

ESTUDIO DE PROPIEDADES SUPERFICIALES DE CuGaO₂

Bosco Marta¹, Murgida Gustavo E.², Fornero Esteban¹, Calaza Florencia¹, Hernández Garrido Juan³, Ganduglia-Pirovano M. Verónica⁴ y Bonivardi Adrian¹.

¹ INTEC (UNL, CONICET), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina; ² CONICET-CNEA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

³ Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, 11510 Puerto Real, Cádiz, Spain; ⁴ ICP (CSIC), c/Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain.

Introducción

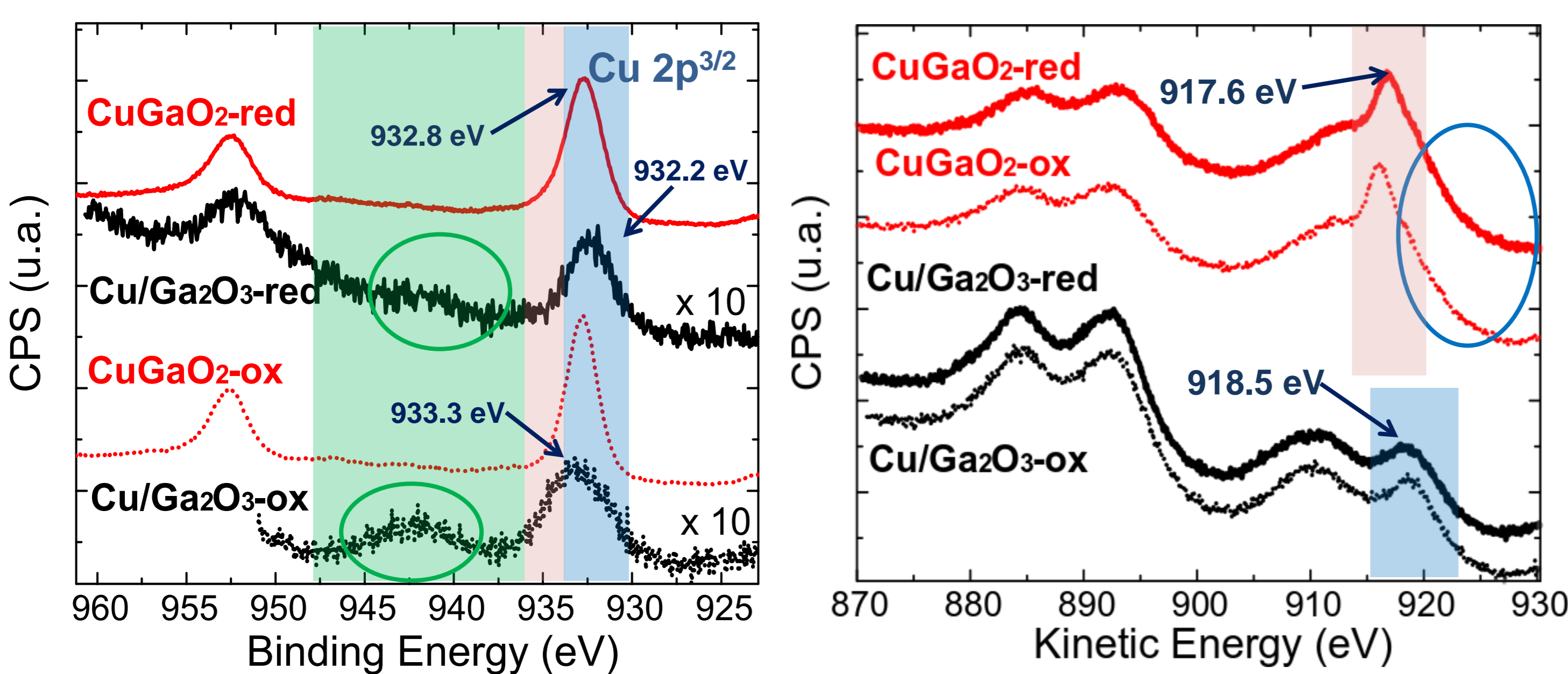
Existe consenso acerca del rol preponderante del Cu⁺ en una diversidad de reacciones catalíticas heterogéneas (e.g., síntesis de metanol [1], oxidación de HCl [2] y oxidación de CO [3], entre otras), catión difícil de estabilizar en la superficie. Una excepción promisoría para estabilizar Cu⁺ podría brindarla la familia de las delafositas (de fórmula general A⁺B³⁺O₂, A= Cu), escasamente estudiada en catálisis heterogénea.

Resultados. Se empleó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para caracterizar en detalle la estructura y composición de la delafosita mediante un microscopio FEI Titan 3 Themis 60-300 (voltaje de aceleración 200 kV y magnificación 278.3 kx).

Se utilizó campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) en modo de barrido-transmisión (STEM) y espectroscopía dispersiva de electrones X (EDS). CuGaO₂ mostró la formación de nanoplacas hexagonales porosas con una distribución de Cu, Ga y O homogénea propia de la estructura cristalina de delafosita. Mientras que las caras de dichas nanoplacas expusieron solo cationes Ga³⁺, los **bordes** fueron típicos de CuGaO₂(110), dejando expuestos Cu⁺ y Ga³⁺. En el detalle en alta resolución de los espaciados detectados en la sección de las delgadas placas, se puede observar la alternancia de contrastes entre diferentes planos cristalino.

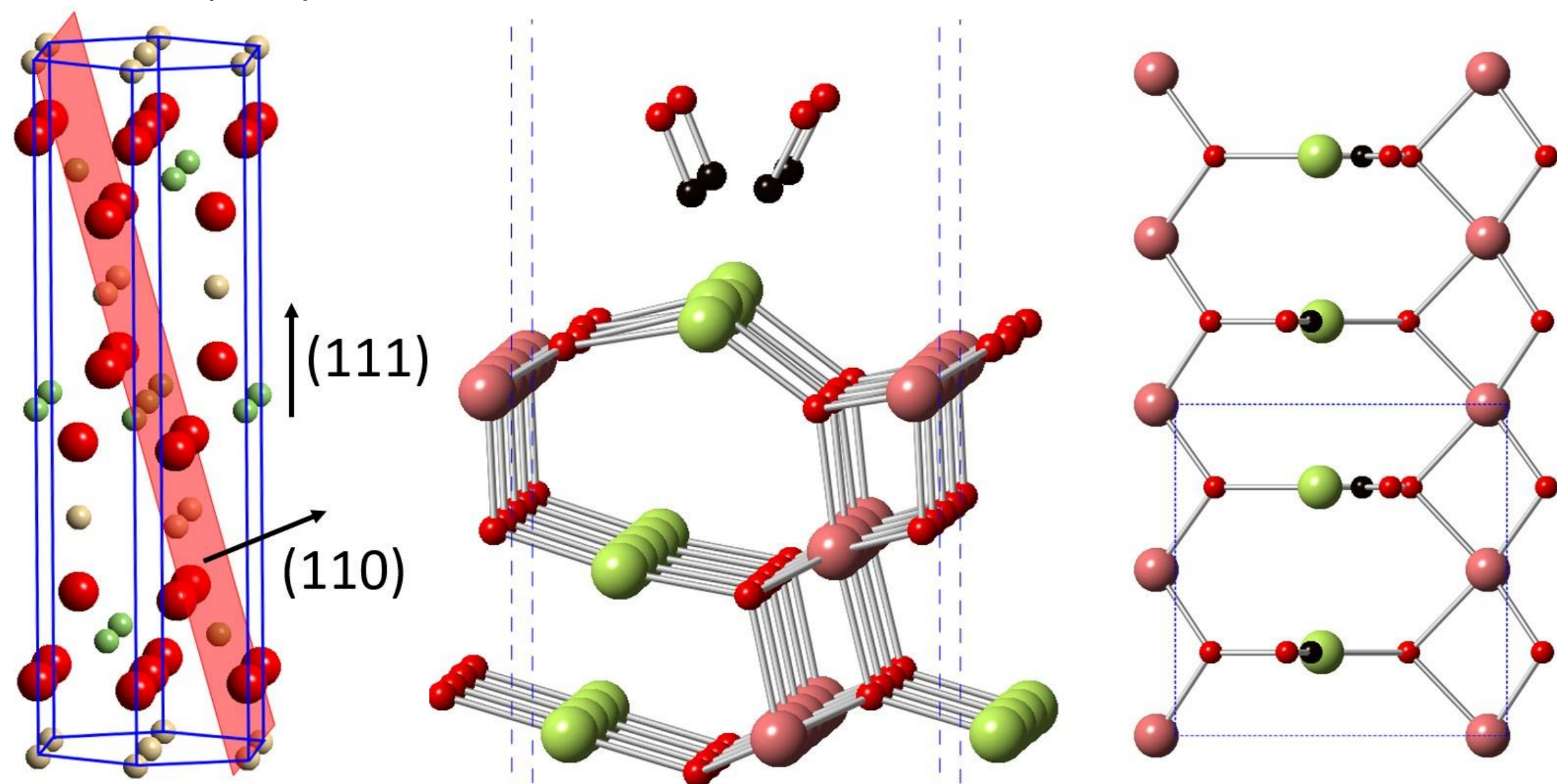
Mediante XPS, se confirmó la prevalencia de Cu⁺ en la superficie,

tanto en los espectros XPS de la región de Cu 2p (observando la zona de los satélites), como en los espectros Auger, asignados a la transición Cu L₃M₄₅M₄₅.



Los cálculos DFT en CuGaO₂(110) indicaron la presencia de diferentes posibilidades de absorción de CO tanto sobre Cu⁺ como Ga³⁺.

* Los bordes de las nanoplacas hexagonales son superficies especialmente activas en la absorción de CO. Análisis DFT de estabilidad superficial indican que la dirección de corte más factible de estos bordes es la (110), que corresponde a un corte oblicuo respecto al eje de simetría (111).



* En esa superficie, los sitios de absorción de CO más favorables son *on top* Cu y *on top* Ga, seguidos por diferentes bridges. Sin embargo, sólo los CO *on top* Cu producen frecuencias de *stretching* compatibles con las observadas mediante EDS.

* Los Cu superficiales presenta valencia +1.

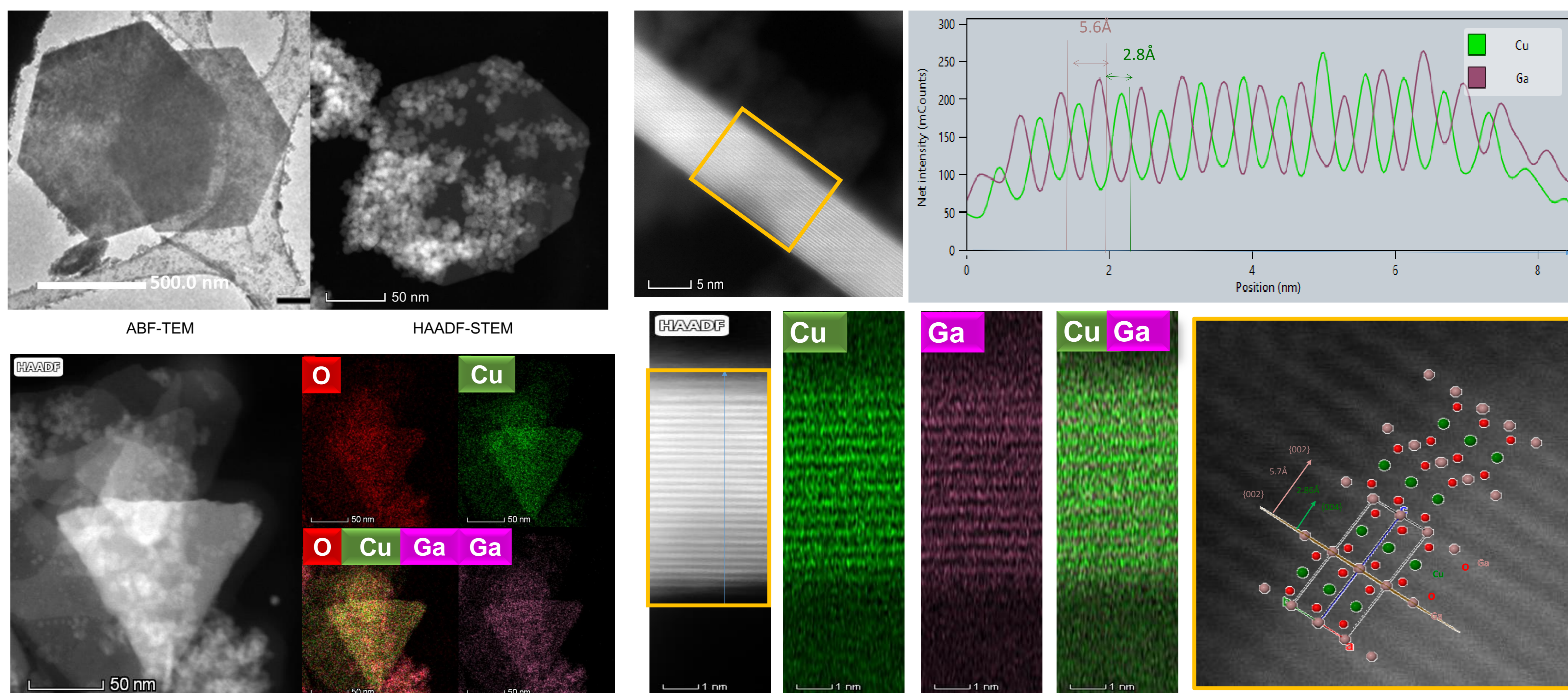
* La interacción repulsiva entre los CO absorbidos induce la aparición de dos tipos de CO-Cu no equivalentes, y de dos frecuencias de vibración diferentes (2111 y 2080 cm⁻¹) que podrían explicar los dos picos medidos.

Conclusiones.

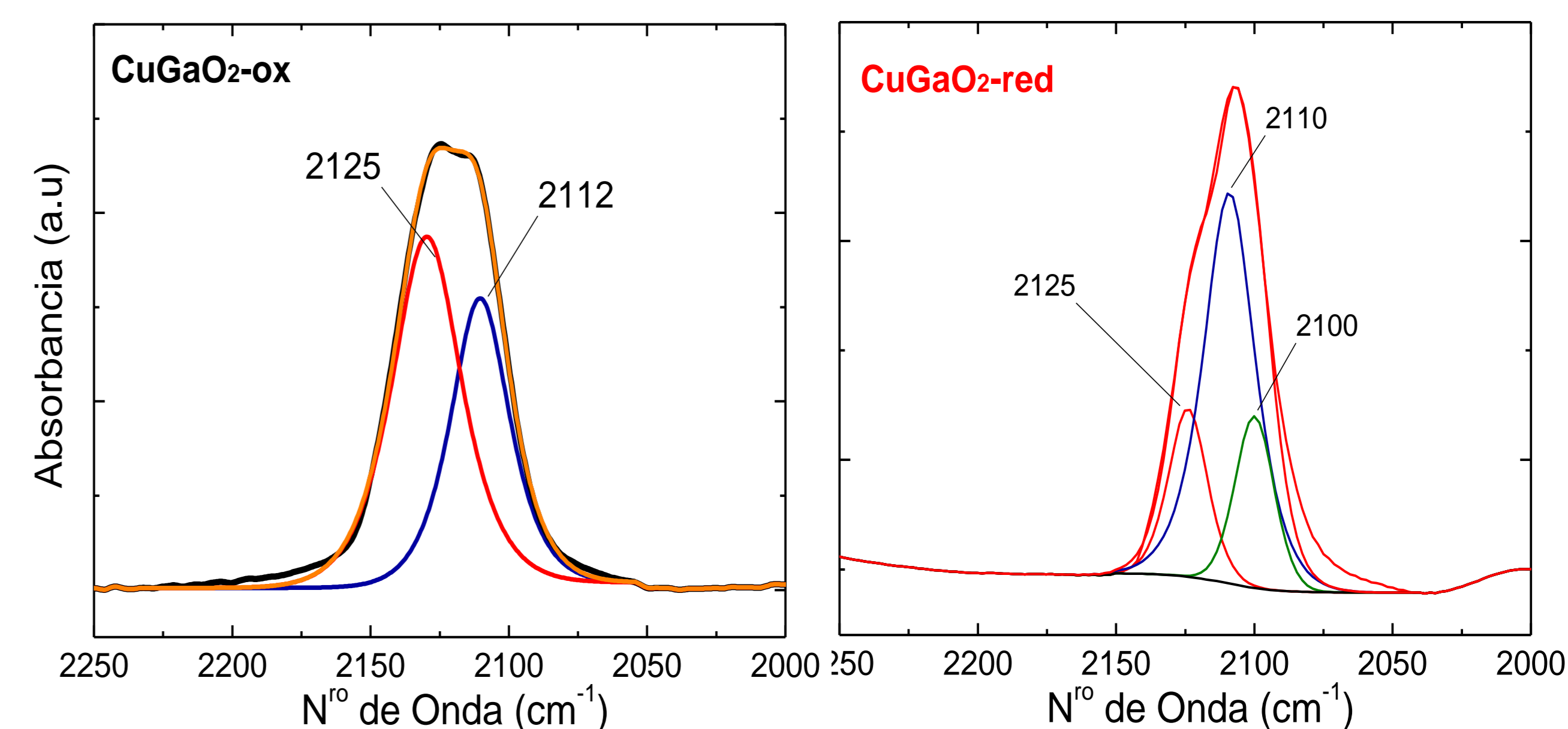
CuGaO₂ es un material nanoestructurado promisorio para reacciones donde el Cu⁺, presente en toda la estructura, puede estabilizarse en la superficie.

Objetivo

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis, caracterización detallada (mediante HRTEM, XRD, XPS y FTIR) de delafosita cuprosa de galio (CuGaO₂) y su reactividad en la oxidación de CO. Además, se modeló por DFT la adsorción de CO sobre la superficie CuGaO₂(110) mediante las aproximaciones GGA+U y HSE.



La adsorción de CO sobre superficies de cobre en diferentes estados de oxidación da lugar a bandas en IR cuya asignación, en general para las vibraciones de las especies monocoordinadas es :Cu²⁺-CO > Cu⁺-CO > Cu⁰-CO, al mismo tiempo que las especies carbonilos puenteadas absorben a menores números de ondas que sus respectivas lineales. La adsorción de CO sobre CuGaO₂ seguida por FTIR a temperatura ambiente, indicó la presencia de dos bandas (2122 y 2112 cm⁻¹) típicas de CO sobre sitios Cu⁺. Cuando CuGaO₂ se reduce muestra la aparición de un pico extra a 2100 que se asigna a Cu⁰.



Por último, CuGaO₂ fue más activa y estable frente a la oxidación de CO comparado con Cu/SiO₂ y Cu/Ga₂O₃, empleados como catalizadores de referencia.

