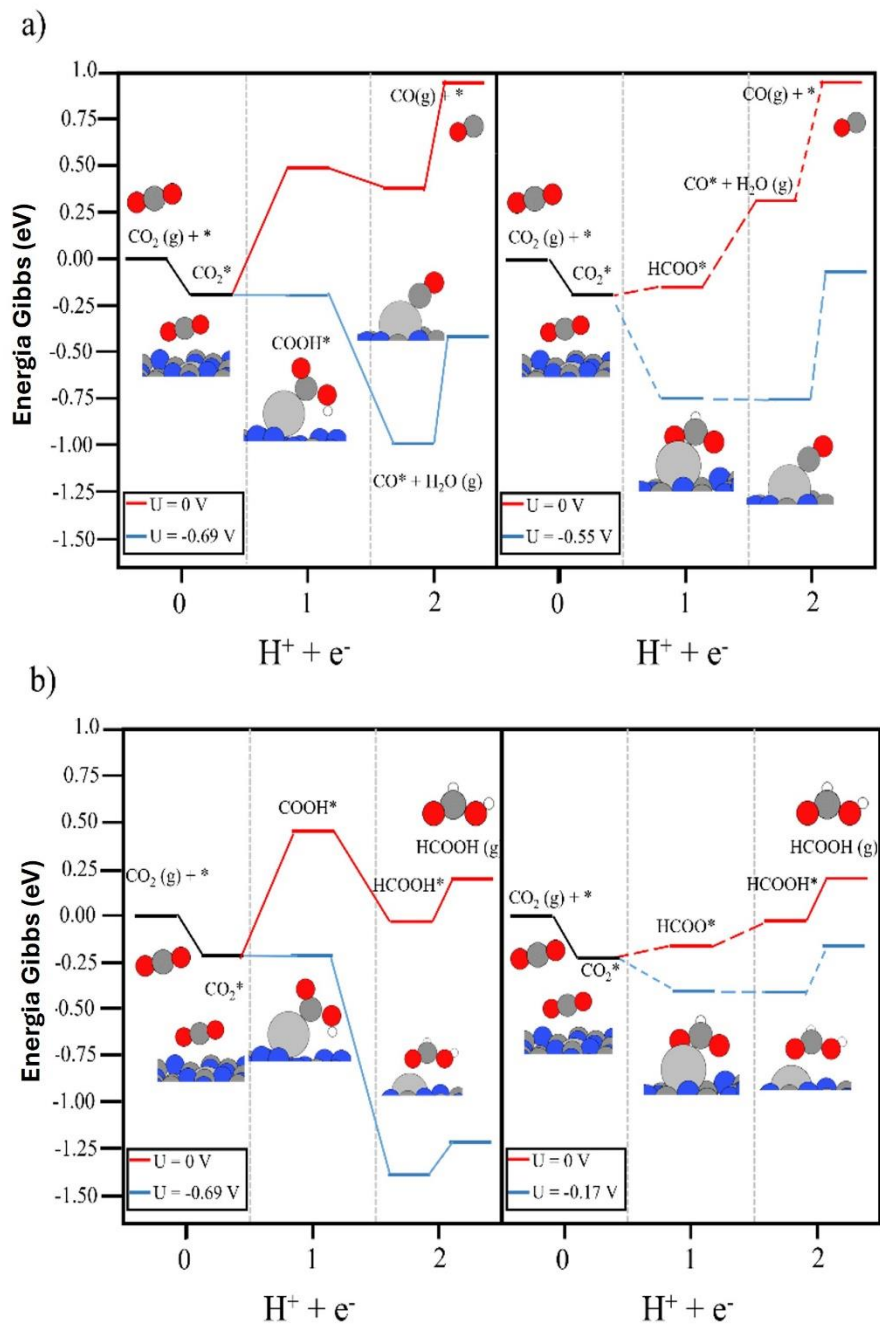


Figura-IS 6.4. El mecanisme de reacció del CO₂RR sobre Ag₁@g-C₃N₄ a 0 V (vermell) i el potencial limitant necessari per superar les barreres termodinàmiques (blau), mostrant (a) la formació de CO i (b) la producció de HCOOH. Els panells esquerre i dret il·lustren els diagrames d'energia considerant la formació de COOH (línies contínues) i HCOO (línies discontinües) com a intermedis, respectivament.

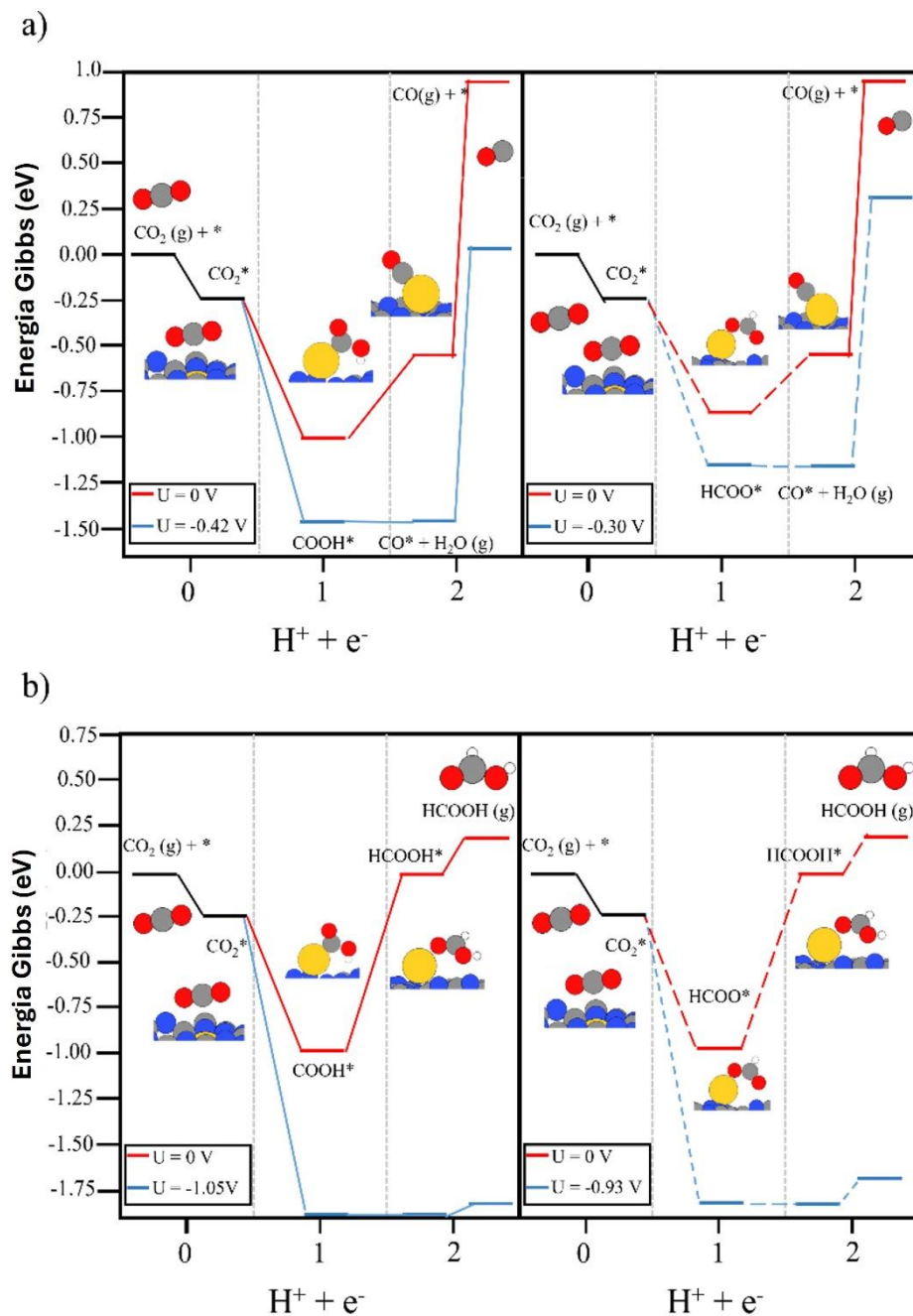


Figura-IS 6.5. El mecanisme de reacció del CO_2RR sobre $\text{Au}_1@\text{g-C}_3\text{N}_4$ a 0 V (vermell) i el potencial limitant necessari per superar les barreres termodinàmiques (blau), mostrant (a) la formació de CO i (b) la producció de HCOOH. Els panells esquerre i dret il·lustren els diagrames d'energia considerant la formació de COOH (línies contínues) i HCOO (línies discontinúes) com a intermedis, respectivament.

Capítol 10

Articles publicats

PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)

 Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2024,
14, 6904

Enhanced catalytic performance of single-atom Cu on Mo₂C toward CO₂/CO hydrogenation to methanol: a first-principles study†

 Anna Vidal-López, ^a Estefanía Díaz López ^a and Aleix Comas-Vives ^{*ab}

CO₂ emissions harm the environment due to their pivotal role in fostering climate change and ocean acidification. One way to take advantage of CO₂ is to use it as a precursor to chemical materials to enable energy transition. The CO₂ to methanol conversion from green H₂ is a promising option. The silica-supported Cu/Mo₂CT_x (MXene) catalyst displayed higher activity than the industrial reference system Cu/ZnO/Al₂O₃. To better understand CO₂ hydrogenation in Cu/Mo₂CT_x and related processes under reaction conditions (CO hydrogenation and reverse water gas shift reaction), we performed periodic DFT calculations to evaluate the methanol synthesis reaction mechanism using our previously calibrated theoretical model against experiment characterization. Our results show the crucial role played by the Cu/Mo₂CT_x interface in providing low-energy pathways to facilitate the hydrogenation of CO₂ to methanol, where both the Cu atom and the Mo₂CT_x support participate in the reaction mechanism. The findings showcase the unique pathways provided by this supported single-atom catalyst, allowing the successive heterolytic cleavages of molecular hydrogen (H₂) to form HCOO*, HCOOH*, and H₂COOH* species with co-adsorbed hydrogen in contrast with classical heterogeneous catalysts based on Cu NPs supported on oxides. Thus, CH₃OH is readily formed under reaction conditions. CO also forms via the reverse water-gas shift (RWGS) reaction, which can be hydrogenated to methanol. These findings open new avenues to understanding CO₂ and CO hydrogenation by exploiting single-atom catalysts and metal-support interfaces.

 Received 3rd June 2024,
Accepted 30th September 2024

DOI: 10.1039/d4cy00703d

rsc.li/catalysis

1. Introduction

Climate and energy crises are critical challenges we must face to keep life as we know it. CO₂ is pivotal in this problem,¹ being a primary target to mitigate. To that aim, one strategy is to close the carbon cycle by converting CO₂ to methanol. Methanol is a crucial organic feedstock in the chemical industry as it is a precursor of several valuable chemicals like formaldehyde, acetic acid, and methyl-*tert* butyl ether.² Moreover, methanol is an excellent transportation and industrial fuel, able to replace gasoline, diesel fuel, and natural gas. Among different approaches to CO₂ conversion, hydrogenation using “green” H₂ from renewable energy sources is an emergent strategy in the so-called methanol economy framework.³ The methanol economy is partly based on its production by chemical recycling of CO₂ from the gases of fossil fuel-burning power plants as well

as other industrial and natural sources or even atmospheric CO₂. The methanol economy represents a chemical regenerative carbon cycle alternative to natural photosynthesis. Selecting the appropriate catalyst is crucial to driving the use of hydrogen and avoiding competitive reactions such as the reverse water gas shift (RWGS) reaction. Many heterogeneous catalysts, typically Cu-based, have recently been reported for this purpose.^{4,5} The reported Cu-based industrial catalyst (Cu–Zn–Al₂O₃), which displays a highly dynamic nature,^{6–10} promotes methanol synthesis¹¹ from a synthesis gas mixture (CO₂/CO/H₂) at elevated pressures *P* (50 to 100 bar) and temperatures *T* (200° to 300 °C).

MXenes^{12,13} arise as an attractive family of materials with suitable characteristics such as stability and physical and mechanical properties. They have also displayed attractive electronic, optical, plasmonic, and thermoelectric properties¹³ or are emerging materials in thermocatalytic applications.¹⁴ These 2D-materials are a family of transition metal carbides, carbonitrides, and nitrides¹⁵ with the general formula of M_{*n*+1}–X_{*n*}T_{*x*} (where M is an early transition metal, *n* = 1, 2, 3, X is C and/or N and T is surface –O–, –OH and/or –F groups). MXenes without surface termination groups are oxophilic; thus, they can bind and activate CO₂.¹⁶ Another class of emerging catalysts is

^a Department of Chemistry, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Cerdanyola del Vallès, Catalonia, Spain. E-mail: Aleix.Comas@uab.cat

^b Institute of Materials Chemistry, Technische Universität Wien, 1060 Vienna, Austria. E-mail: aleix.comas@tuwien.ac.at

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4cy00703d>


Key Descriptors of Single-Atom Catalysts Supported on MXenes (Mo₂C, Ti₂C) Determining CO₂ Activation

Published as part of The Journal of Physical Chemistry C special issue "Francesc Illas and Gianfranco Pacchioni Festschrift".

Anna Vidal-López, Judith Mahringer, and Aleix Comas-Vives*



Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2025, 129, 8556–8569



Read Online

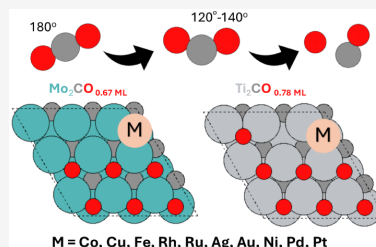
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: CO₂ activation is crucial to its upgrade to fuels and chemicals. In this work, we systematically studied CO₂ cleavage on single-atom catalysts (SACs) based on metals M = (Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) supported on Mo₂CO_x (6/9 O ML) and Ti₂CO_x (7/9 O ML) MXenes via Density Functional Theory (DFT) calculations and Bader charge analysis to provide insights into the charge redistribution among the metal, MXene, interface, and CO₂ during the process. CO₂ activation involves a two-step mechanism, adsorbing at the M–MXene interface where it bends and acquires a highly anionic character and then breaks, forming CO* and O*. The energy barriers analyzed for the CO₂ activation on M/Mo₂CO_x and M/Ti₂CO_x surfaces show that Cu, Ni, Rh, and Pt on Mo₂CO_x and Cu, Ru, and Rh on Ti₂CO_x presented the lowest energy barriers. Comparing the two MXenes, the electrophilic nature of Mo atoms facilitates CO₂ cleavage, while the Ti atoms distribute charge differently, hindering the CO₂ activation process. The energy barriers toward CO₂ activation on M/Mo₂CO_x and M/Ti₂CO_x surfaces show that Cu, Ni, Rh, and Pt on Mo₂CO_x and Cu, Ru, and Rh on Ti₂CO_x presented the lowest energy barriers. Mo₂CO_x systems presented geometrical structures of the transition states that were more product-like aligning with the Hammond's principle, implying exoenergetic processes and lower energy barriers in contrast to Ti₂CO_x. Moreover, the CO₂ activation on M/2D-Mo₂C follows a Brønsted–Evans–Polanyi (BEP) relationship while M/2D-Ti₂C breaks it, a crucial factor to identify better catalytic materials. The ExtraTreesRegressor machine learning algorithm effectively predicts adsorption and transition-state energies using a small set of descriptors. The findings underscore the importance of transition metal electronic states, charge transfer, and support structure effects for SACs on MXenes, providing valuable insights for the design of catalytic materials. This detailed analysis provides a deeper understanding of the mechanistic aspects of CO₂ activation, highlighting the role of single-atom metals and their interaction with metal-carbide surfaces.



1. INTRODUCTION

The relationship between carbon dioxide (CO₂) emissions and climate change is well-established,¹ emphasizing the current need for effective solutions such as CO₂ sequestration^{2,3} or conversion^{4,5} to mitigate these emissions. Additionally, CO₂ can serve as a valuable feedstock for obtaining various carbon species or chemicals like methanol and formaldehyde.^{6,7} Nevertheless, the chemical inertness of CO₂ poses significant challenges to its role in the distant future, making small-molecule activation a focal point of current research. In the context of CO₂ adsorption, it is observed that, adsorption typically occurs without significant activation, a well-known process that involves charge transfer from the substrate and resultant molecular bending.^{8,9} The potential for capturing and activating CO₂ has been explored theoretically by using density functional theory (DFT) calculations. The calculations concerning CO₂ adsorption and activation over different metal surfaces (such as Cu,¹⁰ Ni,¹¹ and Pt¹²) on metal oxide

(MgO,¹³ TiO₂¹⁴) or transition metal carbide (Mo₂C),¹⁵ among others, indicate that surface interaction leads to the formation of a surface-bound anionic CO₂ species with a bent geometry. Numerous studies^{15,16} in CO₂ surface chemistry underscore the crucial role of this activated intermediate in subsequent reactions.

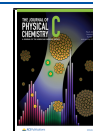
MXenes^{14,17} are a promising family of materials known for their stability; physical and mechanical properties; and appealing electronic, optical, plasmonic, and thermoelectric characteristics.¹⁷ These 2D materials, categorized as transition metal carbides, carbonitrides, and nitrides¹⁸ with the general

Received: November 20, 2024

Revised: March 21, 2025

Accepted: March 26, 2025

Published: April 23, 2025



ACS Publications

© 2025 The Authors. Published by
American Chemical Society

8556

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c07850>
J. Phys. Chem. C 2025, 129, 8556–8569

Resultats de l'article descrits al Capítol 5, per veure l'article sencer: *J. Phys. Chem. C*, **129**(18), 8556–8569 (2025) (<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c07850>).



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2023, 25, 8574

2D carbon nitride as a support with single Cu, Ag, and Au atoms for carbon dioxide reduction reaction†

Sergio Posada-Pérez, ^{*a} Anna Vidal-López,^{ab} Miquel Solà ^a and
Albert Poater ^{*a}

The electrochemical conversion of CO₂ into value-added chemicals is an important approach to recycling CO₂. In this work, we have combined the most efficient metal catalysts for this reaction, namely Cu, Ag, and Au, as single-atom particles dispersed on a two-dimensional carbon nitride support, with the aim of exploring their performance in the CO₂ reduction reaction. Here, we report density functional theory computations showing the effect of single metal-atom particles on the support. We found that bare carbon nitride needed a high overpotential to overcome the energy barrier for the first proton–electron transfer, while the second transfer was exergonic. The deposition of single metal atoms enhances the catalytic activity of the system as the first proton–electron transfer is favored in terms of energy, although strong binding energies were found for CO adsorption on Cu and Au single atoms. Our theoretical interpretations are consistent with the experimental evidence that the competitive H₂ generation is favored due to the strong CO binding energies. Our computational study paves the road to finding suitable metals that catalyze the first proton–electron transfer in the carbon dioxide reduction reaction and produce reaction intermediates with moderate binding energies, promoting a spillover to the carbon nitride support and thereby serving as bifunctional electrocatalysts.

Received 25th January 2023,
Accepted 21st February 2023

DOI: 10.1039/d3cp00392b

rsc.li/pccp

1. Introduction

The ever-increasing CO₂ concentration in the atmosphere is one of the main causes of global warming.^{1–3} The Paris Agreement at COP 21 aims to limit the global peak of greenhouse gas emissions in the second half of this century. To attain this objective, CO₂ emitted into the atmosphere must be removed. Thus, the use of technological solutions capable of storing, capturing and/or converting CO₂ are receiving a lot of attention. CO₂ conversion towards generating value-added compounds is becoming one of the major scientific challenges, especially in the field of heterogeneous catalysis, because a harmful byproduct like CO₂ can be converted to an economical feedstock.⁴

The conversion of CO₂ into valuable compounds requires a new generation of efficient and robust catalysts.^{5–7} Heterogeneous catalysis is widely used in industrial applications because of the possibility of facile separation, which reduces the operating costs, although heterogeneous catalysts often have limited selectivity.

In contrast, homogeneous catalysts are very selective although they have limited industrial applications due to their cost, the use of precious metals, and the difficulty in separating and recovering the catalysts. Currently, the research community is trying to combine the properties of homogeneous and heterogeneous catalysts.⁸ From the heterogeneous catalyst perspective, research has been focused on creating smaller and dispersed catalyst particles. Single-atom catalysts (SACs), which comprise atoms of metal species dispersed on a solid support, are expected to bridge the homogeneous and heterogeneous catalyst properties.⁹ SACs can mimic a homogeneous catalyst, providing similar reactivity and product selectivity. Since the seminal work by Zhang and co-workers, who reported in 2011 that the Pt₁/FeO_x SAC was three times more active than its nano-Pt counterpart in CO oxidation,¹⁰ SACs have become a new frontier in heterogeneous catalysis.

The work described herein explores the electrocatalytic CO₂ reduction reaction (CO₂RR) using single metal atoms (Cu, Ag, and Au) anchored in 2D graphitic carbon nitride (g-C₃N₄). On the one hand, we selected the group XI transition metals since they include Cu, the only transition metal capable of reducing CO₂ to hydrocarbons and alcohols with acceptable faradaic efficiencies.^{11–19} Furthermore, the Cu–In^{20,21} and Cu–Sn^{22,23} bimetallic catalysts have been shown to selectively reduce CO₂ to CO at low overpotentials. With respect to gold^{24,25} and silver²⁶ catalysts, CO is detected as a product of the CO₂

^a Institut de Química Computacional i Catàlisi and Departament de Química, Universitat de Girona, C/Maria Aurèlia Capmany 69, 17003, Girona, Catalonia, Spain. E-mail: sergio.posada@udg.edu, albert.poater@udg.edu

^b Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Cerdanyola del Vallès, Catalonia, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3cp00392b>



Article

Au Single Metal Atom for Carbon Dioxide Reduction Reaction

Anna Vidal-López ^{1,2}, Sergio Posada-Pérez ^{2,*} , Miquel Solà ² and Albert Poater ^{2,*} ¹ Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Cerdanyola del Vallès, Catalonia, Spain² Institut de Química Computacional i Catàlisi and Departament de Química, Universitat de Girona, c/M^a Aurèlia Capmany 69, 17003 Girona, Catalonia, Spain

* Correspondence: sergio.posada@udg.edu (S.P.-P.); albert.poater@udg.edu (A.P.); Tel.: +34-972419403 (A.P.)

Abstract: CO₂ is the gas that contributes the most to the greenhouse effect and, therefore, to global warming. One of the greatest challenges facing humanity is the reduction of the concentration of CO₂ in the air. Here, we analyze the possible use of Au₁@g-C₃N₄ electrocatalyst to transform CO₂ into added-value products. We use density functional theory (DFT) to determine the reaction Gibbs energies for eight electron–proton transfer reaction paths of the electrochemical carbon dioxide reduction reaction (CO₂RR) using a single Au atom supported on 2D carbon nitride support. Our simulations classify the Au₁@g-C₃N₄ electrocatalysts as “beyond CO” since their formation is energetically favored, although their strong binding with a Au single atom does not allow the desorption process. DFT calculations revealed that the lowest energy pathway is CO₂ (g) → COOH* → CO* → HCO* → HCOH* → CH₂OH* → CH₂* → CH₃* → CH₄ (g), where the first hydrogenation of CO to HCO is predicted as the rate-limiting step of the reaction with slightly lower potential than predicted for Cu electrodes, the most effective catalysts for CO₂RR. Methane is predicted to be the main reaction product after eight proton–electron transfers (CO₂ + 8 H⁺ + 8 e[−] → CH₄ + 2 H₂O). The generation of formaldehyde is discarded due to the large formation energy of the adsorbed moiety and the production of methanol is slightly less favorable than methane formation. Our computational study helps to identify suitable electrocatalysts for CO₂RR by reducing the amount of metal and using stable and low-cost supports.

Keywords: electrocatalysis; carbon dioxide reduction; Au single metal atom; carbon nitride; computational hydrogen electrode; methane production



Citation: Vidal-López, A.; Posada-Pérez, S.; Solà, M.; Poater, A. Au Single Metal Atom for Carbon Dioxide Reduction Reaction. *Chemistry* **2023**, *5*, 1395–1406. <https://doi.org/10.3390/chemistry5020095>

Academic Editors: José Antonio Odriozola, Hermenegildo García and Gianguido Ramis

Received: 4 March 2023
Revised: 7 May 2023
Accepted: 16 May 2023
Published: 5 June 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

One of the most challenging and relevant problems that our society must face to improve the quality of life of future generations is climate change, with the emission of carbon dioxide (CO₂) considered the major contributor [1,2]. The use of renewable energy resources can drastically reduce these emissions, although nowadays approximately 80% of global energy consumption consists of fossil fuels [3]. Mitigation strategies like capture [4,5] and sequestration of CO₂ [6,7], or even functionalization towards other chemicals [8,9], especially cycloaddition of CO₂ to epoxides [10–13], have been pursued, although the conversion of CO₂ to valuable fuels is more promising [3,14,15]. This could promote the use of desirable waste as feedstock for added-value compounds for the industry [16–18].

From the point of view of heterogeneous catalysis, the research community is making progress in creating smaller and dispersed metal particles supported on innocent and non-innocent supports based on metal oxides [19–25] and metal carbides [26–29], with Cu as the highest active metal particle for CO₂ hydrogenation to methanol and Ni as the most effective metal for CO₂ methanation [30].

In recent years, significant progress has been made to find active and selective catalysts for electrochemical CO₂ reduction reaction (CO₂RR) [31], where noble metals such as Pd [32], Ag [33,34], and Au [35,36], and transition metals such as Fe and Co enhance CO formation as the main product [37]. However, Cu is the rising star in this group of

Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction Pathways on Graphitic Carbon Nitride Decorated by Single Atoms of Transition Metals[‡]

Published as part of The Journal of Physical Chemistry C *special issue* "Francesc Illas and Gianfranco Pacchioni Festschrift".

Anna Vidal-López, Joan Gassó-Capdevila, Miquel Solà, Albert Poater, and Sergio Posada-Pérez*

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2025, 129, 8075–8085

Read Online

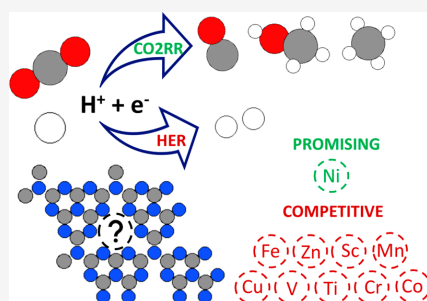
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The conversion of carbon dioxide (CO₂) into valuable products represents a promising strategy to mitigate CO₂ emissions and enable sustainable energy storage. However, the development of efficient and selective catalysts for the electrocatalytic reduction of CO₂ (CO₂RR) remains a significant challenge. In this study, we explore the performance of first-row transition metal single atoms anchored on g-C₃N₄ monolayers as potential catalysts for the CO₂RR. We employed density functional theory (DFT) calculations to investigate the hydrogen evolution reaction (HER) as a competing pathway to the CO₂RR. Only the candidates that suppress the HER are promising candidates for the selective CO₂RR. Our results indicate that Ni₁/C₃N₄ emerges as the most promising catalyst due to its relatively moderate-to-high overpotential for the HER and a favorable reaction pathway that favors CO production through the HCOO* intermediate. Despite some challenges, such as the strong Ni–CO interaction hindering CO desorption, Ni₁/C₃N₄ presents a viable route for CO₂RR. Mn and Co single atoms exhibit slightly lower overpotential toward HER, overcoming one of the main limitations to be active and selective for CO₂RR. Nevertheless, Co₁/C₃N₄ shows large energy barriers for CO hydrogenation and HCOOH production, while Mn₁/C₃N₄ opens the route for formic acid production. This work highlights the importance of evaluating the HER alongside the CO₂RR to identify catalysts with optimal selectivity and efficiency.



INTRODUCTION

Interest in carbon dioxide (CO₂) research is both 2-fold and cyclic: the development of new low-cost and more efficient catalysts for converting CO₂ into valuable products may help mitigate emissions by recycling this abundant greenhouse gas, the most prevalent in Earth's atmosphere, largely due to human activities.^{1–3} The potential of CO₂ to serve as a feedstock for various industrial applications will favor the reutilization of this gas instead of its direct emission,^{4–7} thereby reducing its negative impacts on our society.^{8,9}

The conversion of CO₂ into valuable compounds, such as methanol (MeOH), requires a new generation of efficient and robust catalysts. While the commercial catalyst, Cu/ZnO/Al₂O₃, has been extensively studied and optimized,^{10–19} alternative and promising materials such as metal oxides,^{20,21} supported metal nanoparticles,^{22–26} and 3D and 2D transition metal carbides^{27–32} have been proposed as thermal catalysts. However, the electrocatalytic reduction of carbon dioxide (CO₂RR) emerges as a more promising approach due to its versatility in selectively producing a wide range of valuable carbon-based products. CO₂RR has gained a lot of attention as

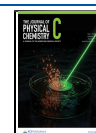
it offers a promising pathway for sustainable energy storage and conversion through a low-temperature redox cycle.^{33–35} The production of CO and other valuable chemicals using renewable electricity is highly attractive to both industry and academia due to several key advantages.^{36–39} CO₂RR is easily integrated with renewable energy sources, such as solar and wind, and produces no additional CO₂ emissions. It operates under safe and low-cost conditions, requiring only mild reaction parameters and avoiding the high temperatures and pressures required for thermal processes, thereby reducing energy consumption. These benefits make CO₂RR a promising strategy for sustainable CO₂ utilization.

Received: November 28, 2024

Revised: March 7, 2025

Accepted: April 8, 2025

Published: April 16, 2025





Contents lists available at ScienceDirect

Green Chemical Engineering

journal homepage: www.keaipublishing.com/en/journals/green-chemical-engineering


Article

The importance of the bite angle of metal(III) salen catalysts in the sequestration of CO₂ with epoxides in mild conditions[☆]


Anna Vidal-López^{a,b}, Sergio Posada-Pérez^a, Miquel Solà^a, Valerio D'Elia^{c,*}, Albert Poater^{a,*}
^a Institut de Química Computacional i Catàlisi and Departament de Química, Universitat de Girona, C/ Maria Aurèlia Capmany, 69, 17003, Girona, Catalonia, Spain

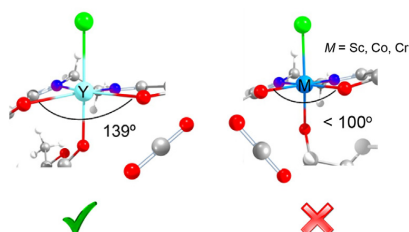
^b Department of Chemistry, Universitat Autònoma de Barcelona, Cerdanyola del Vallès, Catalonia, 08193, Spain

^c Department of Materials Science and Engineering, School of Molecular Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology, (VISTEC), 21210, Payapnui, Wang Chan, Thailand

HIGHLIGHTS

- The cyclic carbonates obtained from the sustainable combination of fixing CO₂ with epoxides, by salen-based catalysts.
- Potential catalysts screened by DFT to find out the best combination between a salen ligand and a list of metal(III).
- The best catalyst, with yttrium, with a reaction pathway towards an excellent catalytic activity under mild conditions.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

CO₂ fixation
Salen catalyst
CO₂ functionalization
Cyclic carbonate
DFT calculations
Predictive catalysis

ABSTRACT

Located in the middle of the fever to solve the problem of CO₂ emissions in the environment, CO₂ sequestration by reaction with epoxides is one of the key tools, as it not only fixes CO₂, but also makes it functional by leading to cyclic carbonates. Herein, the results are focused specifically on the formation of cyclic organic carbonates catalyzed by metal-salen complexes, previously achieved with yttrium and scandium, that are compared with those of analogous complexes containing metals from the first transition series, such as cobalt or chromium. Density functional theory (DFT) calculations allow to determine whether this switch of metals will be feasible and provide the basis for instigating future experimental efforts in this regard. The calculations analyzing the structure and electronics of the catalysts allow us to give not only a clear picture of whether these catalysts will be efficient, but also allow us to assess which metal center is the most convenient and/or whether the catalytic reaction will occur under mild conditions. Advanced buried volume calculations with the SambVca packages shed light on the different catalytic pockets of monometallic first row transition metals vs. group III salen complexes. Our predictive catalysis results show that the bite O-M-O angle plays an essential role in the catalysis.

1. Introduction

The search for environmentally sustainable and economically affordable catalysts is incessant in the world of chemistry [1,2],

especially when it comes to reduce polluting gases such as CO₂. Climate change is related to the human pollution of the atmosphere due to the large volumes of anthropogenic greenhouse gases (mainly CO₂) resulting from industrial activities, transportation, etc. leading to serious

[☆] Dedicated to the memory of Prof. Dr. Istvan Mayer.

^{*} Corresponding author.

E-mail addresses: valerio.delia@vistec.ac.th (Valerio D'Elia), albert.poater@udg.edu (Albert Poater).

<https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.12.010>

Received 27 October 2021; Received in revised form 14 December 2021; Accepted 27 December 2021

Available online 30 December 2021

2666-9528/© 2021 Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences. Publishing services by Elsevier B.V. on behalf of KeAi Communication Co. Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Resultats de l'article descrits al Capítol 7, per veure l'article sencer: *Green Chem. Eng.*, **3**(2), 180-187 (2022) (<https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.12.010>).

10.2. Articles no inclosos en la tesi

ARTICLES

<https://doi.org/10.1038/s41929-021-00684-0>nature
catalysisEngineering the Cu/Mo₂CT_x (MXene) interface to drive CO₂ hydrogenation to methanol

Hui Zhou^{1,4}, Zixuan Chen¹, Anna Vidal López², Estefanía Díaz López², Erwin Lam³, Athanasia Tsoukalou¹, Elena Willinger¹, Denis A. Kuznetsov¹, Deni Mance³, Agnieszka Kierzkowska¹, Felix Donat¹, Paula M. Abdala¹, Aleix Comas-Vives²✉, Christophe Copéret³✉, Alexey Fedorov¹✉ and Christoph R. Müller¹✉

Development of efficient catalysts for the direct hydrogenation of CO₂ to methanol is essential for the valorization of this abundant feedstock. Here we show that a silica-supported Cu/Mo₂CT_x (MXene) catalyst achieves a higher intrinsic methanol formation rate per mass Cu than the reference Cu/SiO₂ catalyst with a similar Cu loading. The Cu/Mo₂CT_x interface can be engineered due to the higher affinity of Cu for the partially reduced MXene surface (in preference to the SiO₂ surface) and the mobility of Cu under H₂ at 500 °C. With increasing reduction time, the Cu/Mo₂CT_x interface becomes more Lewis acidic due to the higher amount of Cu⁺ sites dispersed onto the reduced Mo₂CT_x and this correlates with an increased rate of CO₂ hydrogenation to methanol. The critical role of the interface between Cu and Mo₂CT_x is further highlighted by density functional theory calculations that identify formate and methoxy species as stable reaction intermediates.

Carbon dioxide (CO₂), a major contributor to climate change, is potentially an abundant carbon resource for chemicals and fuels. Among the different approaches for CO₂ conversion, the direct catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol is an emerging technology for decreasing CO₂ emissions and storing renewable hydrogen obtained from intermittent solar or wind energy, thereby forming the basis of the methanol economy^{1,2}. While the industrial Cu-based methanol synthesis catalyst Cu–ZnO–Al₂O₃ (refs. 3–4) is efficient in converting a mixture of H₂, CO and CO₂ (that is, synthesis gas) to methanol, this catalyst has generally been considered to be less efficient with CO₂-rich feeds, especially at lower space velocities^{5–10}, although there is some counterevidence¹¹. By using specific supports, for example, Cu/ZrO₂ (refs. 12–14), the catalytic performance of Cu-based catalysts for the direct CO₂ hydrogenation to methanol can be improved; however, the activity and selectivity of these catalysts are currently insufficient for their industrial deployment. A complementary counterexample is Cu on reducible supports, such as TiO₂ or CeO₂, which mostly leads to the formation of CO via the reverse water–gas shift reaction (RWGS) resulting in low production rates of methanol^{14–16}. Overall, the nature of the support and the Cu-support interface are essential parameters for controlling the catalyst performance^{17–19}. For instance, the introduction of isolated Ti^{IV} or Zr^{IV} surface sites to Cu/SiO₂, which itself is a poor methanol synthesis catalyst, notably improves its activity and selectivity, making it on par with Cu/ZrO₂ (refs. 12,13,15).

In contrast to reducible oxides that are prone to strong metal–support interaction, leading to the overcoating of metal particles with a reduced support, that is, a geometric effect, transition-metal carbides feature electronic metal–support interactions^{20–24}. MXene materials, that is, a family of two-dimensional (2D) carbides, nitrides and carbonitrides^{25–27} with the general formula of M_{n+1}X_nT_x (where M is an early transition metal, *n* = 1, 2, 3, X is C and/or N and T

are surface –O–, –OH and/or –F groups), are currently emerging in thermocatalytic applications as catalysts^{28–30} or supports with reactive metal–support interactions^{31–34}. MXenes without surface termination groups are oxophilic and therefore bind and activate CO₂ strongly³⁵.

In this study, we report that silica-supported, dispersed, reducible nanosheets of a delaminated molybdenum MXene, Mo₂CT_x, can be used to engineer a Cu/Mo₂CT_x interface that shows an at least six times increased Cu-normalized intrinsic formation rate of methanol by the direct hydrogenation of CO₂ compared to Cu/SiO₂, and a higher selectivity to methanol at higher CO₂ conversions (approximately 37% at X(CO₂) = 3.2% under 25 bar). To develop this silica-supported catalyst (Cu/Mo₂CT_x/SiO₂), we rely on surface organometallic chemistry³⁶ to graft a Cu mesityl precursor onto Mo₂CT_x/SiO₂. Treatment of the grafted material in H₂ leads to the migration of Cu from the silica surface onto the Mo₂CT_x nanosheets. Operando diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy and solid-state nuclear magnetic resonance using ¹³C-labelled CO₂ and H₂ indicate the presence of surface formate and methoxy intermediates at the Cu/Mo₂CT_x interface in higher abundance compared to the reference Cu/SiO₂ interface, correlating directly with the higher catalytic activity of Cu/Mo₂CT_x/SiO₂, which is further confirmed by density functional theory (DFT) calculations. Finally, Cu L₃VV Auger spectra and DRIFT data using CO as a probe molecule indicate that the increased catalytic activity of Cu/Mo₂CT_x/SiO₂ is associated with a higher fraction of Lewis acidic Cu⁺ sites at the Cu/Mo₂CT_x interface, which is supported by DFT calculations.

Results

Synthesis and characterization of Cu/Mo₂CT_x/SiO₂. Delaminated atomically thin nanosheets of Mo₂CT_x were dispersed from a

¹Department of Mechanical and Process Engineering, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zurich, Switzerland. ²Department of Chemistry, Universitat Autònoma de Barcelona, Cerdanyola del Vallès, Spain. ³Department of Chemistry and Applied Biosciences, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zurich, Switzerland. ⁴Present address: Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing, China.

✉e-mail: Aleix.Comas@uab.cat; ccoperet@ethz.ch; fedorov@ethz.ch; muelchri@ethz.ch

Context experimental descrit al Capítol 4, per veure l'article sencer: *Nat. Catal.*, **4**, 860–871 (2021) (<https://doi.org/10.1038/s41929-021-00684-0>).



OPEN ACCESS

EDITED BY
Nino Russo,
University of Calabria, ItalyREVIEWED BY
Xiaoli Yang,
Qingdao University, China
Rajib Kumar Singha,
Poornaprajna Institute of Scientific
Research (PPISR), India*CORRESPONDENCE
Aleix Comas-Vives,
✉ aleix.comas@uab.cat,
✉ aleix.comas@tuwien.ac.at†These authors have contributed equally
to this work and share first authorshipSPECIALTY SECTION
This article was submitted to Theoretical
and Computational Chemistry,
a section of the journal
Frontiers in ChemistryRECEIVED 13 January 2023
ACCEPTED 27 February 2023
PUBLISHED 20 March 2023CITATION
Zhang W, Vidal-López A and
Comas-Vives A (2023), Theoretical study
of the catalytic performance of Fe and Cu
single-atom catalysts supported on Mo₂C
toward the reverse water–gas
shift reaction.
Front. Chem. 11:1144189.
doi: 10.3389/fchem.2023.1144189COPYRIGHT
© 2023 Zhang, Vidal-López and Comas-
Vives. This is an open-access article
distributed under the terms of the
Creative Commons Attribution License
(CC BY). The use, distribution or
reproduction in other forums is
permitted, provided the original author(s)
and the copyright owner(s) are credited
and that the original publication in this
journal is cited, in accordance with
accepted academic practice. No use,
distribution or reproduction is permitted
which does not comply with these terms.

Theoretical study of the catalytic performance of Fe and Cu single-atom catalysts supported on Mo₂C toward the reverse water–gas shift reaction

Wenjuan Zhang^{1†}, Anna Vidal-López^{1†} and Aleix Comas-Vives^{1,2*}¹Department of Chemistry, Universitat Autònoma de Barcelona, Catalonia, Spain, ²Institute of Materials Chemistry, Technische Universität Wien, Vienna, Austria

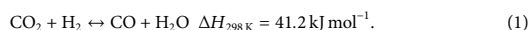
The reverse water–gas shift (RWGS) is an attractive process using CO₂ as a chemical feedstock. Single-atom catalysts (SACs) exhibit high catalytic activity in several reactions, maximizing the metal use and enabling easier tuning by rational design than heterogeneous catalysts based on metal nanoparticles. In this study, we evaluate, using DFT calculations, the RWGS mechanism catalyzed by SACs based on Cu and Fe supported on Mo₂C, which is also an active RWGS catalyst on its own. While Cu/Mo₂C showed more feasible energy barriers toward CO formation, Fe/Mo₂C presented lower energy barriers for H₂O formation. Overall, the study showcases the difference in reactivity between both metals, evaluating the impact of oxygen coverage and suggesting Fe/Mo₂C as a potentially active RWGS catalyst based on theoretical calculations.

KEYWORDS

reverse water–gas shift (RWGS) reaction, single-atom catalysis (SAC), Cu/Mo₂C, Fe/Mo₂C, DFT calculations

1 Introduction

As populations and living standards increase, so does our consumption of fossil fuels, coal, oil-derived combustibles, and natural gas. These energy sources eventually transform their carbon content into carbon dioxide (CO₂), a significant greenhouse gas contributing to global warming and climate change (Karl and Trenberth, 2003; Olah et al., 2011; Lim, 2015; Rodriguez et al., 2015). Consequently, capturing CO₂ and converting it into fuels and commodity chemicals have attracted considerable attention to mitigate their adverse environmental effects on Earth (Zhang et al., 2019). The reverse water–gas shift (RWGS) reaction (Eq. (1)) is a promising CO₂ utilization and capture technology because its product can be used directly as feedstock in the Fischer–Tropsch (FT) process, MeOH synthesis processes, and other syngas processes (Guharoy et al., 2019; Jing et al., 2019; Zhang et al., 2019).



Due to the importance of RWGS from both points of view, considerable attention is being paid to improving the reaction kinetic fundamental and practical aspects and designing more efficient RWGS catalysts (Wang et al., 2011; Guharoy et al., 2019). Metal-based catalysts for the RWGS reaction are based on supported particles (Wang

UAB Universitat
Autònoma
de Barcelona

Facultat de
Ciències

