

CARACTERIZACIÓN NANOESTRUCTURAL DE LOS CATALIZADORES DE ORO SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE CE-GA EMPLEADOS EN LA OXIDACION DE CO

Julia Vecchietti (1), Sebastián Collins (1), Juan José Delgado (2), Adrian Bonivardi (1).

(1) Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), UNL - CONICET, Güemes 3450, 3000, Santa Fe, Argentina. (2) Dpto. de Ciencias de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Puerto Real, E11510, España.
Email: jvecchietti@santafe-conicet.gov.ar

En los últimos años el interés en los sistemas catalíticos que contienen oro altamente disperso ha crecido de manera muy importante. Estos sistemas son considerados candidatos prometedores para la purificación de hidrógeno a través de reacciones como la WGS y PROX. La naturaleza del soporte en el cual se dispersa el oro también juega un papel crucial en la actividad catalítica. El CeO_2 ha mostrado ser uno de los soportes más activos para estas reacciones, y esta característica se ha asociado a su capacidad para generar vacantes de oxígeno (capacidad REDOX). En este sentido, el dopaje de la ceria con cationes aliovalentes, introducidos en la red del óxido con estructura tipo fluorita, ha mostrado ser una forma eficiente y versátil de generar vacantes móviles de oxígeno en la red del material, y de esta forma mejorar el desempeño de catalizadores de Au. En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización nanoestructural y actividad catalítica respecto a la reacción de oxidación de CO de catalizadores de oro disperso sobre soportes basados en óxidos mixtos de Ce-Ga. Los soportes (CeO_2 , Ga_2O_3 y $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ – $\text{Ce}/\text{Ga} = 80/20$ at/at-) se prepararon por (co)precipitación en medio amoniacal (pH 8.5) de los respectivos nitratos. Para la incorporación de Au a los diferentes soportes (2 % p/p) se empleó el método de deposición-precipitación con urea a partir de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El soporte $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ y los catalizadores de oro soportado fueron investigados mediante microscopia electrónica empleando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) modelo JEOL JEM-2010F (resolución estructural = 0.19 nm –modo HRTEM- y 0.5 nm –modo STEM-). Se operó en modo de alta resolución (HRTEM) y de campo oscuro en modo de barrido (HAADF-STEM) y se empleó un espectrómetro de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS). Las medidas de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) se efectuaron sobre los soportes y los catalizadores mediante análisis termogravimétrico con una termobalanza TA, modelo Q-600. Se realizaron curvas de light-off desde 233 a 418 K (10 K/min) para las medidas de actividad catalítica de oxidación de CO (1% CO + 0.6% O_2 , balanceado con He) con análisis de los efluentes del reactor por espectrometría de masas. Las medidas de mapeo de composición por EDS del óxido mixto $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ mostraron que este soporte posee una buena homogeneidad con una composición media cercana a la nominal, $\text{Ce}/\text{Ga}=80/20$ at/at (Figura 1a y b). Cabe destacar que no se detectaron fases segregadas de Ga_2O_3 . La Figura 2a muestra una imagen de HREM del mismo soporte. El análisis de los patrones de difracción digitales (DDP) en las áreas seleccionadas (recuadros A-D, Figura 2b) muestra nanocristales característicos de la estructura tipo fluorita del CeO_2 . Por lo tanto, estos resultados indican que los cationes Ga^{3+} se han incorporado en la estructura de la ceria. El análisis de las imágenes de HAADF-STEM de los catalizadores de oro soportado (Figura 1a) mostraron que las distribuciones de tamaños de partículas de Au fueron angostas, centradas entre 1.3 y 1.5 nm, y en ningún caso los cristalitas metálicos superaron los 3nm. Las imágenes HREM revelaron que las nanopartículas de Au soportadas poseen una geometría del tipo cubo-octaedro truncado (Figura 3c). Los estudios de OSC indican que el dopaje de ceria con Ga(III) mejora marcadamente la reducibilidad del óxido de cerio puro. Todos los catalizadores de Au soportado mostraron una alta actividad inicial para la oxidación de CO, desde temperaturas tan bajas como 253 K. Sin embargo, la estabilidad siguió el orden $\text{Au}/\text{CeO}_2 > \text{Au}/\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20} >> \text{Au}/\text{Ga}_2\text{O}_3$. Las medidas de dispersión post-reacción revelaron que esto se puede asociar a la sinterización de las nanopartículas de oro debido al débil anclaje sobre superficies que contienen galio.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha recibido financiación de la ANPCyT, la UNL, el MCINN de España/FEDER-UE y la Agencia Española de Cooperación Internacional. J.V. agradece al CONICET por la beca recibida para la realización de este trabajo.

4° Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC 2016)

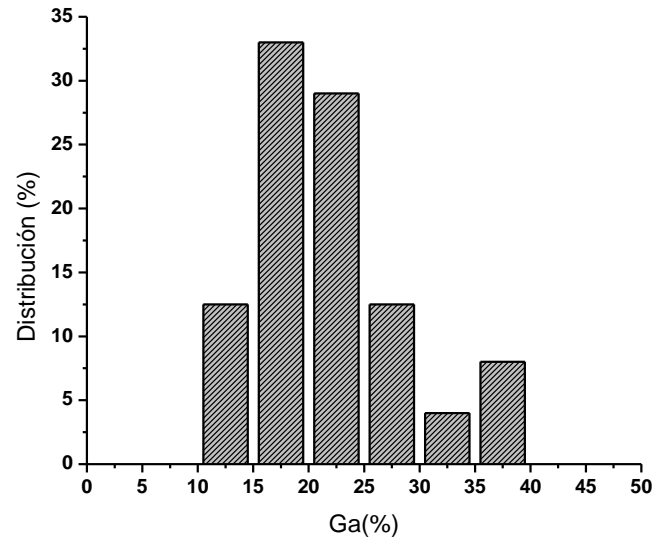
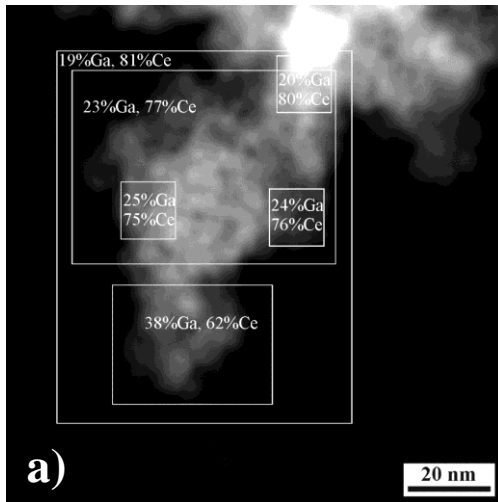


Figura 1. a) Imagen de STEM-HAADF del soporte Ce₈₀Ga₂₀; b) Distribución del porcentaje de Ga.

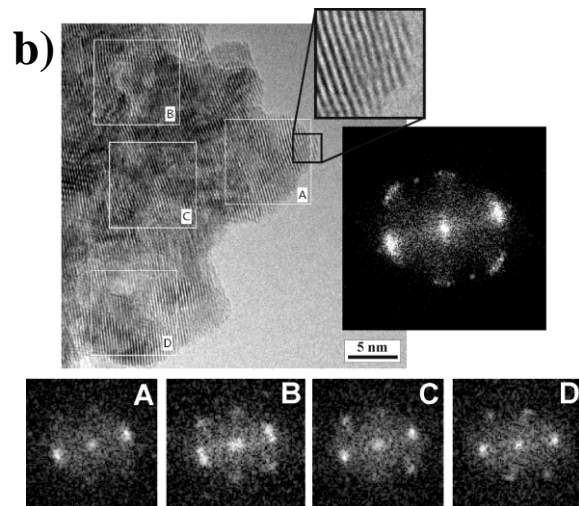
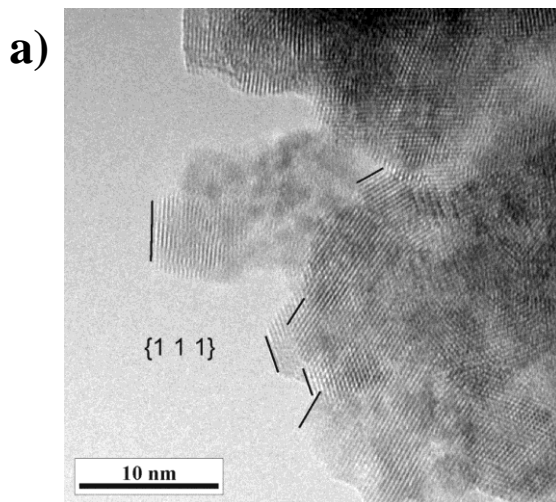


Figura 2. a) Imagen de HREM y b) patrones de difracción digitales (DDPs) del soporte Ce₈₀Ga₂₀.

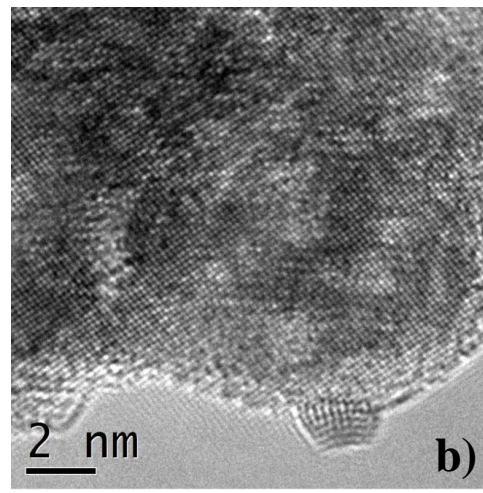
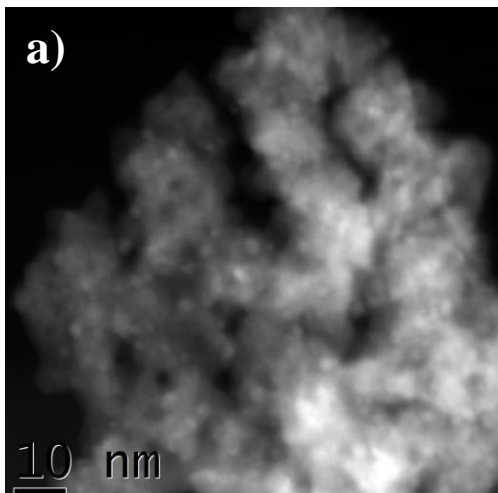


Figura 3. a) Imagen de STEM-HAADF de Au/Ce₈₀Ga₂₀, b) imagen de HREM de Au/CeO₂, pretratados en 5% O₂ a 523 K.