

## Síntesis Hidrotérmica asistida por Microondas de Catalizadores basados en Delafositas de Cobre

Heidenreich, Brenda

*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL*

Directora: Bosco, Marta

Codirector: Bonivardi, Adrian

Área: Ingeniería

Palabras claves: catálisis heterogénea, delafosita, síntesis hidrotermal

### INTRODUCCIÓN

Los catalizadores basados en cobre han sido utilizados industrialmente a lo largo del último siglo en numerosos procesos catalíticos y han sido extensamente estudiados por la comunidad académica. Existe un consenso bastante extendido acerca del rol preponderante del  $\text{Cu}^+$  en una diversidad de reacciones catalíticas heterogéneas como ser la síntesis de metanol (Sanguineti, P. B. et al. 2015), oxidación de HCl (Mondelli C. et al.) 2011 y oxidación de CO (Bosco M. V. et al. 2019), entre otras, donde el catión  $\text{Cu}^+$  es difícil de estabilizar en la superficie. Por otra parte, estudios previos de nuestro grupo de trabajo, utilizando catalizadores de Cu/galia-zirconia para síntesis de metanol por hidrogenación selectiva de  $\text{CO}_2$  (Sanguineti, P. B. et al. 2015), han demostraron una excelente estabilidad para algunas de las formulaciones es debida a una interacción cobre-galia, lo que nos ha llevado al mundo de las delafositas de cobre, cuya estructura general es  $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$ ,  $\text{A} = \text{Cu}$ , y convenientemente tienen en su estructura  $\text{Cu}^+$ .

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron óxidos del tipo de las delafositas de cobre combinadas con Ga y Fe,  $\text{CuGaO}_2$  y  $\text{CuFeO}_2$ , con el fin de explorar sus propiedades superficiales, capaces de exponer el  $\text{Cu}^+$ .

### OBJETIVOS

- Preparación de una familia de catalizadores con estructura cristalina definida del tipo delafosita  $\text{CuBO}_2$  ( $\text{B} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ).
- Caracterización por métodos clásicos (e.g., superficie específica, volumen y tamaño de poros, XRD) se efectuarán con técnicas y metodologías habituales de control de catalizadores de la manera en que lo dictan las prácticas usuales en la catálisis heterogénea.

Título del proyecto: "Líquidos iónicos como modificadores de catalizadores heterogéneos para el desarrollo de procesos sostenibles"

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: ANPYCT

Director/a: Bonivardi, Adrian

- Caracterización del estado de oxidación del cobre superficial mediante adsorción de CO seguida por FTIR, y por XPS.

## METODOLOGÍA

### Síntesis y caracterización

Se sintetizó delafosita de cobre y galio ( $\text{CuGaO}_2$ ) mediante síntesis hidrotermal asistida por microondas (Milestone Ethos UP), según (Wang J. et al. 2015) y delafosita de cobre y hierro ( $\text{CuFeO}_2$ ) mediante síntesis hidrotermal tradicional (Dai C. et al. 2018) y asistida por microondas (Schmachtenberg N. et al. 2019). Una mezcla estequiométrica de los nitratos de los metales correspondientes ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) fue añadida a un reactor junto a una solución de NaOH, utilizando como agente reductor etilenglicol, para la de galio y etilenglicol y glucosa para las de hierro. El reactor se llevó al microondas a  $230^\circ\text{C}$  durante 1 hora para la síntesis de  $\text{CuGaO}_2$  y 1 hora a  $200^\circ\text{C}$  para la síntesis de  $\text{CuFeO}_2$ , en cambio para la síntesis hidrotermal tradicional de  $\text{CuFeO}_2$  se llevó el reactor a la estufa a  $200^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Los productos de síntesis fueron lavados secuencialmente con amoníaco, agua y etanol, se centrifugó y secó en la estufa a  $80^\circ\text{C}$  durante 1 día. De las síntesis de las delafositas se obtuvieron polvos finos y livianos, de color beige para el caso de  $\text{CuGaO}_2$  y de color negro oscuro para  $\text{CuFeO}_2$ .

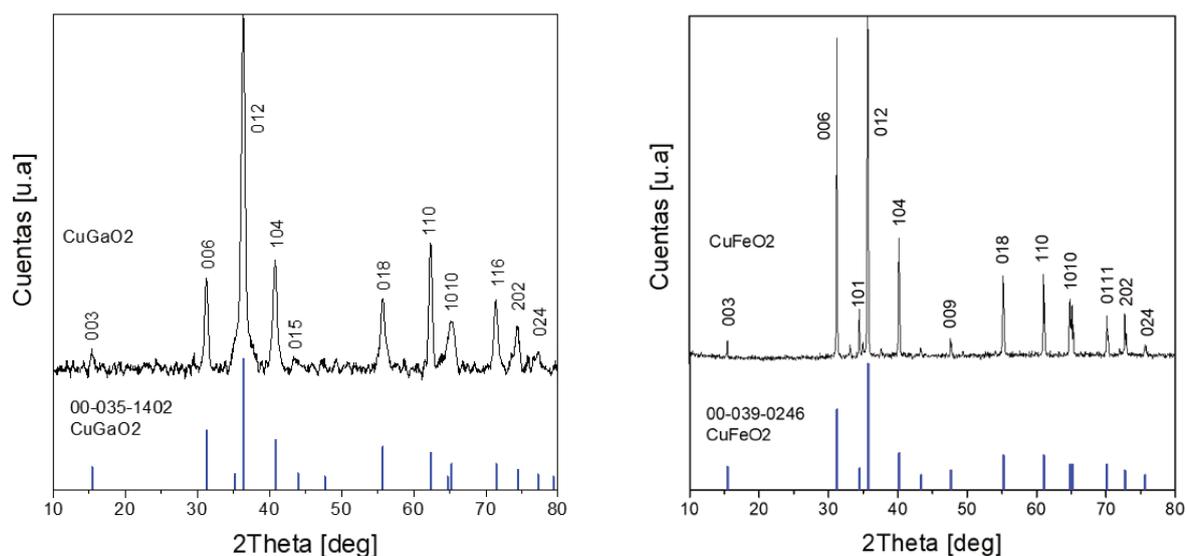
Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X (XRD) mediante un equipo PANalytical Empyrean (radiación  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $2\theta$  /min). Se realizó un barrido en el rango de 10 a 80 grados. Los datos fueron procesados con el Software X'pert HighScore. Para caracterizar la estructura y composición de las delafositas sintetizadas, se utilizó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en modo de transmisión de barrido (STEM) y espectroscopía dispersiva de electrones X (EDS), utilizando un equipo OL modelo JEM-2100 plus. Para la determinación del área específica de Brunauer-Emmett-Teller (SBET) se empleó un equipo Micromeritics Accusorb 2000E, con pretratamiento de desgasificación a  $250^\circ\text{C}$  (4h).

Se utilizó como molécula sonda al monóxido de carbono (CO) seguido mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), para determinar la presencia y coordinación posible de  $\text{Cu}^+$ . Se empleó un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet Magna 550 Serie II (detector MCT-A) con pastillas autosoportadas de cada muestra en una celda de vidrio Pyrex con ventanas de NaCl, unidas a un manifold para realizar pretratamientos in situ. Los espectros FTIR (50 escaneos,  $4\text{ cm}^{-1}$  y  $1\text{ cm}^{-1}$ ) se recogieron antes y después de la adsorción de 50 Torr de CO y la evacuación ( $10^{-3}$  Torr).

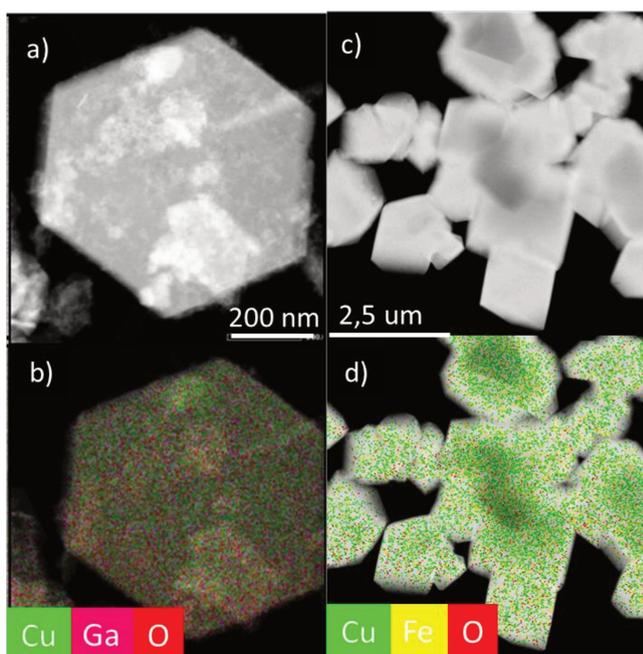
Se utilizó un equipo MultitécnicaSpecs (analizador hemiesférico PHOIBOS 150, modo FAT, energía de paso de 30 eV), con ánodo de Mg (200 W). Se registraron las regiones espectrales Cu 2p, Cu LMM, Ga 2p, O 1s y O 2s (BEref C 1s = 285 eV). Los espectros fueron procesados con el software Casa XPS (Casa Software Ltd., UK). Previo a las medidas, las muestras fueron pretratadas in situ: (i) evacuación a  $150^\circ\text{C}$  y (ii) evacuación a  $400^\circ\text{C}$ .

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Fig. 1 se muestran los patrones de DRX obtenidos. Se observó la presencia de una única fase cristalina correspondiente a una estructura romboédrica con grupo espacial R-3m, tanto para  $\text{CuGaO}_2$  como para ambas síntesis de  $\text{CuFeO}_2$ .



**Figura 1.** Difractogramas de rayos X de las muestras y sus respectivas referencias: izquierda,  $\text{CuGaO}_2$ ; derecha, para las dos  $\text{CuFeO}_2$  se observó el mismo patrón.



**Figura 2.** Imágenes: a) y b) TEM de una nanoplaca de  $\text{CuGaO}_2$  y su correspondiente mapa de composición elemental por STEM-EDS; c) y d) TEM de los nanocubos de  $\text{CuFeO}_2$  y su correspondiente mapa de composición elemental por STEM-EDS.

superficial con diferentes tipos de coordinación, una señal se encuentra a  $\sim 2125 \text{ cm}^{-1}$  y otra a  $\sim 2105 \text{ cm}^{-1}$ , según se reporta en la bibliografía (Dandekar A. et al. 1998). En el caso de ambas  $\text{CuFeO}_2$ , no se observaron bandas IR en dicha región, lo cual puede asociarse a la baja superficie específica de estos materiales.

Los espectros XPS de la región de Cu 2p muestran el pico  $2p^{3/2}$  a  $\sim 932 \text{ eV}$  y el pico  $2p^{1/2}$  a  $\sim 953 \text{ eV}$ , los cuales podrían asociarse tanto a  $\text{Cu}^+$  como a  $\text{Cu}^0$ . Con el objetivo de

La Fig. 2 muestra los resultados de microscopía electrónica, en sus diferentes modos. Se identificaron nanocristales hexagonales para  $\text{CuGaO}_2$ , y para  $\text{CuFeO}_2$  se observaron nanocubos de la síntesis hidrotermal tradicional y aglomerados de forma irregular para la síntesis hidrotermal asistida por microondas (no mostrados aquí).

El área  $S_{\text{BET}}$  de los materiales fue para  $\text{CuGaO}_2$   $71 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que la superficie de las  $\text{CuFeO}_2$  fue de  $1,21 \text{ m}^2/\text{g}$  para la síntesis tradicional y de  $2,76 \text{ m}^2/\text{g}$  para la sintetizada en microondas.

A partir de la adsorción de CO a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  seguido mediante espectroscopía infrarroja, y analizando la región de vibración de carbonilos, para el  $\text{CuGaO}_2$  se observa una banda ancha centrada a  $\sim 2119 \text{ cm}^{-1}$  la cuál puede atribuirse a la convolución de dos señales de CO sobre el  $\text{Cu}^+$

discriminar entre los respectivos estados de oxidación del cobre, se registraron los espectros Auger Cu LMM.  $\text{CuGaO}_2$  mostró un pico claro a  $\sim 916.5$  eV, tanto luego del tratamiento a  $150^\circ\text{C}$  como a  $400^\circ\text{C}$ , el cual se puede asignar a la transición  $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$  de  $\text{Cu}^+$ . Tanto como para  $\text{CuFeO}_2$  de microondas, como para la hidrotermal, después del tratamiento a  $150^\circ\text{C}$ , mostraron un pico a  $\sim 916$  eV que se asigna a  $\text{Cu}^+$  mientras que, a  $400^\circ\text{C}$ , además de la señal  $\sim 916$  eV de  $\text{Cu}^+$ , se detectan dos señales más a  $\sim 919$  eV y  $\sim 921$  eV que podrían asignarse a  $\text{Cu}^0$ .

Por lo tanto, los resultados de XPS indican que en  $\text{CuGaO}_2$  el cobre se encuentra principalmente en su estado de oxidación  $\text{Cu}^+$  mientras que, en las dos  $\text{CuFeO}_2$  el cobre se encuentra como una mezcla de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^0$ .

## Conclusiones

Se logró sintetizar y caracterizar con éxito las delafositas propuestas de  $\text{CuGaO}_2$  y  $\text{CuFeO}_2$  (por microondas e hidrotérmica tradicional). Se verificó por difracción de rayos X que las estructuras cristalinas fueran las esperadas.  $\text{CuGaO}_2$  presentó una superficie específica de  $71 \text{ m}^2/\text{g}$ , bastante mayor a las superficies obtenidas con  $\text{CuFeO}_2$ . Según los resultados de XPS, en ambas  $\text{CuFeO}_2$  pudo observarse la presencia de  $\text{Cu}^0$  luego de un tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ , mientras que en  $\text{CuGaO}_2$  se observó solo la presencia de  $\text{Cu}^+$  tanto para el tratamiento térmico a  $150^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ . Esto implicaría que  $\text{CuGaO}_2$  presenta mayor estabilidad térmica frente los dos materiales de  $\text{CuFeO}_2$ . Además, se logró identificar los sitios disponibles de  $\text{Cu}^+$  en la delafosita de galio mediante la adsorción de CO utilizando FTIR, el cual puede jugar un papel preponderante en diversos procesos catalíticos.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**Bosco M. V., Fornero E. L., Sanguineti P. B., Hernández Garrido, Juan C., Baltanás Miguel A., Bonivardi Adrian L., 2019.** "Delafosita de cobre y galio, un catalizador nanoestructurado para la oxidación de monóxido de carbono", XXI Congreso Argentino de Catálisis. X Congreso de Catálisis del Mercosur, Santa Fe (Argentina).

**Dai C., Tian X., Nie Y., Lin H., Yang C., Han B., Wang Y., 2018.** Surface Facet of  $\text{CuFeO}_2$  Nanocatalyst: A Key Parameter for  $\text{H}_2\text{O}_2$  Activation in Fenton-like Reaction and Organic Pollutant Degradation. *Environmental Science & Technology*, 52, 6518–6525.

**Dandekar A., Vannice M.A., 1998.** Determination of the Dispersion and Surface Oxidation States of Supported Cu Catalysts. *Journal of Catalysis*. Volume 178, Issue 2, Pages 621-639 1998, 178(2), 621–639.

**Mondelli C., Amrute A. P., Schmidt T, Pérez-Ramírez J, 2011.** A delafossite-based copper catalyst for sustainable  $\text{Cl}_2$  production by HCl oxidation. *Chemical Communications*, 47(25), 7173.

**Sanguineti, P. B., Baltanás, M., Bonivardi, A. L., 2015.** Copper–gallia interaction in  $\text{Cu–Ga}_2\text{O}_3\text{–ZrO}_2$  catalysts for methanol production from carbon oxide(s) hydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 2015, 504, 476-481.

**Schmachtenberg N., Silvestri S., da Silveira Salla J., Dotto G. L., Hotza D., Jahn S. L., Foletto E. L., 2019.** Preparation of delafossite-type  $\text{CuFeO}_2$  powders by conventional and microwave-assisted hydrothermal routes for use as photo-Fenton catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102954.

**Wang J., Ibarra V., Barrera D., Xu L., Lee Y., and Hsu J. W. P., 2015.** Solution Synthesized p-Type Copper Gallium Oxide Nanoplates as Hole Transport Layer for Organic Photovoltaic Devices. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 6, 1071.