

LÁMINAS CON MICROCANALES RECUBIERTOS DE CuO_x NANOESTRUCTURADO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE CeO_2

Clavero Maximiliano

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL, CONICET), Santiago del Estero 2829, (3000) Santa Fe, Argentina

Área: Ingeniería
Sub-Área: Química
Grupo: X

Palabras clave: CuO_x nanoestructurado, óxido de cerio, películas catalíticas

INTRODUCCIÓN

Los óxidos de cobre presentan actividad catalítica en numerosas reacciones de oxidación y en los últimos años se ha centrado la atención en el estudio de catalizadores basados en estas fases, debido a su menor costo respecto a otras formulaciones catalíticas basadas en metales nobles. Además, el desempeño catalítico de estos óxidos puede maximizarse si se disponen en forma altamente dispersa en la superficie de microrreactores (Pérez y col., 2013). Estos últimos, son sistemas catalíticos estructurados con canales de dimensiones menores a 500 μm , que posibilitan desempeños muy eficientes gracias a las mayores velocidades de transferencia de masa y calor (Kiwi-Minsker y col., 2005). Por esta razón, es de sumo interés sintetizar películas con nano-estructuras de CuO_x en sustratos que puedan ser dedicados a esta aplicación.

Una alternativa es la formación de óxidos de cobre en sustratos de cobre, dado que éste puede generarse por crecimiento in-situ a partir de la propia oxidación del sustrato. En este sentido, en varios trabajos recientes se ha reportado el crecimiento de nanoagujas de CuO_x en sustratos de cobre con diferentes geometrías como mallas y alambres, por calentamiento directo en aire (Jiang y col., 2002; Liang y col., 2010). En nuestro grupo se han optimizado dichos tratamientos para obtener arreglos de nanoagujas en la superficie de láminas planas (Neyertz y col., 2016). Este tipo de estructuras genera intersticios nanométricos y posibilita además su posterior modificación superficial con otros óxidos en forma de nanopartículas a modo de promotores catalíticos.

En este contexto, el objetivo del presente trabajo es sintetizar películas nanoestructuradas de CuO_x sobre láminas de cobre microplegadas y luego modificarlas con CeO_2 a modo de promotor. Posteriormente estos sistemas se ensayarán en un microrreactor en reacciones de oxidación catalítica.

METODOLOGÍA

Limpieza y plegado del sustrato

Se utilizaron láminas de cobre comercial (100 μm de espesor) de 2,3 x 2,5 cm las

cuales fueron lavadas con jabón neutro y luego puestas en ultrasonido con agua deionizada durante 15 min. Luego el agua fue reemplazada por acetona y se llevó nuevamente a ultrasonido durante otros 15 min. Finalmente, fueron llevadas a estufa (100 °C) durante 10 min para secado. Una vez hecho el tratamiento de limpieza del sustrato, se realizó el microplegado con un sistema desarrollado en el laboratorio (Figura 1a). Luego, a las láminas microplegadas, se les realizó un tratamiento con HCl 5% sumergiendo las mismas por 15 min y luego se enjuagaron con agua deionizada y se colocaron en ultrasonido en agua por 10 min. Finalmente, se secaron y pesaron.

Síntesis de nanoestructuras de cobre

Con el fin de obtener las nanoestructuras de CuO_x sobre el sustrato, se efectuaron tratamientos térmicos en mufla en condiciones previamente optimizadas (Neyertz y col., 2016). Esto consistió en tratar el sustrato a 2 °C/min y luego mantener a 500 °C durante 8h. Las láminas microplegadas calcinadas, se pesaron y se determinó la ganancia de masa debido a la generación del óxido.

Recubrimiento de las nanoestructuras de CuO_x con nanopartículas de CeO_2

La deposición se realizó mediante inmersión de las láminas en una suspensión de CeO_2 comercial (Nyacol, estabilizada con acetato), utilizando una bureta con una velocidad de goteo de 1 gota/s (Figura 1b). Las muestras se llevaron a estufa (120 °C) durante 30 min y posteriormente se pesaron. A determinadas láminas se les realizó una doble inmersión siguiendo los pasos especificados anteriormente.

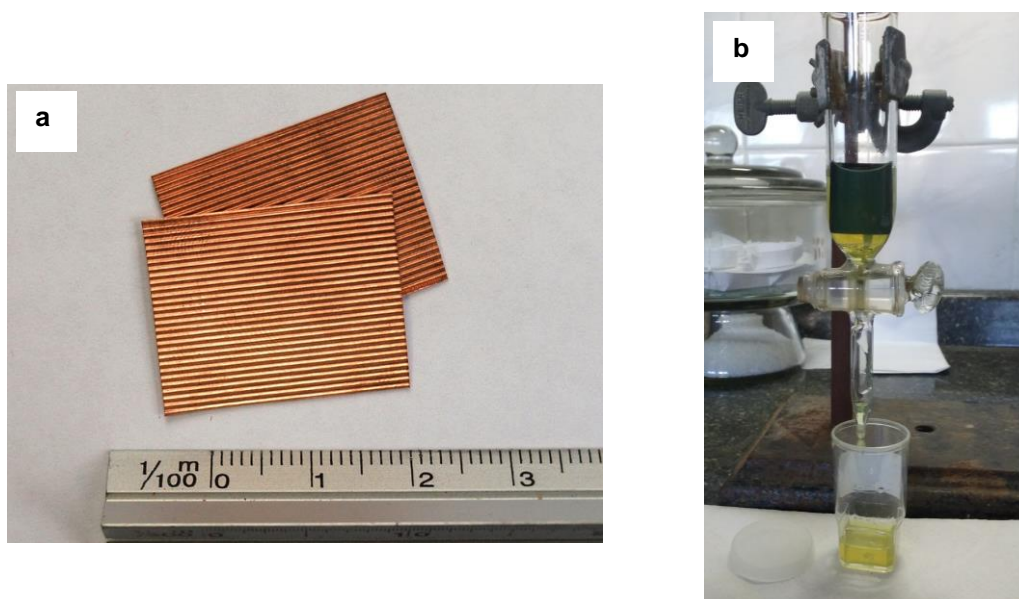


Figura 1: a) Fotografía de las láminas de cobre microplegadas; b) Dispositivo utilizado para la inmersión del sustrato en solución de nanopartículas de CeO_2 .

Caracterizaciones

Con el objetivo de eliminar el acetato presente en las muestras luego de la inmersión y lograr estabilidad en las películas catalíticas se realizó un Análisis Termogravimétrico (TGA) a Nyacol en polvo con flujo inerte (N_2) o aire (10 °C/min), utilizando un equipo Mettler Toledo STARE con un módulo TGA/SDTA851e. La morfología y cubrimiento de los óxidos se estudió por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un equipo

RESULTADOS

Las láminas de cobre se microplegaron, obteniéndose microcanales homogéneos que presentaron un diámetro hidráulico de alrededor de 200 μm . Estas dimensiones resultan óptimas para su posterior empleo como microrreactores. Sobre estos sustratos con microcanales se efectuaron las calcinaciones para la formación de los óxidos de cobre. Las muestras obtenidas por calcinación presentaron un desarrollo denso y uniforme de nanoagujas de CuO que cubrieron densamente los laterales y el fondo de los microcanales, como puede verse en la Figura 2, resultado de la caracterización por SEM. Una morfología similar se había observado en estudios con láminas planas (Neyertz y col, 2016). Esta disposición superficial en los microcanales es interesante a los fines catalíticos, ya que deja expuestas las formaciones del óxido a la corriente de reactivos y además porque sería posible dispersar en ellas nanopartículas de promotores como CeO_2 . Las agujas de CuO presentaron un largo de unos 11 micrones y un espesor promedio de unos 330 nm.

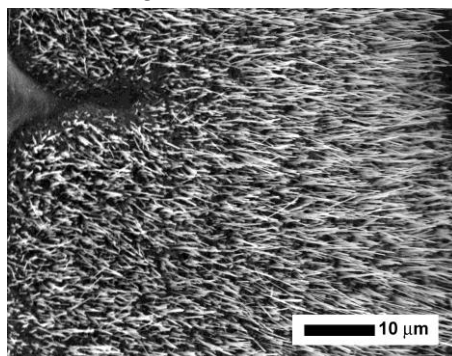


Figura 2: Imagen SEM de la superficie de las láminas. Vista superior.

Las ganancias de masa de las muestras preparadas se resumen en la Tabla 1. Las muestras luego de la calcinación presentaron una ganancia de masa correspondiente a la formación de óxidos que osciló entre 7,4 y 9,4 mg, pudiéndose observar poca variabilidad entre los resultados de los ensayos. Los sustratos calcinados fueron sometidos a impregnación, notándose un incremento de masa de aproximadamente 2mg, correspondientes a la deposición de las nanopartículas de CeO_2 estabilizadas con acetato. Se puede observar (Tabla 1) que, para las muestras M5-M8 tras un segundo tratamiento de impregnación, el incremento de masa fue de aproximadamente el doble del obtenido en la primera impregnación.

Tabla 1: Ganancia de masa en las muestras preparadas. Δm_{cal} es la ganancia de masa luego de la calcinación, Δm_{imp1} es la ganancia de masa total luego de la primera impregnación y Δm_{imp2} representa la ganancia de masa total luego de la segunda impregnación.

Muestra	Δm_{cal} [mg]	Δm_{imp1} [mg]	Δm_{imp2} [mg]
M1	9,2	2,0	-
M2	8,3	2,1	-
M3	8,6	1,8	-
M4	7,4	2,0	-
M5	8,9	1,8	4,4
M6	7,9	1,9	3,3
M7	9,4	1,9	3,9
M8	8,6	1,8	3,3

Por último, se estudió la temperatura de descomposición del estabilizante de las nanopartículas de CeO_2 mediante TGA, utilizando dos atmósferas distintas (N_2 y aire). En la Figura 3a puede verse, para ambos ensayos, un escalón de pérdida de masa alrededor de los 100 $^{\circ}\text{C}$, correspondiente a la eliminación del agua adsorbida en la superficie de la muestra. Luego se observa otro escalón alrededor de los 250 $^{\circ}\text{C}$, relacionado con la descomposición (N_2) o combustión (aire) del acetato. En la Figura

3b, se presenta el ensayo SDTA (Single Diferencial Thermal Analysis) en simultáneo con la adquisición del TGA. Puede verse que, para las dos condiciones de flujo, existe un comportamiento endotérmico alrededor de los 100 °C vinculado con la evolución del agua y un comportamiento exotérmico alrededor de los 250 °C relacionado con la descomposición/combustión del acetato.

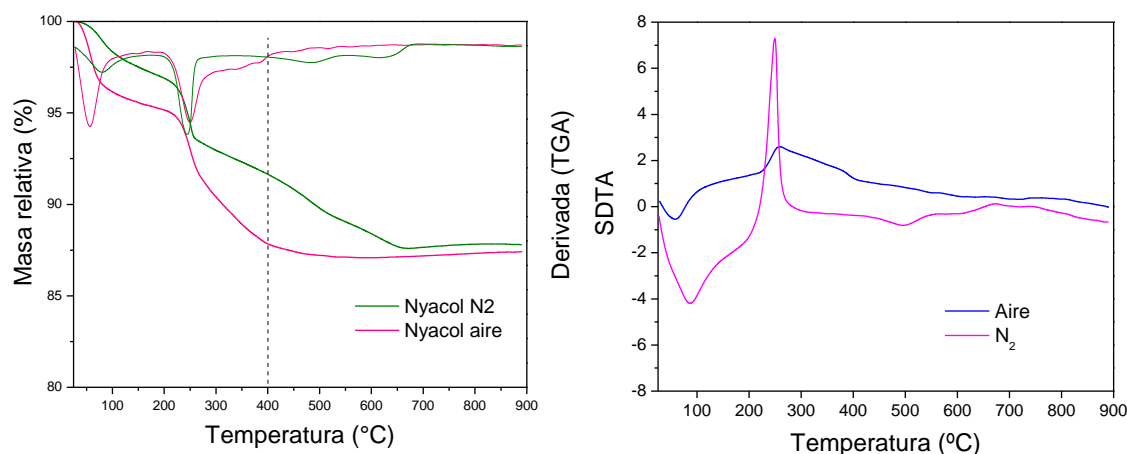


Figura 3: a) TGA para Nyacol en flujo de N₂ y aire; b) SDTA para Nyacol en flujo de N₂ y aire.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas nanoestructuradas de óxido de cobre en la superficie de láminas con microcanales de cobre. Los óxidos en forma de nanoagujas cubrieron de forma completa y uniforme la superficie los sustratos. La impregnación de las láminas calcinadas mostró la incorporación de nanopartículas de CeO₂ con una muy buena reproducibilidad. A partir del TGA de dichas nanopartículas puede estimarse una eliminación completa del acetato a 400 °C en aire. Como actividades futuras se propone calcinar las muestras con CuO_x/CeO₂, caracterizarlas y evaluarlas catalíticamente en un microrreactor.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Pérez N., Miró E., Zamaro J.** 2013. Cu, Ce/mordenite coatings on FeCrAl-alloy corrugated foils employed as catalytic microreactors for CO oxidation. *Catalysis Today*, 213, 183-191.
- Kiwi-Minsker L., Renken A.**, 2005. Microstructured reactors for catalytic reactions. *Catalysis Today*, 110, 2-14.
- Neyertz C., Gallo A., Ulla M., Zamaro J.** 2016. Nanostructured CuOx coatings onto Cu foils: Surface growth by the combination of gas-phase treatments. *Surface & Coatings Technology*, 285, 262–269.
- Jiang X., Herricks T., Xia Y.** 2002. CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air. *Nano Letters*, 2 (12), 1334–1338.
- Liang J., Kishi N., Soga T., Jimbo T.** 2010. Cross-sectional characterization of cupric oxide nanowires grown by thermal oxidation of copper foils. *Applied Surface Science*. 257, 62–66.