

Propiedades electrónicas de nanopartículas de óxido de cobre dispersas sobre CeO₂: estudio mediante “near-ambient XPS” de la reducción bajo CO

M. Monte¹, G. Munuera², D. Costa,³ J.C. Conesa¹, A. Martínez-Arias¹

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049 Madrid, España.

² Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla, 41092 España.

³ Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, UMR CNRS-ENSCP 7045, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Chimie-ParisTech, 11, Rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France.

RESUMEN: Se presenta un estudio combinado experimental y teórico de catalizadores de óxido de cobre soportado sobre óxido de cerio en dos configuraciones nanoestructuradas diferentes: nanoesferas y nanocubos. El objetivo es la determinación de las propiedades electrónicas de las entidades dispersas de óxido de cobre en interacción con el soporte de óxido de cerio. Las dos conformaciones del soporte óxido de cerio presentan en este sentido estructuras superficiales diferentes al objeto de obtener diferencias en su interacción con las nanopartículas soportadas. El estudio experimental mediante XPS bajo atmósfera de CO ($P \approx 100$ Pa) pone de manifiesto (en las zonas analizadas Cu(2p) y Cu L₃M₄₅M₄₅) la aparición de señales específicas de cobre en estado reducido y en posiciones de interfase, lo que constituye una evidencia directa de este tipo de especies, consideradas como centros activos en reacciones de interés para la producción/purificación de hidrógeno generado a partir de compuestos hidrocarbonados. Los datos experimentales son explicados igualmente en base a estudios teóricos DFT.

ABSTRACT: A combined experimental and theoretical study of ceria-supported copper oxide catalysts employing two different configurations of the ceria support – nanospheres and nanocubes – is presented. The aim is determining the electronic properties of copper oxide entities dispersed and interacting with the ceria support. Differences are expected in respective degree of interaction taking into account the different surface structure of the two supports. The experimental study by means of XPS under CO atmosphere ($P \approx 100$ Pa) reveals the appearance in the Cu(2p) and Cu L₃M₄₅M₄₅ zones of specific reduced interfacial copper centres which constitutes a direct evidence of such type of species which are considered as active sites for reactions of interest taking place during processes of production/purification of hydrogen generated from hydrocarbon compounds. The experimental data obtained are explained on the basis of DFT theoretical calculations.

Palabras clave: Cu/CeO₂, XPS, DFT, CO-PROX, WGS.

Keywords: Cu/CeO₂, XPS, DFT, CO-PROX, WGS.

1. INTRODUCCIÓN

Los catalizadores que combinan óxidos de cerio y cobre constituyen una alternativa muy interesante desde el punto de vista económico a los sistemas de metales nobles para procesos de producción o purificación de hidrógeno generado a partir de hidrocarburos o biomasa. En particular, han mostrado resultados prometedores para procesos en los que se requiere la oxidación de CO como la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) o la oxidación preferencial de CO en la corriente de reformado (CO-PROX) [1-3]. Se ha propuesto que sus propiedades catalíticas para tales procesos dependen fuertemente de las características de las interfases generadas entre los dos componentes, en particular de sus propiedades redox. Sin embargo, no se dispone de información directa sobre tales propiedades interfaciales así como de las propiedades de las propias nanopartículas de óxido de cobre dispersas sobre óxido de cerio. Ello es

debido a las importantes dificultades para su caracterización, en particular en sistemas en polvo de mayor interés práctico, debido a su pequeño tamaño y su carácter amorfo [2-4]. El presente trabajo aborda esta problemática mediante un estudio de XPS de dos catalizadores de óxido de cobre soportado sobre óxido de cerio sometidos a interacción con una atmósfera de CO, y examinados bajo dicha atmósfera, a diferentes temperaturas y combinado con análisis teórico DFT como herramienta para explicar los resultados obtenidos. Se han empleado dos configuraciones diferentes de soporte (nanoesferas y nanocubos) al objeto de disponer de dos situaciones bien diferenciadas en términos de interacción cobre-ceria. Los resultados evidencian las propiedades electrónicas particulares del cobre situado en dichas interfases, constituyendo por primera vez una evidencia directa de las características de estos centros, considerados como sitios activos para este tipo de sistemas [1-4].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los soportes de CeO₂ en forma de nanoesferas y nanocubos se prepararon mediante procedimientos de microemulsión e hidrotérmico, respectivamente, según se reporta en detalle en el artículo citado en la bibliografía [3]. Brevemente, las nanoesferas se prepararon mediante precipitación de nitrato de cerio con hidróxido de tetrametil-amonio en microemulsiones inversas. A su vez, los nanocubos se prepararon mediante tratamiento hidrotérmico a 180 °C de una disolución básica de nitrato de cerio. Los catalizadores de óxido de cobre soportado (1% en peso de cobre en cualquier caso) se prepararon mediante impregnación a humectación incipiente empleando nitrato de cobre como precursor [3]. Se empleó en cualquier caso (soportes o catalizadores) una calcinación bajo aire a 500 °C para la descomposición de los correspondientes precursores. Las muestras serán denominadas con sufijos -NS y -NC en función de la morfología del soporte empleado (nanoesferas y nanocubos).

Los espectros de XPS fueron registrados con un equipo NAP-HE-XPS (Near Ambient Pressure - Hemispherical Energy Analyzer) de Specs, empleando radiación de sincrotrón como fuente de los rayos-X. Los experimentos se llevaron a cabo en la estación ISSIS del sincrotrón Bessy-II del Helmholtz-Zentrum en Berlín (Alemania). Las muestras (en torno a 0.2 mg) en forma de pastillas se colocaron en el correspondiente portamuestras y se introdujeron en la cámara de análisis. Tras pretratamiento bajo 50% O₂ (en He) a ≈ 100 Pa (1 mbar) a 400 °C durante una hora y enfriamiento en esa atmósfera seguida de purga bajo He a temperatura ambiente, los catalizadores fueron sometidos a tratamientos bajo CO (5% en He, P ≈ 100 Pa) a diferentes temperaturas hasta 270-280 °C. Los espectros en las diferentes regiones de interés fueron registrados empleando energías de excitación que permitan minimizar la profundidad de escape de los electrones en cada caso: 435 eV para C(1s), 680 eV para O(1s), 1000 eV para Cu L₃M₄₅M₄₅, 1034 eV para Ce(3d), 1084 eV para Cu(2p) y 1100 eV para el espectro completo. Los datos se analizaron con el software CasaXPS (versión 2.3.16Dev52) y XPSPeak (versión 1.4). Se tomó como referencia de energía de enlace al pico característico u''' de Ce⁴⁺ en la región Ce(3d) a 917.0 eV, teniendo en cuenta el solapamiento de diferentes picos en la zona C(1s), típicamente empleada para este propósito, bajo las condiciones empleadas.

Se empleó también un espectrómetro XPS de laboratorio Leybold-Heraeus LHS10/20, provisto de cañón de electrones para minimizar efectos de carga, para la caracterización de los catalizadores en su estado inicial oxidado. Se empleó para ello radiación Al K_α (1486.6 eV) operando a 11 kV y 30 mA.

Para el estudio teórico se emplearon como base modelos reportados en un trabajo anterior, donde se pueden encontrar los detalles de los procedimientos empleados [5]. Brevemente, los cálculos cuánticos se realizaron mediante DFT+U con el código VASP (versión 4.6). La energía de enlace de los fotoelectrones se evaluó como la energía de los orbitales correspondientes (según el teorema de Koopmans) siguiendo la “aproximación de estado inicial”, que ha mostrado buena correlación con datos experimentales para el caso del cobre.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de los dos catalizadores mediante diferentes técnicas (XRD, Raman, HRTEM, EPR, XPS, H₂-TPR y S_{BET}) se presentó en un trabajo anterior [3]. De forma breve, la Tabla 1 presenta las principales características estructurales de los sistemas.

Tabla 1. Principales parámetros físico-químicos extraídos del análisis de datos estructurales y texturales de las muestras indicadas.

Muestra	Tamaño de cristal del CeO ₂ (nm) ^a	Parámetro de red del CeO ₂ (Å)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
CeO ₂ -NC	46	5.406	20
CeO ₂ -NS	7	5.410	130
Cu/CeO ₂ -NC	42	5.404	14
Cu/CeO ₂ -NS	7	5.410	115

^aSólo se detecta la fase fluorita del CeO₂ en los difractogramas

En base a dichos datos de caracterización, se ha podido establecer un modelo estructural de ambos catalizadores, que se presenta en la Figura 1. La diferencia en el área superficial específica entre ambos sistemas determina un tamaño de partícula mayor para las nanopartículas de óxido de cobre dispersas sobre la muestra soportada en nanocubos, a pesar de que la interacción entre óxidos podría ser mayor para la interacción con la cara (100) presente en éstos que con la cara (111) que debe prevalecer en la configuración de nanoesferas [5].

Se observan importantes efectos de carga durante la adquisición de espectros XPS de las muestras en su estado inicial tras el pretratamiento oxidativo al emplear radiación sincrotrón como fuente de rayos X. Por ese motivo, dicho estado inicial fue analizado en un equipo convencional (ver parte Experimental) tras realizar un pretratamiento en la precámara bajo 10 Torr de O₂:Ar (1:4) a 200 °C. El espectro en la zona Ce(3d) mostró un estado completamente oxidado del cerio (Ce⁴⁺) excepto por una cantidad residual de Ce³⁺ típicamente presente en nanopartículas del tipo empleado en el presente trabajo. Respecto al cobre, el análisis en la zona Cu(2p_{3/2}) muestra máximos a 934.3 y 934.4 eV para Cu/CeO₂-NS y -NC, respectivamente, junto con

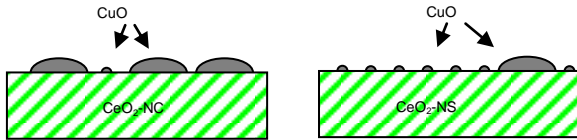


Fig. 1. Modelo estructural de los dos catalizadores basado en la caracterización multitécnica reportada en [3].

señales satélite relativamente intensas centradas a ≈ 942.5 eV, lo que sugiere que el estado Cu^{2+} predomina en cualquiera de los dos sistemas. La consideración conjunta de esas energías de enlace junto con los máximos de energía cinética en el electrón Auger $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$, a 916.3 y 916.2 eV, respectivamente, empleando diagramas de Wagner (no mostrados), confirma básicamente un estado Cu^{2+} para cualquiera de los dos catalizadores en su estado inicial.

Los efectos de carga durante la adquisición de espectros empleando radiación sincrotrón disminuyen gradualmente a medida que las muestras se van reduciendo bajo CO. Una situación estable que permite el registro de espectros en condiciones en que dichos efectos sean residuales (es decir, no afecten de forma importante a la forma de línea o la posición de los picos) sólo se alcanza tras emplear temperaturas de reducción por encima de 120 y 150 °C para $\text{Cu/CeO}_2\text{-NS}$ y -NC , respectivamente. Los espectros obtenidos bajo esas condiciones en zonas $\text{Ce}(3d)$, $\text{O}(1s)$ y $\text{C}(1s)$, siendo constituyentes masivos de los catalizadores, no ofrecen en principio información relevante sobre las propiedades interfaciales o de las nanopartículas de óxido de cobre en los mismos. En cambio, las regiones $\text{Cu}(2p)$ y $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$, ofrecen particularidades interesantes a ese respecto. La Figura 2 muestra los espectros obtenidos en la zona $\text{Cu}(2p_{3/2})$. En cualquier caso, se observa que el pico satélite (en torno a 945-940 eV) ha desaparecido prácticamente bajo estas condiciones, lo que nos indica que estamos en presencia de estados reducidos del cobre (Cu^+ o Cu^0). En cualquier caso, se observa que además del pico principal típico para estos estados en torno a 933.2 eV aparece, particularmente en el caso de la muestra $\text{Cu/CeO}_2\text{-NS}$ un pico a menor energía de enlace (≈ 930 eV). El hecho de que esta muestra presente una mayor cantidad de cobre en sitios de interfase con el CeO_2 sugiere que esta nueva señal esté relacionada con este tipo de cobre, como se analizará más adelante mediante estudios teóricos. Cabe mencionar que ese tipo de desplazamientos a menor energía (en general de menor magnitud que en nuestro caso) sólo se observa para estados reducidos del cobre en casos en los que el cobre se ve afectado por interacción electrónica, como ocurre en óxidos mixtos Cu-Mn o Cu-Co con estructura espinela [6]. Por otro lado, la relación atómica $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})$ en base a las intensidades respectivas y empleando los factores de sensibilidad correspondientes refleja las morfologías

respectivas según el modelo de la Fig. 1. Se observan a este respecto valores en los rangos de 0.42-0.36 y 0.21-0.17 para esa relación en $\text{Cu/CeO}_2\text{-NC}$ y -NS , respectivamente (nótese a este respecto que la densidad superficial nominal de cobre es ≈ 6.5 veces mayor en la primera, considerando las S_{BET} respectivas, Tabla 1).

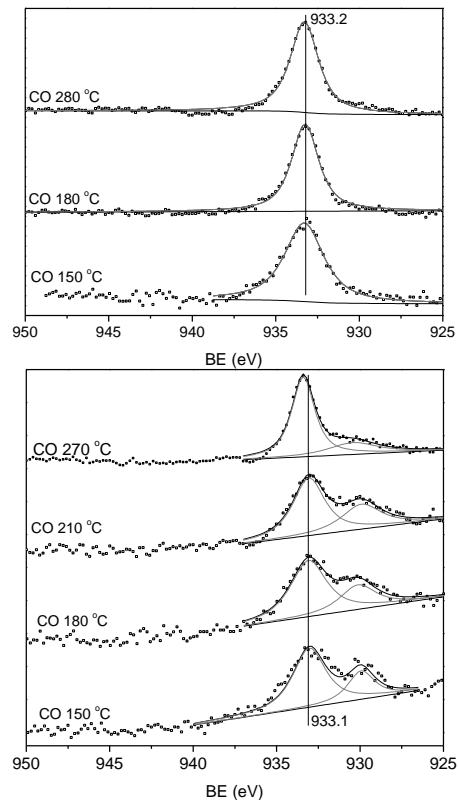


Fig. 2. Espectros XPS en la zona $\text{Cu}(2p_{3/2})$ bajo CO a las temperaturas indicadas para $\text{Cu/CeO}_2\text{-NC}$ (arriba) y $\text{Cu/CeO}_2\text{-NS}$ (abajo)

Por su parte, los espectros Auger en la región $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$, (Figura 3) muestran un fondo similar, aunque más ensanchado, al observado para Cu_2O o cobre metálico (rasgos en $\text{Cu/CeO}_2\text{-NS}$ reducida a 270 °C), indicando la prevalencia de estos estados del cobre en cada caso. Sin embargo, aparecen nuevos rasgos en los espectros en forma de señales más estrechas en los rangos 910-915 y 920-930 eV. Este tipo de señales se han observado en casos en los que el cobre se encuentra diluido en cristales silíceos [7], reflejando por tanto en cualquier caso estados muy dispersos del cobre. Las que aparecen en el rango 905-915 eV presentan mayor intensidad relativa en la muestra $\text{Cu/CeO}_2\text{-NS}$ y deben estar relacionadas con un aumento en las distancias Cu-Cu , característico de sitios de interfase, como se mostrará en el estudio teórico. Las señales en el rango 920-930 eV reflejan por otro lado la mezcla covalente entre dos estados finales con intervención de orbitales de los oxígenos, que podría ser

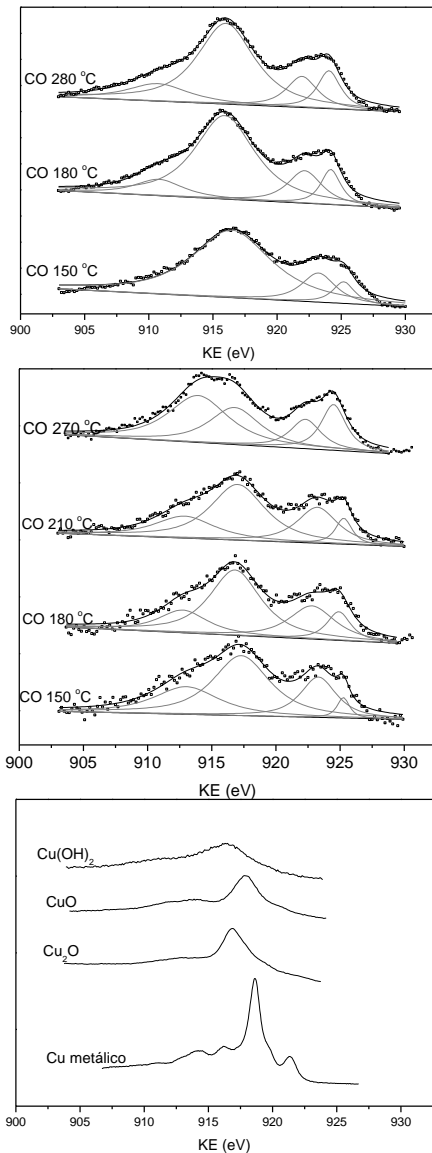


Fig. 3. Espectros Auger Cu $L_{3}M_{45}M_{45}$ bajo las condiciones indicadas para Cu/CeO₂-NC (arriba) y Cu/CeO₂-NS (medio). Abajo se muestran los correspondientes espectros para los compuestos bulk indicados (de <http://www.xpsfitting.com/search/label/Copper>).

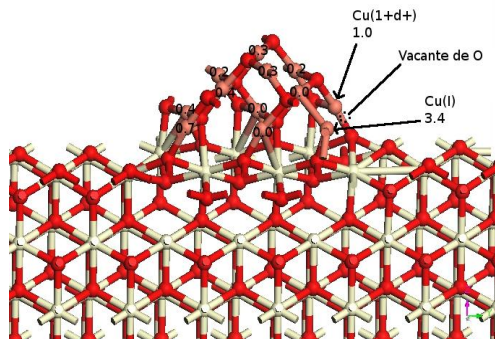


Fig. 4. Modelo empleado para el estudio teórico en el que se indican los desplazamientos en la energía de los orbitales 2p (respecto a CuO) calculados para los cobs en el mismo.

característico de nanopartículas, pudiendo presentar también contribuciones de fotoelectrones Cu(3p).

Los aspectos básicos del estudio teórico quedan reflejados en la Figura 4 en la que se indican los

desplazamientos a menor energía calculados para la energía de enlace respecto al correspondiente compuesto bulk y que apoyan la asignación de la señal Cu(2p_{3/2}) a ≈ 930 eV a sitios reducidos en la interfase cobre-ceria. En todo caso, se mostrarán estos detalles en función de la interacción con cada una de las caras presentes en el CeO₂ y en función del grado de reducción de los nanoclusters CuO_x.

4. CONCLUSIONES

Se presenta un estudio de muestras de CuO soportado sobre CeO₂ con dos morfologías diferentes (nanoesferas y nanocubos) mediante “near-ambient XPS” de la reducción bajo CO apoyado por medio de estudios teóricos. Se pone de manifiesto la presencia de señales específicas de las nanopartículas de CuO soportadas así como, lo que resulta más relevante, de sitios de interfase cobre-ceria, considerados como centros activos en reacciones de interés para la producción/purificación de hidrógeno con este tipo de sistemas.

Agradecimientos

M. M. agradece un contrato FPI por parte del MINECO. Se agradece igualmente la financiación recibida del MINECO (proyecto CTQ2012-32928).

Bibliografía

- [1] X. Wang, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 428-434.
- [2] D. Gamarra, C. Bolver, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12064-12065.
- [3] D. Gamarra, A. López Cámara, M. Monte, S. B. Rasmussen, L. E. Chinchilla, A. B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. Cortés Corberán, J. C. Conesa, A. Martínez-Arias. *Appl. Catal. B* 130-131 (2013) 224-238.
- [4] J. Ciston, R. Si, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. Martínez-Arias, M. Fernandez-García, Y. Zhu. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 13851-13859.
- [5] M. Monte, D. Gamarra, A. López Cámara, S. B. Rasmussen, N. Gyorffy, Z. Schay, A. Martínez-Arias, J. C. Conesa. *Catal. Today* 229 (2014) 104-113.
- [6] (a) A. La Rosa-Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24021-24029. (b) M. H. Kim, K. H. Cho, C.-H. Shin, S.-E. Kang, S.-W. Ham. *Kor. J. Chem. Eng.* 28 (2011) 1139-1143.
- [7] Z. Hussain, M. A. Salim, M. A. Khan and E. E. Khawaja. *J. Non-Cryst. Sol.* 110 (1989) 44-52.