

---

## Formación in-situ de nanocristales de $\text{CuO}_x\text{-ZnO}$ sobre sustratos de latón: nuevas películas eficientes en la oxidación catalítica de CO

Ana Paula Cabello<sup>1</sup>, María Alicia Ulla<sup>1</sup>, Juan Manuel Zamaro<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL, FIQ, Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. \*E-mail: zamaro@fiq.unl.edu.ar

**Palabras Claves:** nanoestructuras, óxido de cobre, óxido de zinc, películas catalíticas, microrreactor

---

### Resumen

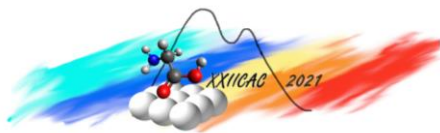
Se estudió el crecimiento in situ de películas nanoestructuradas de óxidos mixtos de cobre y zinc sobre sustratos de latón empleando una ruta de oxidación con vapores de amoníaco y peróxido de hidrógeno, para luego explorar su comportamiento catalítico en la oxidación de CO. Se analizó la evolución en el tiempo de las características fisicoquímicas de los crecimientos mediante XRD, SEM, EDS, LRS y XPS. Se obtuvieron películas delgadas y continuas, firmemente ancladas y estratificadas, con una capa base de óxido de zinc sobre la cual se desarrolló una proporción superficial creciente de óxidos de cobre. Dichas películas evaluadas mediante un microrreactor en la oxidación de CO, demostraron un alto rendimiento catalítico a temperaturas relativamente bajas, así como estabilidad en condiciones de reacción. Los resultados alcanzados demuestran que las películas de óxidos sintetizadas constituyen fases catalíticas eficientes, sostenibles y de bajo costo con uso potencial en microrreactores para la reacción de oxidación del CO.

---

### Abstract

The in situ growth of nanostructured films of mixed copper and zinc oxides on brass substrates was studied employing an oxidation route with ammonia and hydrogen peroxide vapors, to then explore their catalytic behavior in the oxidation of CO. The evolution over time of the physicochemical characteristics of the growths was analyzed by XRD, SEM, EDS, LRS and XPS. Thin and continuous films, firmly anchored and stratified were obtained with a base layer of zinc oxide on which an increasing surface proportion of copper oxides developed. Said films, evaluated in the CO oxidation through a microreactor, demonstrated a high catalytic performance at relatively low temperatures as well as stability under reaction conditions. The results achieved show that the synthesized oxide films constitute efficient, sustainable and low-cost catalytic phases with potential use in microreactors for the CO oxidation reaction.

---



## 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 que emplean metales nobles [1]. Además, se han reportado catalizadores en polvo basados en óxidos mixtos de CuO/ZnO con buena actividad en la reacción de oxidación de CO [2]. El CO es uno de los principales contaminantes de ambientes interiores e industriales, es un gas incoloro e inodoro que, debido a su alta afinidad con la hemoglobina, es muy tóxico para los animales y el ser humano. Por esta razón, existen numerosos estudios sobre la eliminación catalítica de CO a bajas temperaturas en diversos tipos de corrientes gaseosas, presentando una gran relevancia en la actualidad [3]. Por otro lado, la oxidación de CO en corrientes de hidrógeno (COProx), es una de las alternativas más aceptadas para llevar a cabo la purificación final de H<sub>2</sub> para utilizar en celdas de combustible [4]. Pero además de su connotación ambiental, esta reacción puede ser considerada una reacción sonda interesante para la caracterización catalítica de nuevos materiales y por lo tanto es una reacción importante tanto en aplicaciones prácticas como en investigación básica. Por otra parte, las propiedades catalíticas de los óxidos están vinculadas con su tamaño y forma [5], cualidades que se pueden regular mediante el control del método de síntesis. Por ello, se ha estudiado la síntesis de nanopartículas de CuO con diferentes morfologías, como nanoplatos, nanotubos, nanoflores [6], como así también de nanopartículas de ZnO [7] y CuO-ZnO [8]. Además, el desempeño catalítico de óxidos nanoestructurados puede maximizarse si se disponen de forma altamente dispersa en la superficie de micro-reactores [9]. Estos últimos, son sistemas catalíticos estructurados con canales de dimensiones menores a 500 µm que posibilitan de mayor eficiencia catalítica [10].

En este contexto, el presente trabajo tiene por objetivo obtener crecimientos in-situ de películas nanoestructuradas de óxidos mixtos de cobre y cinc aplicando un método de oxidación en fase gaseosa a sustratos de latón. Se estudiaron algunas variables de síntesis, se caracterizaron fisicoquímicamente las películas obtenidas a diferentes tiempos y luego se exploraron en su comportamiento catalítico frente a la oxidación de CO empleando un micro-reactor.

## Experimental

### *Limpieza y acondicionamiento del sustrato*

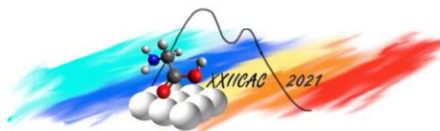
Se utilizaron láminas de latón comercial (70% Cu, 30% Zn, 100 µm de espesor) que se limpiaron con agua jabonosa neutra en ultrasonido por 15 min. y luego se secaron en estufa (80 °C, 10 min). Posteriormente se pesaron y a continuación se les realizó un tratamiento con HCl al 5% por 15 min. Finalmente, se enjuagaron con agua deionizada en ultrasonido, se secaron y quedaron listas para el tratamiento de oxidación.

### *Crecimiento in-situ de las películas de óxidos*

Se aplicó una oxidación en fase gaseosa tomando condiciones previamente estudiadas en el grupo para obtener nanoóxidos de cobre [11]. El método consistió en exponer las láminas de latón a vapores de amoníaco y peróxido de hidrógeno en una autoclave, generados por una mezcla equimolar (20 mL) de los reactivos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Cicarelli pro-análisis 100 vol., NH<sub>4</sub>OH Anedra pro-análisis 28 % w/w). Las síntesis se condujeron a 80 °C y se evaluaron distintos tiempos de tratamiento. Luego del tratamiento, las láminas fueron lavadas con agua deionizada y secadas en estufa (80 °C, 10 min). Finalmente, se pesaron para registrar la ganancia de masa asociada a la síntesis. Las muestras se denominan CuZn(x), donde x indica el tiempo de síntesis en horas.

### *Caracterizaciones de las muestras*

La morfología y cubrimiento de los óxidos se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo Phenom ProX (operado a 10 Kv) y se efectuó microanálisis elemental por EDS con un equipo acoplado a dicho instrumento. Se analizaron las fases de óxidos mediante difracción de rayos X



(XRD) con un instrumento Shimadzu XD-D1 ( $2^\circ \text{min}^{-1}$ ,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ , 30 kV, 40mA). Mediante espectroscopia láser Raman (LRS) se estudió la composición de las películas con un equipo LabRam (Horiba–Jobin–Yvon) acoplado a un microscopio Olympus confocal con detector CCD ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ , 30 mW). La superficie de la muestra fue analizada mediante Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) con un módulo Specs multitécnica equipado con un analizador PHOIBOS 150. Los espectros fueron obtenidos con una radiación monocromática de  $\text{Al K}\alpha$  (300 W, 30 eV, analizador en modo FAT)

#### *Evaluaciones catalíticas en un micro-reactor*

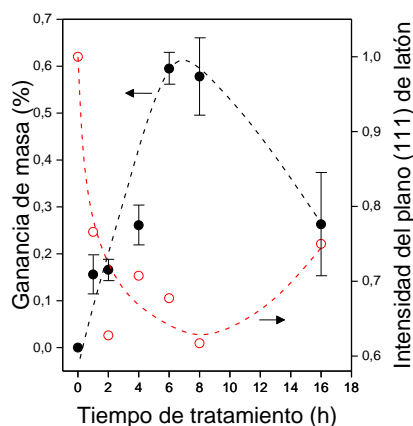
Se evaluaron las películas de óxidos obtenidas en sustratos que previamente se micro-plegaron con un dispositivo, como se reportó previamente [12]. Las muestras se ensayaron en un módulo micro-reactor conectado a un sistema de flujo continuo, equipado con controladores de flujo másico (Brooks 4800). Se termostatóizó con cartuchos controlados con un sistema de control PID. Antes de la evaluación, se calentó en He ( $30 \text{ ml min}^{-1}$ ) hasta  $300^\circ \text{C}$  ( $5^\circ \text{C min}^{-1}$ ), manteniendo por 30 min. Luego, se realizaron las evaluaciones catalíticas con una mezcla de composición molar 1% de CO y 2% de  $\text{O}_2$  en balance de He con un caudal total de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Las mediciones se realizaron luego de la estabilización a diferentes temperaturas. Todas las evaluaciones se efectuaron colocando en el micro-reactor dos unidades catalíticas con películas de óxidos. La conversión de CO se obtuvo analizando los gases a la salida del micro-reactor con un cromatógrafo conectado en línea (Shimadzu GC-2014) con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empacada de zeolita 5A. La conversión de CO a  $\text{CO}_2$  fue calculada como:  $X = ([\text{CO}]^\circ - [\text{CO}]) / [\text{CO}]^\circ$ ; donde X es la conversión,  $[\text{CO}]^\circ$  y  $[\text{CO}]$  son las concentraciones del gas inicial y a la salida del micro-reactor, respectivamente.

## Resultados y discusión

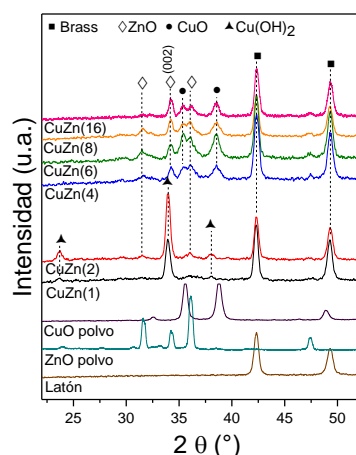
#### *Películas de óxidos*

Después de someter los sustratos al tratamiento de síntesis, se registró una leve ganancia de peso, que corresponde a una masa de oxígeno incorporada durante la oxidación para los distintos tiempos estudiados (Fig. 1). Puede observarse que la masa ganada se incrementó hasta las 8 h, luego de lo cual decayó en forma notoria debido a la redisolución parcial de los óxidos a tiempos más largos de síntesis. Mediante XRD (Fig. 2) se detectó la presencia de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y ZnO durante las primeras horas de tratamiento (CuZn(1) y CuZn(2)). Se observaron señales de los planos (021), (002) y (041) correspondientes a la estructura del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (JCPDS 35-505) y también señales de los planos (100), (101) y (002) asociados al ZnO (JCPDS 36-1451). En el caso de este último óxido, en comparación con ZnO en polvo, se desarrolló una fuerte orientación cristalográfica preferencial en el crecimiento. En la muestra CuZn(4) las señales del hidróxido desaparecieron, emergiendo la de los planos (11-1) y (111) del CuO (JCPDS 5-661), mientras que las de ZnO persistieron. Además, si bien no se detectaron señales de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , éstas pueden estar solapadas con las señales de ZnO dado que se encuentran muy próximas entre sí. A mayores tiempos de síntesis (CuZn(6) y CuZn(8)) se observó un mayor desarrollo de ambas fases de óxidos, lo cual está asociado a un incremento en la masa de éstos. Por último, en la muestra CuZn(16) las fases se mantuvieron algo más atenuadas, en correspondencia con la menor masa en esta muestra. En todas las muestras se observaron señales provenientes del sustrato, correspondientes a los planos (111) y (200) (JCPDS 50-1333), lo cual sugiere películas delgadas en correspondencia con la baja ganancia de masa registrada. Como puede verse (Fig. 1), a mayor masa ganada menor intensidad de estas señales del sustrato, revirtiéndose a tiempos largos debido a una redisolución parcial.

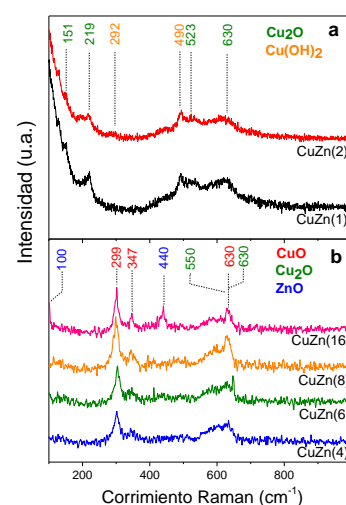
Por LRS (Fig. 3) se complementó el análisis composicional. En las muestras CuZn(1) y CuZn(2) (Fig. 3 a) se observaron los modos fonónicos de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a  $292$  y  $490 \text{ cm}^{-1}$  [13] y los de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $151$ ,  $219$ ,  $523$  y  $630 \text{ cm}^{-1}$  [12, 13], corroborando la presencia de esta última fase. En algunas regiones de la muestra CuZn(1), también se observaron señales a  $110$  and  $450 \text{ cm}^{-1}$  típicas de ZnO nanométrico.



**Figura 1:** Ganancia de masa (%) del sustrato oxidado a distintos tiempos de síntesis e Intensidad del plano (111) del difractograma de latón



**Figura 2:** Difractogramas de las películas sintetizadas a distintos tiempos, del sustrato y de los óxidos en polvo.

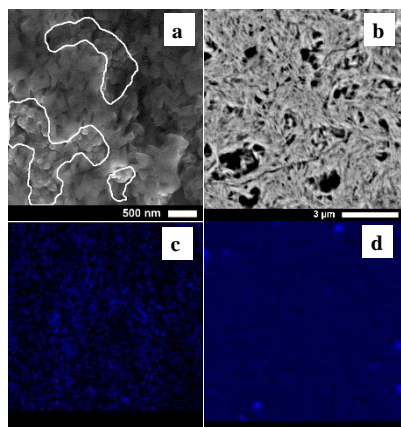


**Figura 3:** Espectro Raman de las películas obtenidas: a) 1 y 2 h; b) 4, 6, 8 y 16 h

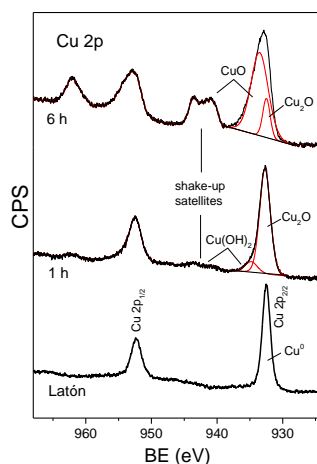
En tanto, en las muestras CuZn(4), CuZn(6), CuZn(8) y CuZn(16) (Fig. 3 b) desaparecieron las señales del hidróxido y se observaron los modos de CuO (299, 347 y 630  $\text{cm}^{-1}$ ) [14] junto con los de Cu<sub>2</sub>O. Para la muestra CuZn(16), además, se observaron señales de ZnO (100 y 440  $\text{cm}^{-1}$ ) [15], indicando la redisolución parcial de los óxidos superficiales que deja más expuesta la capa de óxido de zinc, debido al ambiente reductor del medio de síntesis. Considerando que LRS es una técnica que provee información algo más superficial que XRD, los resultados combinados evidencian un crecimiento estratificado de la película en el cual se desarrolla primero una fase de ZnO sobre la cual luego crecen fases de óxidos de cobre en la superficie.

Las imágenes FE-SEM de la muestra CuZn(1) (Fig. 4a) mostraron al sustrato totalmente cubierto por nanoestructuras con dos morfologías distintas. Se observaron cristales prismáticos elongados (270 x 80  $\mu\text{m}$ ) típicos de ZnO, rodeados de agregados globulares de pequeños nanocristales de óxidos de cobre. El mapeo elemental en esta región (Fig. 4c) mostró un enriquecimiento en Zn con islas de Cu debajo de éste, contando con una relación atómica Cu/Zn de 2,4. Cuando se extendió el tiempo de tratamiento, el sustrato se cubrió de una capa más densa de nanoestructuras de hebras interconectadas, como puede observarse en la muestra CuZn(6) (Fig. 4b). El mapeo elemental en esta muestra mostró una distribución homogénea de cobre y oxígeno en la superficie (Fig. 4 d) y unos pocos focos puntuales con mayor concentración de zinc, siendo la relación atómica Cu/Zn de 10,5. Esto concuerda con una segregación preferencial de una capa de óxido de cobre hacia la superficie y se corresponden con las características observadas por XRD y LRS.

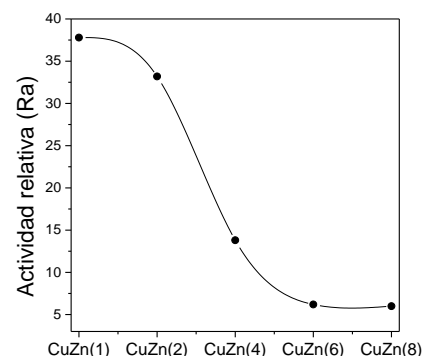
Para analizar la capa más superficial de las películas, se realizaron estudios mediante XPS monocromático. El sustrato exhibió señales agudas en la región del Cu 2p (Fig.5) que junto a la ubicación de las transiciones en la región Auger se deduce que persistió una cierta proporción de Cu<sup>+</sup> en la superficie. También, se observó algo de óxido de Zn, como indican las señales de la región Zn 2p. Por otra parte, en la muestra obtenida tras 1 h de síntesis se presentaron señales de Cu 2p<sub>3/2</sub> con una componente a una energía de enlace (BE) de 932.6 eV, compatible tanto con Cu<sub>2</sub>O como Cu<sup>0</sup> y otra de menor intensidad a 934.8 eV debida a Cu(OH)<sub>2</sub>. En tanto, la región Auger Cu LMM mostró una transición a una energía cinética de 916.3 eV y un parámetro Auger modificado de 1849.0, que certifican la presencia de Cu<sub>2</sub>O y descartan Cu<sup>0</sup>. También se observaron señales de Zn 2p<sub>3/2</sub> a 1021.7 eV y transiciones Auger Zn LMM típicas de ZnO. En tanto, la región del O 1s mostró un perfil ancho con una componente a 530.3 eV compatible con oxígenos de Cu<sub>2</sub>O y ZnO y otra a 531.7 eV debida a carbonatos superficiales e hidróxidos.



**Figura 4:** a) FE-SEM 1 h; b) SEM 6 h; c) Mapeo elemental Zn 1 h; d) Mapeo elemental Zn 6 h



**Figura 5:** XPS la región Cu 2p del sustrato y de las muestras de 1 y 6 h

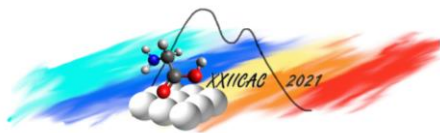


**Figura 6:** Actividad relativa de muestras obtenidas a distintos tiempos de síntesis ( $Ra = X^{150}/mO$ )

Al extender el tratamiento de oxidación se modificaron las especies de cobre en la superficie. La muestra CuZn(6) presentó señales Cu 2p<sub>3/2</sub> con intensos picos satélites adyacentes, característicos de CuO. La relación Cu 2p<sub>3/2</sub>/satélite fue de 2.39, ligeramente menor que la correspondiente a CuO puro (2.50) e implica la coexistencia de una pequeña cantidad de Cu<sub>2</sub>O en la superficie. Los valores obtenidos a partir del espectro Auger Cu LMM fueron consistentes con una contribución principal de especies de CuO y también se observó ZnO, pero su proporción fue mucho menor que en la muestra con menor tiempo de tratamiento dado el progresivo enriquecimiento superficial en cobre.

#### *Actividad catalítica de las películas*

Para poder estudiar la actividad catalítica de las películas, se analizaron sistemas conformados sobre láminas micro-plegadas. Puede observarse que el sustrato limpio sin tratamiento de oxidación, presentó actividad catalítica con una temperatura de 50 % de conversión de CO ( $T^{50}$ ) igual a 207 ° C (Fig. 6). La actividad se incrementó notablemente en los sistemas con películas de CuO<sub>x</sub>-ZnO nanoestructurado, presentando una  $T^{50}$  en un rango entre 148-153 °C (CuZn(1)= 151; CuZn(2) = 151; CuZn(4)= 148; CuZn(6)= 153; CuZn(8)= 152). A pesar de la similitud de las  $T^{50}$  entre las muestras, la cantidad de óxidos en cada caso fue diferente ya que ésta se modificó con el tiempo de síntesis. Así, se expresó la actividad catalítica relativa entre las muestras mediante la relación entre la conversión alcanzada a 150 °C ( $X^{150}$ ) y la masa de oxígeno incorporado en la oxidación (mg O). Dicha relación (Figura 6), demuestra que las películas CuZn(1) y CuZn(2) presentaron una actividad específica mayor. Las  $T^{50}$  obtenidas con las nanoestructuras de CuO<sub>x</sub>-ZnO fueron similares a la obtenida con crecimientos de nano-óxidos de CuO<sub>x</sub> en sustratos de cobre sintetizados por el mismo método ( $T^{50} = 145$ ) [17]. Sin embargo, en ese caso la actividad relativa fue de 2,7. Esto implica que los crecimientos nanoestructurados de CuO<sub>x</sub>-ZnO son mucho más activos, lo cual puede adjudicarse a dos razones; por un lado las películas delgadas presentan intersticios nanométricos permitiendo que muchos sitios activos sean accesibles al proceso catalítico; por otro lado, el contacto estrecho entre fases nanométricas de CuO y ZnO pueden ocasionar una sinergia cooperativa que mejora el desempeño catalítico con respecto a cada óxido por separado. Respecto a esto último, se ha reportado este tipo de sinergia para la oxidación de CO en sólidos CuO-ZnO en polvo [18].



## Conclusiones

Se obtuvieron películas nano-estructuradas de óxidos de cobre y zinc sobre sustratos de latón mediante oxidación con vapores de amoníaco y peróxido de hidrógeno en condiciones suaves (80 ° C). Para tratamientos de hasta 2 h, se produjeron fases nanométricas de óxido cuproso e hidróxido cúprico como pequeños agregados globulares, rodeados por nanocristales de óxido de zinc que predominaron en la superficie de la película. Al prolongar el tiempo, los crecimientos evolucionaron hacia una película estratificada con una capa base de óxido de zinc y una fase de óxido cúprico rica en la superficie. En todas las muestras persistió una pequeña fracción de Cu<sub>2</sub>O superficial debido a una reducción parcial del CuO por la atmósfera amoniacal. Las películas exhibieron un anclaje firme y fueron eficientes en la reacción de oxidación del CO (T<sup>50</sup> 150 °C), siendo mayor la actividad específica para películas obtenidas a tiempos cortos de síntesis (1 y 2 h). Los resultados obtenidos, muestran que las películas de CuO<sub>x</sub>-ZnO nanoestructurado tienen un alto potencial para emplearse en microrreactores para la oxidación del CO, ya que combinan varios atributos como actividad, estabilidad en reacción y materiales de bajo costo.

## Agradecimientos

Se agradece a la Agencia Nacional del Promoción Científica y Tecnológica de Argentina (Proyecto PICT 2241) y a la Universidad Nacional del Litoral (Proyecto CAI+D 0071). También se agradece el apoyo institucional de CONICET.

## Referencias

- [1] T. Huang, D. Tsai; *Catal. Lett.* 87 (2003) 173-178.
- [2] S. Taylor, G. Hutchings, A. Mirzaei; *Catal. Today* 84 (2003) 113-119.
- [3] E. Green, S. Short, L. Shuker, P. Harrison; *Built. Environ.* 8 (1999) 168-175.
- [4] H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe; *J Electroanal. Chem.* 391 (1995) 119-123.
- [5] B. Cuenya; *Thin Solid Films* 518 (2010) 3127-3150.
- [6] C. Yang, J. Wang, F. Xiao, X. Su; *Powder Technol.* 264 (2014) 36-42.
- [7] B. Behera, S. Chandra; *J. Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 1069-1078.
- [8] T. Soejima, K. Takada, S. Ito; *Appl. Surf. Sci.* 277 (2013) 192-200.
- [9] N. Pérez, E. Miró, J. Zamaro; *Appl. Catal. B Environ* 129 (2013) 416-425.
- [10] L. Kiwi-Minsker, A. Renken; *Catal. Today* 110 (2005) 2-14.
- [11] C. Neyertz, A. Gallo, M. Ulla, J. Zamaro; *Surf. Coat. Tech.* 285 (2016) 262-269.
- [12] R. Papurello, A. Cabello, M. Ulla, C. Neyertz, J. Zamaro; *Surf. Coat. Tech.* 328 (2017) 231-239.
- [13] Y. Deng, A. Handoko, Y. Du, S. Xi, B. Yeo; *ACS Catal.* 6 (2016) 2473-2481.
- [14] L. Debbichi, M. Marco de Lucas, J. Pierson, P. Krüger; *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 10232-10237.
- [15] V. Korepanov, S. Chan, H. Hsu, H. Hamaguchi; *Heliyon* 5 (2019) e01222.
- [16] T. Soejima, K. Takada, S. Ito; *Appl. Surf. Sci.* 277 (2013) 192-200.
- [17] A. Cabello, M. Ulla, J. Zamaro; *Top. Catal* 62 (2019) 931-940.
- [18] G. El-Shobaky, N. Yehia, M. Hassan, A. Badawy; *Can J Chem. Eng.* 87 (2009) 792-800.