

CATALIZADORES DE Ru Y Ru-Pd DEPOSITADOS SOBRE FIBRAS DE CARBÓN APLICADOS EN LA HIDROGENACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

María Laura Bosko (1), Lucila Andrea Fernández (1), M. Sergio Moreno (2), Laura María Cornaglia (1)

(1) INCAPE (FIQ-UNL, CONICET), Santa Fe Capital, S3000AOM, Argentina. (2) Instituto Balseiro - Centro Atómico Bariloche, S. C. de Bariloche, 8400, Argentina
Email: boskoml@fiq.unl.edu.ar

La reacción de hidrogenación de dióxido de carbono a metano se ha estudiado empleando catalizadores de Ru sobre diferentes soportes ya que este es uno de los metales más activos para la metanación de los COx [1]. Por otra parte, el Pd puede rápidamente hidrogenar el CO a metano, siendo además un catalizador eficiente para la deposición de partículas de Ru mediante la técnica electroless plating.

En este trabajo se estudió la deposición de Ru y Ru-Pd sobre fibras de carbón para ser aplicados como catalizadores en esta reacción. El objetivo es estudiar el efecto de la morfología, dispersión y tamaño de las partículas metálicas de Ru y Pd, como así también el efecto del contenido de paladio sobre el comportamiento catalítico de los sólidos sintetizados.

Las muestras se sintetizaron mediante electroless plating (ELP o deposición autocatalítica) en 3 etapas: en la primera se siembran núcleos de Pd, en la segunda etapa se deposita Pd y finalmente rutenio [1]. Se emplearon como soportes fibras de carbón activado (FCA), suministrados por American Technical Trading, Inc (ACN 211-15). Estos sustratos se pre-trataron en una solución ácida de HCl 4,8 M durante 2 h a 50 °C y luego se lavaron con agua desionizada (AD) y se secaron a 80 °C toda la noche. La siembra de los núcleos metálicos (Pd⁰) se realizó en dos etapas. En la primera (denominada sensibilización de la superficie) se tratan las fibras con una solución de hidracina (N₂H₄.H₂O, 0,15 g/L, pH= 7), que actúa como agente reductor. En la segunda etapa (activación) se sumergen los sustratos en una solución de PdCl₂ (0,1 g/L; pH= 2); en este momento los iones Pd⁺² son reducidos a Pd⁰ por acción de la hidracina presente y así depositados en la superficie del sustrato. El ciclo completo se realizó a 30 °C en ultrasonido. Mediante ELP se crecieron los núcleos metálicos. En esta etapa se produce en primer lugar a una deposición autocatalítica de Pd⁰; seguida de una deposición metálica de Ru. En este proceso, se produce una reducción heterogénea de los iones Pd⁺² (ó Ru⁺³) por acción de un agente reductor (hidracina). Las deposiciones se realizaron en forma secuencial, a una temperatura de 35 °C, con asistencia ultrasonido. Finalmente los catalizadores se lavaron con agua desionizada y secaron a 80 °C durante toda la noche. Los sólidos sintetizados se denominaron RuPd-C(a), RuPd-C(b) y Ru-C. El catalizador RuPd-C (b) se preparó sin plating de Pd con el propósito de reducir el contenido de Pd y en el sólido Ru-C sólo se llevó a cabo la deposición de Ru. Las muestras se caracterizaron mediante XPS, XRD, SEM (JEOL JSM-35C) y TEM (usando un Tecnai F20 G²) para analizar los estados de oxidación y la composición superficial; el contenido metálico a nivel volumétrico y la morfología y tamaño de las partículas metálicas.

La composición química de las tres muestras preparadas se determinó mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X, siendo el porcentaje másico de Ru igual a 1,02; 0,95 y 0,56 wt.% para los sólidos RuPd-C(a), RuPd-C(b) y Ru-C, respectivamente. Por otra parte, el contenido de Pd fue 0,33 y 0,03 wt.% para las muestras (a) y (b), respectivamente. La morfología de los depósitos metálicos se analizó mediante SEM y TEM y el contenido metálico de las partículas mediante EDS. En la Fig.1 se muestran imágenes de SEM de las tres muestras. Se observa que sólo en la muestra RuPd-C(a) se encuentran las partículas circulares de mayor tamaño (100 – 400 nm), indicando que las mismas se forman luego de la deposición metálica de Pd [2]. En cambio, la muestra que sólo contiene Ru muestra nanopartículas en la escala observada en la figura 2.

Las imágenes de TEM (Figura 2) muestran partículas de Pd de forma y tamaño variable entre 40 y 200 nm, como también la presencia uniforme de partículas cristalinas pequeñas (< 5 nm) de Ru. Mediante EDS verificamos (únicamente) la presencia de Ru en estas zonas y de Pd en partículas con mayor contraste.

En conclusión, electroless plating es una técnica de síntesis apropiada para la deposición de partículas metálicas en fibras de carbón. Las imágenes de TEM y de SEM, en conjunto con los análisis de EDS, evidenciaron que las partículas de mayor contraste y tamaño (40 – 400 nm) corresponden a partículas de Pd que aumentaron de

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

tamaño durante la deposición autocatalítica. En cambio, la deposición de Ru produce partículas cristalinas de unos pocos nm (1-5 nm). Los sólidos Ru-C y RuPd-C(b) mostraron el mejor desempeño catalítico a temperaturas moderadas para su aplicación en la reacción de hidrogenación de metano.

REFERENCIAS

- [1] Aziz M. A. A., Jalil A. A., Triwahyono S., Ahmad A., Green Chem., 17 (2015) 2647-2663.
 [2] M.L. Bosko, F.A. Marchesini, L.M. Cornaglia, E.E. Miró, Catal. Commun. 16 (2011) 189-193.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al laboratorio de microscopía del CCT-Santa Fe por el uso de las facilidades y al CONICET y la ANPCyT por la financiación.

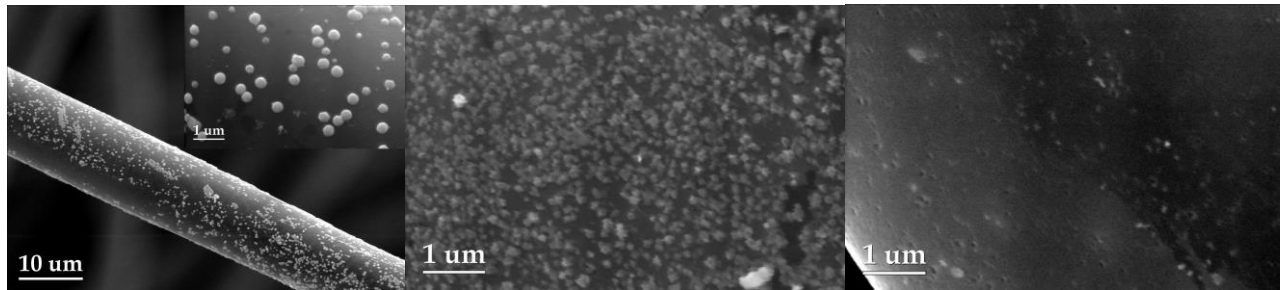


Figura 1. Imágenes de SEM de las muestras RuPd-C(a) (izq.), RuPd-C(b) (centro) y Ru-C (derecha).

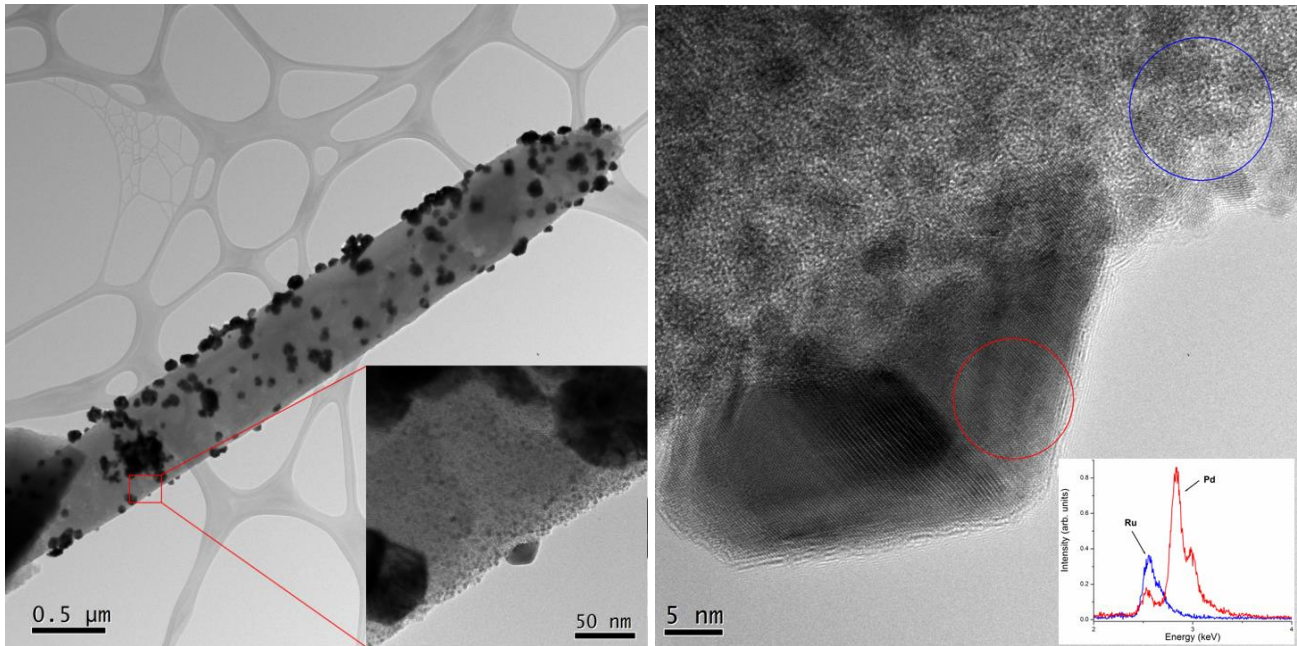


Figura 2. (Izq.) Imagen de la punta de una fibra de la muestra RuPd-C(a). El detalle muestra la presencia de partículas nanométricas de Ru. (Der.) Imagen de alta resolución del detalle de la izquierda. Los espectros de EDS provienen del área indicada por los círculos.