

Identificación de fases metálicas en catalizadores de Cu sobre carbones activados con diferentes características ácido-base.

Gómez González, Naila ^{1*}, Pereira, Fernando ², Cadus, Luis E. ¹, Morales, María R. ¹

¹Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Almirante Brown 1455, Capital, 5700 San Luis, Argentina.

²Facultad de Ingeniería, Universidad de Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

* E-mail: naila.gomez.gonzalez@gmail.com

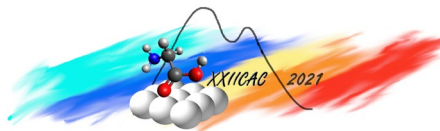
Carbón activado, Funcionalización, Catalizador, Cobre

Resumen

Se impregnó cobre en cuatro soportes de carbón activado (CA); tres funcionalizados y CA sin funcionalizar. Los catalizadores fueron caracterizados mediante test de descomposición de 2-POH, DRX, EPR, AAS y XPS. Estas técnicas permitieron correlacionar las características ácido-base superficiales de los soportes con las fases de cobre generadas, su disposición y las interacciones metal-soporte. El contenido de Cu está relacionado directamente con la concentración de grupos funcionales oxigenados (GFO), siendo mayor para los catalizadores cuyos soportes fueron tratado con HNO₃. Por DRX se identificaron las fases Cu⁰ y Cu₂O en estos catalizadores, posiblemente asociado a un proceso de autorreducción asistido por los GFO cerca de los centros metálicos. En los catalizadores cuyos soportes no fueron funcionalizado y funcionalizado con ác. cítrico, desde DRX no se identificaron fases de cobre. EPR y XPS permitieron identificar la presencia de Cu²⁺; mostrando una alta dispersión y contenido en los catalizadores soportados sobre CA funcionalizado con HNO₃, mientras que para CA y el funcionalizado con ác. cítrico, Cu²⁺ estaría formando dominios de mayor tamaño, pero también altamente dispersos. La presencia de GFO promueve la adsorción selectiva de Cu, modificando su dispersión, el tamaño del dominio e induce la formación de múltiples fases.

Abstract

Copper was impregnated on four activated carbon (AC) supports; three functionalized and one non-functionalized CA. The catalysts were characterized by a 2-POH decomposition test, XRD, EPR, AAS and XPS. These techniques made it possible to correlate the surface acid-base characteristics of the supports with the copper phases generated, their arrangement and the metal-support interactions. The Cu content is directly related to the concentration of oxygenated functional groups (OFG), being higher for the catalysts whose supports were treated with HNO₃. By XRD, the Cu⁰ and Cu₂O phases were identified in these catalysts, possibly associated with a self-reduction process assisted by OFGs near the metallic centers. In the catalysts whose supports were not functionalized and functionalized with citric acid, no copper phases were identified from XRD. EPR and XPS allowed to identify the presence of Cu²⁺; showing a high dispersion and content in the catalysts supported on CA functionalized with HNO₃, while for CA and the functionalized with citric acid, Cu²⁺ would be forming domains of greater size, but also highly dispersed. The presence of OFG promotes the selective adsorption of Cu, modifying its dispersion, the size of the domain and induces the formation of multiple phases.



Introducción

El diseño de catalizadores selectivos y de bajo costo es uno de los retos en el campo de la catálisis. Específicamente para reacciones de oxidación parcial, los sistemas compuestos por metales nobles han mostrado los mejores resultados [1]. Debido a sus costos elevados, las investigaciones actuales se han centrado principalmente en reemplazarlos por sistemas más rentables que emplean metales transición, tales como Cu y Ni; sin pérdida de rendimiento [2]. Cu ha sido empleado para reacciones donde es necesaria la escisión de enlaces C-H, como por ejemplo reacciones de oxidación parcial o selectiva. Además de la fase metálica, el soporte empleado en estos sistemas puede desempeñar un papel en la reacción catalítica a desarrollar, debido a la presencia de grupos funcionales superficiales de distinta naturaleza y concentración, que pueden actuar como sitios de anclaje para las fases activas, o sus precursores en la preparación de catalizadores soportados. Estos grupos funcionales superficiales pueden ser los sitios activos para reacciones catalíticas específicas, como es el caso de los carbones activados, los cuales debido a los métodos de obtención ya tienen de por sí grupos funcionales oxigenados (GFO).

En el presente trabajo catalizadores monometálicos de cobre sobre carbones activados funcionalizados y sin funcionalizar han sido sintetizados y caracterizados. El objetivo es estudiar las especies de cobre presentes, su contenido y dispersión con relación a las características ácido-base de los soportes empleados. Estos catalizadores han sido diseñados para ser empleados en un futuro en la reacción de oxidación selectiva de glicerol.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Los soportes empleados se obtuvieron en experiencias anteriores mediante tratamiento oxidativo realizados al CA con ácido nítrico (60 % p/p) a 80 °C y 90 °C y ácido cítrico (20% p/p) a 60 °C y se denominaron: CA_x, para x= 80, 90 (temperatura del tratamiento con HNO₃) y C (ácido cítrico). Las modificaciones provocadas por estos tratamientos en la química superficial de los soportes fueron estudiadas por diferentes técnicas, lo que quedó reflejado en un trabajo anterior [3].

Cobre fue depositado sobre carbones activados funcionalizados (CA80, CA90, y CAC) y sin funcionalizar (CA), empleando impregnación por recirculación de una solución alcohólica de Cu(NO₃)₂·3H₂O a la mitad de su punto de saturación. Los soportes impregnados fueron lavados con alcohol, y agua destilada y posteriormente fueron secados a 70 °C durante 60 min y calcinados a 450 °C durante 3 h en flujo de Ar.

Caracterización de los catalizadores Cu/CA_x

Los catalizadores fueron caracterizados mediante Test de Descomposición de 2-POH, Difracción de Rayos X (DRX), Absorción Atómica (AAS), Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Resultados y discusión

Los soportes funcionalizados presentan diferentes tipos y contenidos de GFO superficiales, lo cual fue corroborado mediante las técnicas FT-IR y Descomposición a Temperatura Programada. El contenido total de GFO superficiales siguió el orden: CA90>CA80>CAC>CA; demostrando la efectividad del tratamiento ácido, y el mayor efecto alcanzado por el HNO₃ y la mayor temperatura [3]. Otra técnica empleada fue la reacción modelo de descomposición de alcohol isopropílico (2-POH), que permitió identificar y cuantificar sitios superficiales con densidades y características ácido-base diferentes. La Figura 1 muestra la distribución de los sitios ácidos y básicos en los soportes y catalizadores.

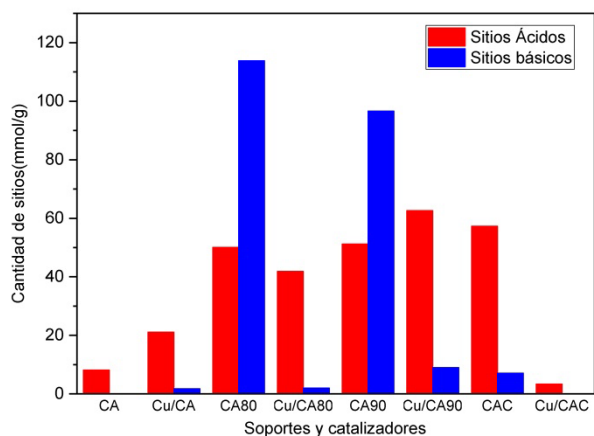


Figura 1. Sitios ácidos y básicos en soportes y catalizadores mediante Test de descomposición de 2-POH.

En dependencia de los sitios presentes en sus superficies, la descomposición se lleva a cabo por rutas diferentes, de acuerdo a mecanismos de eliminación (E1, E2 y E1b) por los cuales el 2-POH se deshidrata y/o deshidrogena [4]. Propeno (P) y diisopropiléter (DIE), son productos generados por la reacción de deshidratación, mientras que acetona (A) por deshidrogenación. La reacción de deshidratación se desarrolla preferentemente sobre sitios ácidos, mientras que la deshidrogenación sobre sitios básicos y/o sitios redox. La relación entre los productos de reacción brinda información sobre la densidad, fuerza y cantidad de sitios en los soportes y/o catalizadores [5]. Puede observarse que CA presenta sólo un bajo contenido de sitios ácidos fuertes de Lewis o básicos fuertes de Bronsted. Con el tratamiento oxidativo la distribución de sitios ácidos y/o básicos cambia. Para los soportes tratados con HNO_3 (CA80 y CA90), puede observarse la aparición de un alto contenido de sitios básicos, siendo un poco menor para la temperatura de tratamiento más alta; con respecto CA. Por su parte los sitios ácidos muestran un incremento similar entre sí, pero superior a CA. Para CAC la distribución es diferente, se observa un incremento del contenido de sitios ácidos, similar al de CA90 y CA80, mientras que el contenido de sitios básicos es mínimo, poniendo de manifiesto el carácter débil del ácido empleado en el tratamiento. La adición de Cu sobre el CA sin funcionalizar incrementa los sitios ácidos y genera sitios básicos. Cuando Cu es depositados sobre los soportes tratados con HNO_3 , se observa una disminución drástica de los sitios básicos, mientras que el contenido de sitios ácidos para Cu/CA80 disminuye levemente y para Cu/CA90 incrementan. Por último, la adición de Cu a CAC, provoca una disminución muy marcada del contenido de sitios ácidos y la desaparición de sitios básicos. Estas observaciones nos indicarían que el precursor de cobre estaría interactuando preferencialmente con los sitios básicos superficiales de los soportes, particularmente CA80 y CA90, mientras que, en CAC frente a la menor disponibilidad de este tipo de sitios, también lo hace con sitios básicos. Así, esta interacción metal soporte puede incidir en el tipo de especies presentes de cobre, su dispersión y tamaño de partícula.

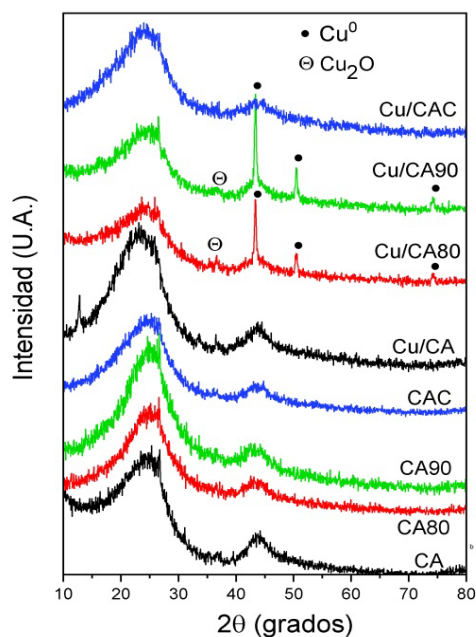


Figura 2. Difractogramas de soportes y catalizadores.

Así, esta interacción metal soporte puede incidir en el tipo de especies presentes de cobre, su dispersión y tamaño de partícula.

DRX fue llevado a cabo para identificar las fases presentes en soportes y catalizadores (Figura 2). Los soportes mostraron las mismas líneas de difracción, correspondientes al CA. Para Cu/CA80 y Cu/CA90 se observan líneas de difracción correspondientes a Cu^0 (PDF 96-901-3015) y Cu_2O (PDF 96-900-5770). Se ha reportado que la presencia de estas fases se debe a la reducción de cobre por parte de GFO superficiales presentes en el soporte en las cercanías del Cu, durante la etapa de calcinación en atmósfera inerte [6]. Contrariamente en Cu/CA y Cu/CAC, no se observan líneas de difracción pertenecientes a fases conteniendo cobre, lo cual puede deberse a que el metal está altamente disperso o su contenido está por debajo del límite de detección del equipo. Es de destacarse la ausencia de líneas de difracción de la fase CuO en todos los catalizadores, ya que es uno de los óxidos más estables, pero no puede descartarse que la misma posiblemente se encuentre altamente dispersa. El contenido de cobre en cada catalizador fue determinado por AAS. Los valores obtenidos, expresados en %p/p,

fueron: Cu/CA 0.78%, Cu/CA80 1.71%, Cu/CA90 2.41% y Cu/CAC 1.84 %. El CA comercial presenta el menor contenido de Cu, mientras que los catalizadores con los soportes funcionalizados, tienen contenidos más altos. Esto indicaría que efectivamente la presencia de GFO promueve la adsorción de Cu, teniendo una relación directa con el contenido de los mismos. Teniendo en cuenta lo observado en DRX, en Cu/CA el bajo contenido de cobre y las elevadas S_{BET} , explicarían la ausencia de fases de Cu. Para Cu/CAC, si bien el contenido de Cu es más de doble que el de Cu/CA, la no detección de fases de Cu por DRX puede asociarse a una alta dispersión del Cu promovida por los de GFO presentes en los soportes. En el caso particular de los catalizadores Cu/CA80 y Cu/CA90, la presencia de fases de Cu, no tiene una relación directa con el contenido del metal, sino principalmente con el tipo y contenido de GFO; los cuales posiblemente distribuyen en la superficie a Cu de tal forma que puede interactuar con GFO vecinos que reducen al metal, generando un crecimiento en un plano preferencial para Cu^0 , debido a la línea de difracción tan aguda observada. Esto actualmente está en estudio.

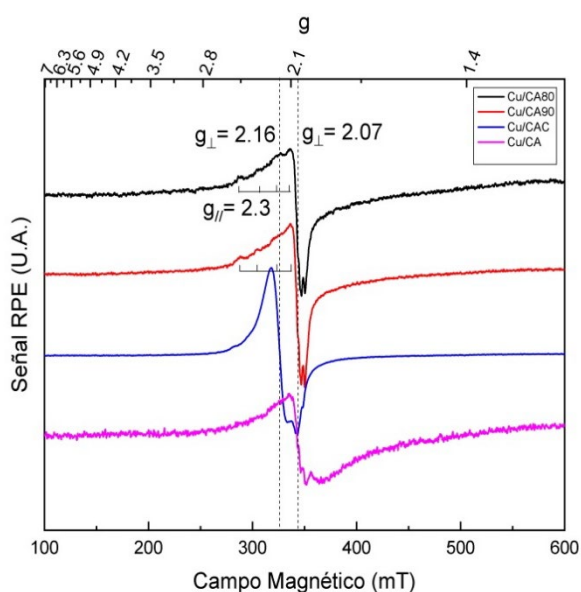


Figura 3. Espectros EPR de los catalizadores Cu/CAX

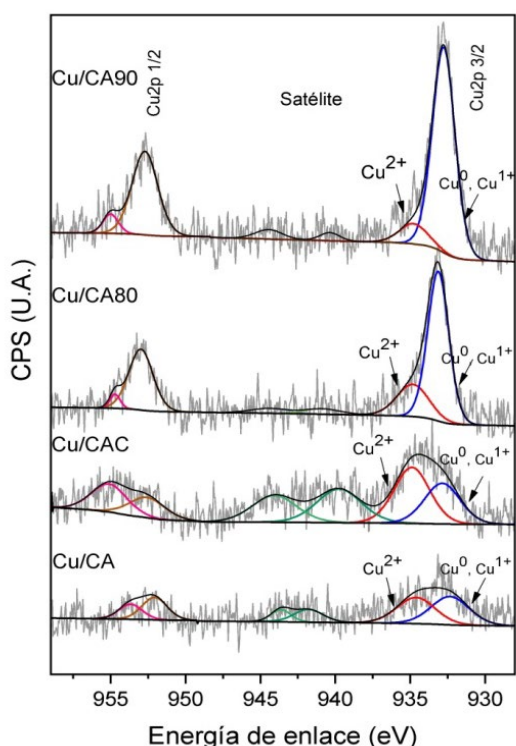
mientras que en Cu/CA y Cu/CAC están ausentes. Esto puede asociarse a que con el aumento de la concentración de CuO , las interacciones dipolares de largo alcance entre los iones Cu^{2+} causan el ensanchamiento de las líneas espectrales, lo que resulta en una disminución de la estructura hiperfina anisotrópica. Por ello en los catalizadores Cu/CA80 y Cu/CA90, podría esperarse que las especies de Cu^{2+} se encuentren altamente dispersas, en los aproximadamente $800 m^2$ de área que brindan los soportes [8]. Sin embargo, para Cu/CA y Cu/CAC, la completa desaparición de la componente hiperfina podría indicar la presencia de clusters de Cu^{2+} [7]. Específicamente para estos catalizadores la técnica puede resultar útil, no solo por el estudio de la fase activa, sino también del soporte carbonoso [9]. La señal en estos materiales se debe a electrones desapareados (espines) localizados en el carbono y/o en GFO superficiales que contienen nitrógeno, oxígeno, y/o átomos de azufre que pueden modificar el valor de g con respecto a su valor para el electrón libre [9]. A pesar de la posible presencia de estos centros paramagnéticos, en varios estudios el valor de g reportado para carbonos activados está cerca del valor de g para un electrón libre ($g = 2.0023$). La señal está constituida por una sola línea en diferentes anchos dependiendo del carbono y del tratamiento experimental [10]. Actualmente está en estudio la influencia de los GFO presentes en los soportes en el corrimiento del valor de g .

XPS fue empleada para identificar otros estados químicos del cobre, además de confirmar la presencia de Cu^{2+} . Las señales de Cu 2p_{1/2} y Cu 2p_{3/2} fueron analizadas y deconvolucionada en dos señales para su correcto ajuste. Se ha reportado que la deconvolución de la señal Cu 2p_{3/2}, puede brindar información sobre la presencia de fases de Cu^{2+} (933–935 eV) y fases de Cu^{1+} y/o Cu^0 (932.6–933 eV), estas últimas especies son difícil de identificar debido a la proximidad de sus energías de enlace [11].

La presencia de Cu^{2+} en los catalizadores se corroboró mediante Resonancia Paramagnética (Figura 3). El valor de g reportado para Cu soportado con baja interacción con el soporte es de 2.05 aproximadamente [7]. Los catalizadores muestran valores de g diferentes de este valor debido precisamente a los diferentes entornos e interacción con el soporte: para los soportes funcionalizados con HNO_3 , el valor observado es 2.07; mientras que, para los funcionalizados con ácido cítrico, se obtiene un mayor desplazamiento de g a 2.16. Esta diferencia en el valor de g en los catalizadores es esperada y se corresponde con el distinto carácter ácido-base y por tanto entornos químicos diferentes, resultado de las distintas funcionalizaciones (Figura 1). Con respecto a las componentes hiperfinas, se ha reportado que debido al acoplamiento entre el espín del electrón y el espín nuclear $I = 3/2$ del Cu no se logran resolver [7]. No obstante, para los catalizadores Cu/CA80 y Cu/CA90 se puede distinguir 3 señales con $g_{\parallel} = 2.3$,

Tabla 1. Energías de enlace para Cu2p y porcentaje de Cu²⁺ superficial.

Muestra	Cu2p (eV)		Cu2p _{3/2} (eV)		Cu ²⁺ (%)
	Cu2p _{1/2}	Cu2p _{3/2}	Cu ⁺ + Cu ⁰	Cu ²⁺	
Cu/CA	952.7	933.1	932.0	933.8	53
Cu/CA80	952.6	932.5	932.5	935.0	17
Cu/CA90	952.7	932.8	932.7	934.9	15
Cu/CAC	953.9	933.5	932.9	935.0	54

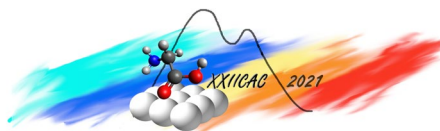

Figura 4. Espectros XPS Cu2p para los catalizadores.

Las señales que se observan a valores de energías de enlace de 932 a 933 eV (Tabla 1) son atribuidas generalmente a la presencia de especies de Cu¹⁺ y/o Cu⁰ en la superficie del catalizador. Las señales con energías de 934 a 935 eV son atribuidas a Cu²⁺ y las señales satélites ubicadas a 940-945 eV son características de CuO [12], corroborando la presencia de esta fase en diferentes proporciones en todos los catalizadores. Los catalizadores Cu/CA y Cu/CAC presentan una mayor intensidad de las señales satélites asociado a Cu²⁺ comparado con los catalizadores Cu/CA80 y Cu/CA90, lo cual se corresponde con que lo observado por EPR. Para determinar relaciones cuantitativas entre las especies de Cu presentes se calculó la relación Cu²⁺/(Cu⁰-Cu¹⁺+Cu²⁺) a partir de las áreas obtenidas desde la deconvolución de la señal Cu 2p_{3/2}. En la Tabla 1 puede observarse que los catalizadores Cu/CA y Cu/CAC son los que presentan mayor cantidad de Cu²⁺ mientras que los catalizadores Cu/CA80 y Cu/CA90 presentan mayor cantidad de especies Cu⁰, Cu¹⁺, en línea con los resultados obtenidos por las otras técnicas de caracterización empleadas. Los espectros de Cls y Ols se encuentran en análisis y brindarán información además de los GFO presentes y su interacción con las especies metálicas.

Conclusiones

El contenido y tipos de GFO presentaron una relación directa con el contenido de cobre depositado, demostrando que los grupos funcionales permiten una adsorción selectiva del Cu, principalmente los sitios básicos. En el caso particular de los soportes tratados con HNO₃, los GFO inducen la reducción de Cu, identificándose en los catalizadores Cu/CA80 y Cu/CA90 las fases Cu⁰ y Cu₂O. Las especies de Cu²⁺ están presentes en todos los catalizadores pero su dispersión es determinada por los GFO presentes, siendo mayor para los catalizadores más funcionalizados (Cu/CA80 y Cu/CA90). En los catalizadores Cu/CA y Cu/CAC, estas especies de Cu²⁺ predominan y se puede asociar al menor contenido de GFO que inducen los procesos de autorreducción del cobre. Si bien desde los resultados de EPR se ha inferido para estos catalizadores que Cu²⁺ estaría formando clusters, los menores contenidos de Cu determinado por AAS y la elevada S_{BET} del soporte, permitirían que estas estos clusters estén altamente dispersos en la superficie del soporte, y no sean identificados por DRX.

Por lo cual podemos afirmar que una superficie altamente funcionalizada, permite obtener una adsorción selectiva del cobre, que se ve traducida en tamaños de dominios metálicos pequeños con diferentes grados de interacción metal-soporte. La interacción de la fase activa con el soporte es



influenciada por los GFO superficiales, estos posicionan la fase activa y pueden inducir procesos de autorreducción, generando diferentes fases de Cu.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis (PROICO 2-0818), ANPyCT (PICT-2016-4034) y CONICET (PIP 080). También se agradece a la ANPCyT por la compra del instrumento de análisis multitécnica SPECS (PME8-2003) empleado en las medidas de XPS.

Bibliografía

- [1] C.H. Zhou, J.N. Beltramini, CX Lin, ZP Xu, GQM Lu, A. Tanksale. *Catal Sci Technol* 1 (2011) 111–122.
- [2] X. Jin, M. Zhao, C. Zeng, W. Yan, Z. Song, P.S. Thapa. *ACS Catal* 6 (2016) 4576–4583.
- [3] N. Gómez González, M.R. Morales, L.E. Cadus. En *Anales de 2nd International Electronic Conference on Catalysis Sciences—A Celebration of Catalysts 10th Anniversary session. Catalytic Materials*
- [4] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão. *Ind. Eng. Chem* 46 (2007) 4110-4115.
- [5] L.J. Lemus-Yegres, I. Such-Basanez, M.C. Roman-Martinez, C. Salinas-Martinez de Lecea. *Appl Catal* 331: 26 (2007).
- [6] A. Dandekar, R.T.K Baker, M.A. Vannice. *J Catalysis* 1998.
- [7] L. Gonghu, N.M. Dimitrijevic, L. Chen, T. Rajh, K.A. Gray. *J Phys. Chem.* 112 (2008) 19040–19044
- [8] N. Gómez González, F. Pereira, L.E. Cadus, M.R. Morales. *Libro de Actas Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica 2021. Química de Superficies e Interfases: Adsorción, Catálisis.*
- [9] A.B. Więckowski, L. Najder-Kozdrowska, P. Rechnia, A. Malaika, B. Krzyżyńska y M. Kozłowski. *Acta Physica Polonica Series A* (2016)
- [10] M. F. Ottaviani, G. Retini, M. Cangiotti, F. Mangani, U. Segre. *Spectrochimica Acta Part A* 58 (2002) 1129–1141.
- [11] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison et al. *NIST Standard Reference Database* 20, Version 3.4, (web version) 2003.
- [12] J. Yu, J. Sun. *Science Advances* 4 (2018)