

FIBRA DE VIDRIO RECUBIERTA CON $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$: UNA APLICACION CATALITICA

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ DEPOSITED ON FIBERGLASS: A CATALYTIC APPLICATION

J. Medina-Valtierra^{1,2*}, J. Ramírez-Ortiz³, P. Bosch⁴, J. A. de los Reyes⁴ y V. H. Lara⁴

¹*Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Aguascalientes.
Av. Adolfo López Mateos No. 182 Ote., Aguascalientes, 20256 Ags.*

²*Centro de Investigaciones en Óptica A.C., Unidad Aguascalientes.*

³*Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Guadalupe 98600, Zac.*

⁴*Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México 09340, D.F.*

Resumen

Con la finalidad de usar los óxidos de cobre sobre fibras de vidrio como un nuevo material catalítico en reacciones de oxidación, se usó la deposición química de vapor del 2,4-pentanodiató de cobre(II) como precursor y fibras de vidrio como sustrato. La deposición de óxidos de cobre se realizó en un reactor de flujo horizontal usando O_2 como gas acarreador-reactivo a varias temperaturas de deposición. Las especies de cobre depositadas sobre fibra de vidrio fueron caracterizadas por las técnicas de difracción de rayos-x, espectrofotometría UV-visible y microscopía electrónica de barrido. Las fibras de vidrio cubiertas con óxidos de cobre mostraron actividad catalítica para la oxidación de etanol. Este reactivo se inyectó dentro de una corriente de aire y se hizo pasar por un micro-reactor de pulsos a diferentes temperaturas.

Palabras clave: deposición química de vapor, de cobre, fibras catalíticas, estudio de caracterización, oxidación del etanol.

Abstract

With the purpose of utilizing copper oxides over fiberglass as a novel catalyst material in oxidation reactions, we have used the chemical vapor deposition of 2,4-pentanedionate copper(II) as a precursor and fiberglass as substrate. The deposition of copper oxides was achieved in a horizontal-flow reactor using O_2 as carrier-reactant gas at several deposition temperatures. Copper species deposited on fiberglass were characterized by x-ray diffraction, UV-visible spectrophotometry and scanning electronic microscopy techniques. The fiberglass coated with copper phases showed a catalytic activity for the oxidation of ethanol. This alcohol was placed into a stream of air and passed by a pulse micro-reactor at different temperatures.

Keywords: copper vapor chemical deposition, catalytic fibers, characterization study, ethanol oxidation.

1. Introducción

Diversos materiales con recubrimiento metálico han encontrado aplicación en un amplio rango de tecnologías incluyendo el desarrollo de catalizadores (Chu y col., 1998; Okumara y col., 1998). Los óxidos de cobre producidos por deposición química de vapor (CVD) sobre carbón activado, parecen tener una gran relevancia como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos a bajos costos si se compara con el uso de metales nobles (Okumara y col., 1998). Otras preparaciones de catalizadores incluyen la

formación de nanopartículas de metales preciosos para usarse en la descontaminación de una corriente de aire. Es bien sabido que las especies Cu, CuO, o Cu_2O por sí solos no son activos para la deshidratación del 2-propanol. Sin embargo los sistemas Cu_2O pre-reducido o Cu pre-oxidado son muy activos (Kung y col., 1989). Un efecto sinérgico entre el Cu y el cobre oxidado puede explicar esta alta actividad. A la fecha, poco se ha publicado sobre la deposición de metales sobre fibra de vidrio (Medina-Valtierra y col., 2002).

*Autor para la correspondencia. E-mail: jmedina@hotmail.com
Tel. (44) 90760944.

No obstante, la fibra de vidrio es un interesante material que puede ser usado como soporte y que ofrece entre otras ventajas, su bajo costo y facilidad de manejo. Por tales razones, aquí se describe la deposición de óxidos de cobre sobre fibra de vidrio como sustrato por medio de la técnica de deposición química de vapor con la finalidad de obtener en primera instancia, el desarrollo de un nuevo material catalítico.

2. Metodología experimental

La deposición se realizó usando un reactor de flujo horizontal a presión atmosférica, (Fig. 1). Este consiste en un tubo de vidrio Pyrex dividido en dos zonas térmicas; sublimación y deposición.

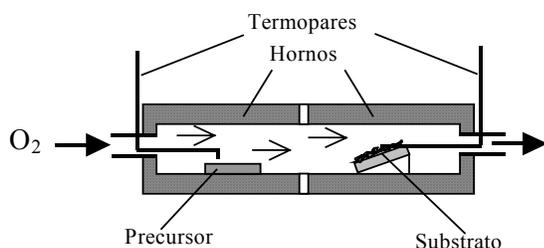


Fig.1. Reactor horizontal para CVD.

El sustrato fue una porción de 0.1 g. de fibra previamente lavada y secada. En la primera zona térmica, el precursor, $(\text{acac})_2\text{Cu(II)}$, fue sublimado a $190\text{ }^\circ\text{C}$ y transportado con O_2 (flujo de 30 ml/min). En la zona de deposición, los óxidos de cobre fueron depositados sobre la fibra a diferentes temperaturas entre 315 y $340\text{ }^\circ\text{C}$.

El flujo molar del precursor se determinó midiendo la cantidad total de Cu(acac)_2 sublimado en la deposición. Las condiciones experimentales son resumidas en la Tabla 1.

La evaluación de las fibras se llevó a cabo con un reactor de pulsos (Fig.2), donde una corriente continua de aire seco es contaminada con pulsos de etanol. El reactivo se oxida al ponerse en contacto con la fibra catalítica a una temperatura entre 125 y $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 1. Condiciones experimentales para la deposición de películas de Cu_2O y CuO .

Muestra*	Flujo del precursor, (moles/min)	Relación molar ($\text{O}_2/\text{Cu(acac)}_2$)
F-315	1.88×10^{-7}	6.6×10^3
F-320	1.82×10^{-7}	6.8×10^3
F-325	2.05×10^{-7}	6.0×10^3
F-340	2.20×10^{-7}	5.6×10^3

* El número en la clave de cada muestra es la temperatura usada ($^\circ\text{C}$) en la deposición.

Las películas de Cu_2O y CuO sobre las fibras de vidrio fueron examinadas por medio de diversas técnicas de caracterización como difracción de rayos-x, (DRX) microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrofotometría UV-visible (UV-Vis). Los productos de la oxidación fueron analizados con un cromatógrafo de gases SRI-910 con detector de conductividad térmica.

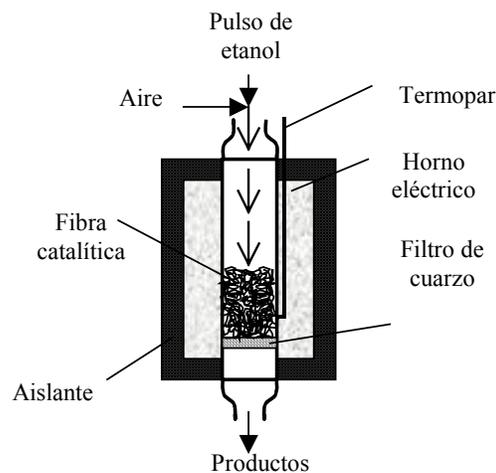


Fig. 2. Reactor de oxidación.

3. Resultados y discusión

La influencia de la temperatura de deposición sobre la naturaleza de los depósitos en las fibras se determinó usando diversas técnicas de caracterización. Se usó una temperatura de sublimación relativamente alta ($190\text{ }^\circ\text{C}$) con el fin de obtener una película homogénea y una cantidad de depósito suficiente para ser observada por difracción de rayos X.

A una escala macroscópica, el recubrimiento de las fibras parece ser homogéneo y con un color específico que depende de las condiciones a las que se hizo cada deposición y por ende a las características de las partículas que forman la película. Tal parece que al usarse oxígeno como gas reactivo, no existe una apreciable contaminación de carbón sobre la fibra. Esto fue confirmado por fluorescencia de rayos-x cuyo resultado no es presentado en este escrito. Los patrones de difracción de rayos-X (Fig. 3), de las películas de cobre depositadas sobre la fibra de vidrio fueron comparadas al ir aumentando la temperatura de deposición.

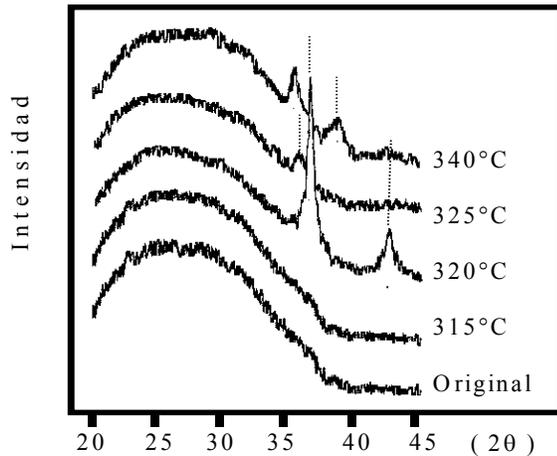


Fig. 3. Patrones XRD para los depósitos de Cu_2O y CuO a diferentes temperaturas.

Según los patrones de difracción de rayos-x, dependiendo de las condiciones en el reactor se pueden obtener depósitos exclusivos de Cu_2O o de CuO o bien depósitos que se conforman de una mezcla de ambas especies, lo que da una gran versatilidad a este procedimiento. Cuando la temperatura de deposición fue más baja que 320°C , no se aprecian picos de reflexión dando aparentemente una estructura amorfa o bien la película es muy delgada para que la técnica de rayos-x la pueda detectar. A una temperatura de 320°C , aparecen dos picos claros observados en 2θ de 36.4 y 42.3° , los cuales

demuestran una estructura cristalina de cuprita, Cu_2O , con una orientación preferencial de los planos (111), (200) y con una estructura cúbica predominante (tarjeta JCPDS 5-0667). Sin embargo, si la temperatura es tan alta como 325°C , el patrón DRX cambia drásticamente. En este caso un pico ancho en la dirección [202] es observado en casi $2\theta=36^\circ$ y es atribuido a la paramelaconita tetragonal que es una mezcla de óxidos de cobre, $6\text{CuO}\cdot\text{Cu}_2\text{O}$ (tarjeta JCPDS 3-0879). Para el depósito a 340°C , El patrón de difracción muestra la presencia de dos nuevos picos en $2\theta=35.6$ y 38.7° que corresponden a las reflexiones $[\bar{1}11]$ y $[111]$ pero también de una manera respectiva a las reflexiones [002] y [200] de la estructura monoclinica llamada tenorita, CuO (tarjeta JCPDS 5-0661). Lo anterior significa que en la estructura depositada no existe una orientación preferencial de los cristales. La Tabla 2 recopila los resultados de DRX para las diferentes muestras.

Tabla 2. Resultados DRX para las películas de Cu_2O y CuO .

Muestra	Reflexión	2θ	Fases cristalinas
F-315	----	---	Amorfo o cristales menores a 30 \AA
F-320	1 1 1 2 0 0	36.4° 42.3°	Picos definidos de Cu_2O y cristales de 83 \AA
F-325	2 0 2	35.9°	Picos débiles de $6\text{CuO}\cdot\text{Cu}_2\text{O}$ y cristales de 70 \AA
F-340	$\bar{1} 1 1$ 1 1 1	35.6° 38.7°	Picos definidos de CuO y cristales de 79 \AA

La Fig. 4 presenta las imágenes de microscopía de barrido para una aglomeración fibras que es una muestra clara de cómo se conforma este material catalítico dentro del reactor. La Fig. 5 presenta un trozo de fibra completamente cubierta de CuO . En este acercamiento se nota que la película parece ser delgada y continua y la superficie consiste principalmente de la unión de granos con tamaño entre 0.1 y 0.2 micrómetros (Ramírez-Ortíz y col., 2001).

Estas dimensiones pudieran ser las del grosor de la película, aunque habría que aplicar técnicas más sofisticadas para corroborarlo.

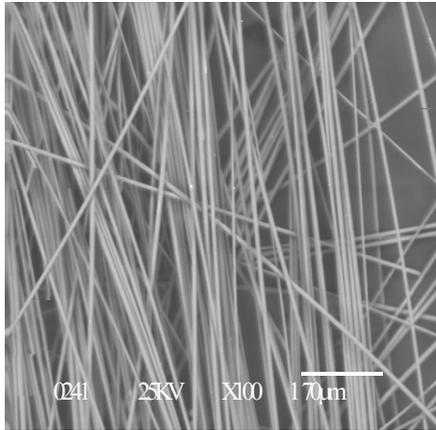


Fig. 4. Entramado de las fibras con depósito.

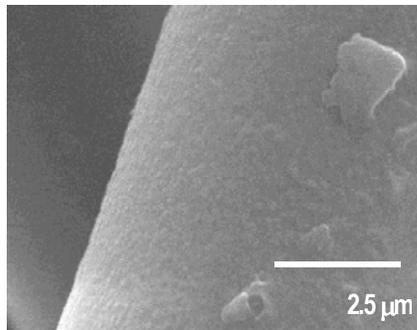
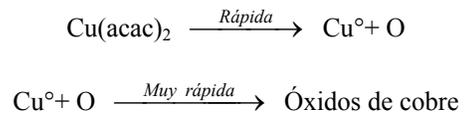


Fig. 5. Una sección de la fibra cubierta con CuO.

En la zona de deposición, el oxígeno la eliminación de ligandos del precursor y consecuentemente, la deposición de Cu. De tal manera que el Cu⁰ juega un papel de catalizador ya que facilita la descomposición del grupo orgánico a temperaturas relativamente bajas.

Nuestros resultados experimentales son consistentes con el esquema de reacción dado en la Fig. 6, en donde el Cu⁰ es oxidado a especies de cobre superficiales que dependen de la temperatura de deposición, de acuerdo a Condorelli y col. (1995).

Debido a que Cu⁰ no fue observado por difracción de rayos-X, el mecanismo de reacción podría ser representado en dos etapas generales:



La Fig. 7 muestra los espectros de reflectancia de las muestras. La forma de las curvas indica que las películas depositadas son homogéneas.

Los espectros (UV-Vis) de las películas depositadas a diferentes temperaturas y consecuentemente con una fase de cobre característica, indican un cambio gradual de color en el recubrimiento con la temperatura usada.

En el caso de los depósitos a 320 y 340 °C la variación en el color es muy pronunciado (de café claro a gris) debido al cambio en la composición de Cu₂O a CuO.

En acuerdo con el mecanismo propuesto para la técnica de CVD y la ausencia observada de Cu⁰, indica que las primeras capas en el crecimiento de la película, se componen de Cu₂O amorfo.

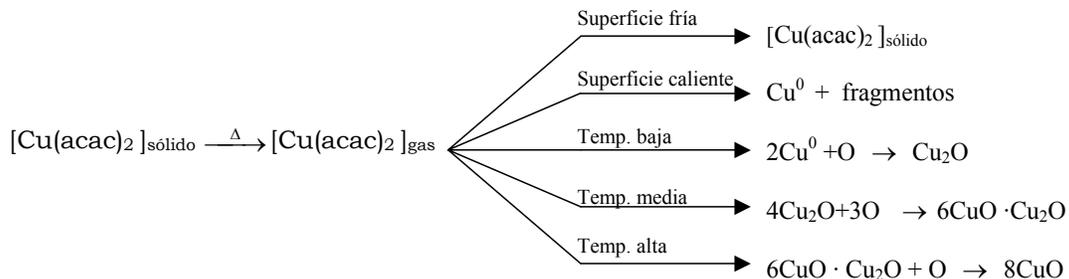


Fig. 6. Esquema de reacciones en la deposición de cobre.

El vidrio de las fibras en efecto es un material amorfo y esto podría ser concluyente para la naturaleza cristalina de las primeras capas moleculares. Esto es confirmado por la aparición de una estructura amorfa previo a la formación de Cu_2O cristalino a una temperatura de $315\text{ }^\circ\text{C}$ (muestra F-315). En este trabajo se ha preparado una serie de fibras catalíticas con depósitos de Cu_2O o CuO como una nueva clase de materiales cuyas propiedades catalíticas pueden ser controladas principalmente por la fase química del metal.

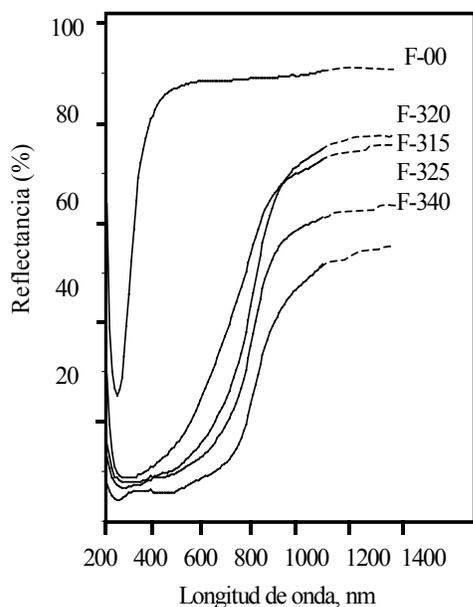


Fig. 7. Espectros de reflectancia especular para los óxidos de cobre depositados a diferentes temperaturas.

En todas las fibras de depósito se obtuvo una película continua y uniforme compuesta por un ensamble de gránulos de óxidos. Si sólo en la superficie se realiza la reacción catalítica, no es tan importante el peso del depósito inclusive ni el grosor de la película. La evaluación catalítica de las representada por los diferentes muestras está representada por los cromatogramas de la Fig. 8 de donde se define una relación de áreas entre un producto omnipresente de la oxidación, el agua, y el reactivo etanol, lo

que da una medida relativa pero representativa de la reactividad de las muestras. La oxidación del etanol se realizó sobre las fibras con depósito a temperaturas relativamente bajas.

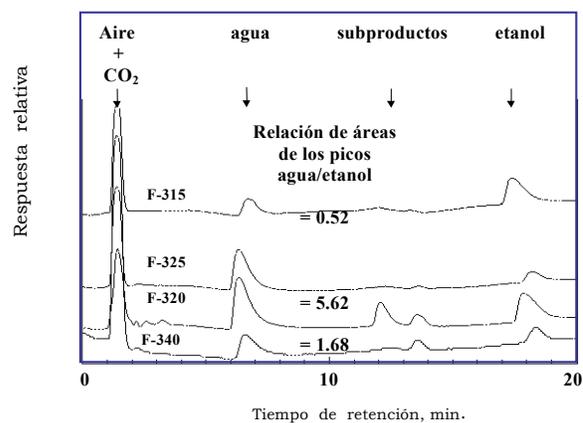


Fig. 8. Cromatogramas de la oxidación del etanol para diferentes fibras obtenidos a las mismas condiciones de reacción.

Uno de los propósitos fue revelar las propiedades catalíticas de estas fibras lo que se nota en los cromatogramas obtenidos del efluente del reactor para cada fibra a la misma temperatura de reacción. Cuando la temperatura del reactor se incrementó de 125 a $200\text{ }^\circ\text{C}$, la variación de la actividad catalítica para cada fibra fue diferente. La actividad presentada por conveniencia como una relación entre áreas cromatográficas entre el agua y el etanol se muestran en la Fig. 9.

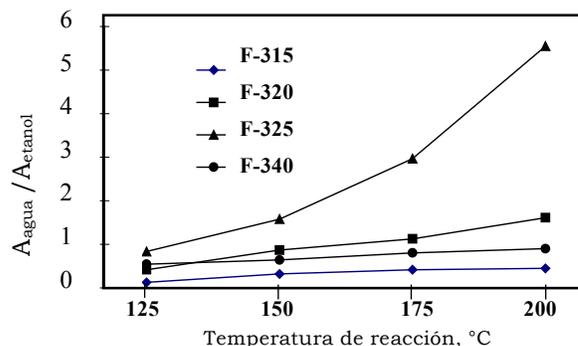


Fig. 9. Actividad relativa de oxidación para las fibras catalíticas.

De aquí se nota que principalmente cuando existe una mezcla de las fases oxidadas del cobre se obtiene una mayor actividad, lo que insta a buscar una mezcla óptima entre el contenido de las fases Cu_2O y CuO en el recubrimiento de la fibra de vidrio. La correlación entre la conducta y la naturaleza de la mezcla de óxidos es análoga a lo encontrado por Kung (1989). Lo que indica que la dominante contribución en la actividad de las fibras catalíticas debe ser la combinación sinérgica de la mezcla $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$.

Conclusiones

La deposición de Cu_2O sobre fibra de vidrio a una temperatura baja ($325\text{ }^\circ\text{C}$) forma una estructura cristalina con una fase simple orientada preferencialmente en la dirección (111). La deposición de CuO a una mayor temperatura ($340\text{ }^\circ\text{C}$) forma una estructura cristalina con una fase simple orientada principalmente en la dirección ($\bar{1}11$). Las condiciones experimentales que llevan a la obtención de una mezcla de los óxidos han sido establecidas. La morfología de la superficie de las películas depositadas sobre las fibras de vidrio mostró una composición de granos micrométricos. Las fibras de vidrio con depósito de una fase de cobre mostraron propiedades de oxidación lo que les da un potencial como materiales catalíticos para la oxidación de compuestos orgánicos presentes en una corriente de aire.

Referencias

- Chu, H. P., Lei, L., Hu, X. y Yue, P. L. (1998). Metallo-organic chemical vapor deposition (MOCVD) for the development of heterogeneous catalysts. *Energy & Fuels* 12, 1108-1114.
- Condorelli, G., Malandrino, G. y Fragala I. (1995). Metal-organic chemical vapor deposition of copper and copper (I) oxide: Kinetics and reaction mechanisms in the presence of oxygen. *Chemistry of Materials* 7, 2096-2103.
- Kung, H.H. (1989). The structure of copper oxides in the study of a chemical process. *Study Surface Science and Catalysis* 45, 151-157.
- Medina-Valtierra, J., Ramírez-Ortíz, J., Arroyo-Rojas, V.M., Bosch, P. y De los Reyes, J.A. (2002). Chemical vapor deposition of 6CuO.CuO films on fiberglass. *Thin Solid Films* 405, 23-28.
- Okumura, M., Nakumura, S., Tsubota, S., Nakamura, T., Azuma, M. y Haruta, M. (1998). Chemical vapor deposition of gold on Al_2O_3 , SiO_2 , and TiO_2 : The oxidation of CO and of H_2 . *Catalysis Letters* 51, 53-57.
- Ramírez-Ortíz, J., Ogura, T., Medina-Valtierra, J., Acosta-Ortíz, S., Bosch, P., De los Reyes, J.A. y Lara, V.H. (2001). A Catalytic application of Cu_2O and CuO films deposited over fiberglass. *Applied Surface Science* 174, 177-184.