

---

## Síntesis y caracterización de catalizadores de Pd soportado sobre ceria modificada mediante molienda de alta energía

Rinaudo Matías G.<sup>1\*</sup>, Pecchi Gina<sup>2</sup>, Cadús Luis E.<sup>1</sup>, Morales María R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Almirante Brown 1455 (5700) San Luis – Argentina

<sup>2</sup>Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129 (4030000), Concepción – Chile.

E-mail: [matirinaudo@gmail.com](mailto:matirinaudo@gmail.com)

**Palabras Claves:** Paladio, Óxido de cerio, Molienda de alta energía, Interacción metal-soporte

---

### Resumen

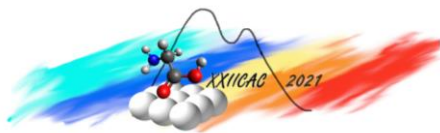
Se sintetizaron catalizadores de Pd soportado sobre CeO<sub>2</sub> sometido a distintas condiciones de tiempo y velocidad de molienda. La estructura cristalina fue caracterizada mediante Difracción de Rayos X (XRD) y la morfología de las partículas a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las superficies específicas (BET) en el rango 9-16 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> fueron lo suficientemente elevadas para lograr la dispersión de pequeñas partículas de metal sobre los soportes, como pudo observarse por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Los resultados de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) arrojaron que el Pd logró mantenerse mayoritariamente en estado metálico gracias a la mejora en la transferencia metal-soporte propiciada por la molienda, particularmente en el catalizador Pd/Ce<sub>350</sub>1. Los defectos estructurales incorporados por la molienda también generaron un incremento en la reducibilidad y movilidad de oxígeno de los sistemas catalíticos, como pudo observarse mediante Reducción Térmica Programada (H<sub>2</sub>-TPR). Las propiedades fisicoquímicas alcanzadas en los presentes catalizadores mejorarían notablemente su performance catalítica en reacciones de oxidación.

---

### Abstract

Pd catalysts supported on mechanochemically treated ceria under different milling time and speed were synthesized. Crystalline structure was characterized by X-ray Diffraction (XRD) and particles' morphology by Electron Scanning Microscopy (SEM). Specific surface areas (BET) in the range 9-16 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> were higher enough to achieve the dispersion of small metal particles on the supports, as could be observed by Transmission Electron Microscopy (TEM). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) results showed that Pd could mainly keep its metallic state due to the improvement in metal-support effect induced by milling, particularly in Pd/Ce<sub>301</sub> catalyst. Structural defects introduced by milling could also generate an increase in reducibility and oxygen mobility of the catalytic systems, as observed by Temperature Programmed Reduction (H<sub>2</sub>-TPR). Physicochemical properties achieved in the present catalysts could notoriously improve its catalytic performance in oxidation reactions.

---



## Introducción

Desde el punto de vista clásico, el diseño de catalizadores metálicos soportados se ha basado principalmente en la obtención de una buena dispersión de la fase metálica en dominios de pequeño tamaño [1,2]. Sin embargo, el rol de los soportes no se limita al mero hecho de transportar las partículas metálicas [3]. En reiteradas ocasiones, la interfase metal-soporte y la superficie del soporte por sí misma pueden convertirse en centros de adsorción para los reactivos, incluso más activos que los sitios metálicos [3,4]. Propiedades como la capacidad redox y la movilidad de oxígenos propia de estos sistemas influyen directamente sobre la performance catalítica, particularmente en el caso de reacciones de oxidación [5]. Es por ello que el uso de soportes conocidos como “activos”, tales como  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , presenta notables ventajas frente a los tradicionales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , carbones y zeolitas [3,5].

En particular, el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) se utiliza ampliamente en catálisis heterogénea gracias a su alta estabilidad térmica y a su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), como así también por su fácil intercambio entre los estados de oxidación  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ , responsables de un significativo comportamiento redox [6,7].

Por otro lado, el empleo de la mecanoquímica ha despertado un gran interés en los últimos años por ser una alternativa eficiente y amigable con el medio ambiente [4,8]. A partir de la molienda de alta energía es posible la síntesis de nuevos materiales y la mejora de sus propiedades intrínsecas, tales como la movilidad iónica y de oxígenos, gracias a la incorporación de defectos estructurales y superficiales en la matriz sólida [9].

El presente trabajo propone el estudio de catalizadores de paladio soportado sobre ceria modificada mecanoquímicamente a través de distintas condiciones de molienda de alta energía, a fin de evaluar sus propiedades fisicoquímicas, su efecto sobre la interacción metal-soporte y su potencial empleo en la reacción de oxidación de glicerol en fase líquida.

## Experimental

### Preparación de los soportes

Los soportes fueron sintetizados a partir de óxido de cerio (IV) en polvo de 99% de pureza (Sigma-Aldrich) tratado mecanoquímicamente mediante un molino planetario de bolas (Fritsch Pulverisette 6) equipado con un vial de 80  $\text{cm}^3$  y 5 bolas de 15 mm de diámetro, ambos de carburo de tungsteno. Las condiciones operativas fueron las siguientes: relación masa de bolas a masa de polvo (BPR) de 43:1, velocidades de rotación de 350 y 500 rpm y tiempos de molienda de 1 y 2 hs. Las muestras obtenidas fueron denominadas  $\text{Ce}_x\text{Y}$ , donde X corresponde a la velocidad de rotación en rpm e Y al tiempo de molienda en hs, mientras que el  $\text{CeO}_2$  de partida fue denominado  $\text{Ce}_00$ .

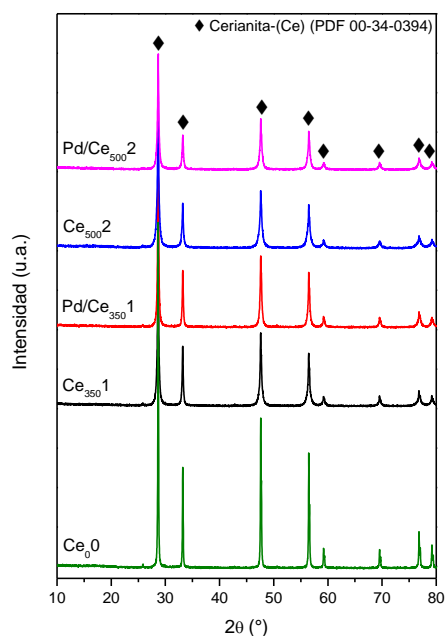
### Preparación de los catalizadores

Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda de los soportes, utilizando soluciones acuosas de HCl y cantidades necesarias de  $\text{PdCl}_2$  (99,99 %; Sigma-Aldrich) para alcanzar concentraciones de 0,25 % p/p de Pd en los catalizadores. Las muestras fueron secadas en estufa de vacío a 70 °C por 16 hs y calcinadas en mufla a 500 °C por 4 hs para eliminar los restos de precursor. Los catalizadores finales fueron etiquetados como  $\text{Pd}/\text{Ce}_x\text{Y}$ , de acuerdo a la nomenclatura mencionada previamente.

### Caracterización

Las muestras fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos X (XRD), Área Específica BET, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) y Reducción Térmica Programada ( $\text{H}_2$ -TPR).

## Resultados y discusión



**Figura 1:** Difractogramas de los soportes y catalizadores

La estructura cristalina de los soportes y catalizadores fue estudiada mediante Difracción de Rayos X (Fig. 1). Pudo observarse para todas las muestras la presencia de líneas de difracción intensas, típicas de la estructura fluorita correspondiente a la ceria (PDF 00-34-0394). Para el caso de los catalizadores, no se identificaron reflexiones asociadas a especies de Pd o PdO<sub>x</sub>, posiblemente debido a la baja concentración de las mismas y/o su alta dispersión sobre el soporte [5]. Los tamaños de cristalita fueron medidos a partir de la ecuación de Scherrer (Tabla 1), arrojando valores de 62, 62 y 54 nm para Ce<sub>0</sub>, Ce<sub>3501</sub> y Ce<sub>5002</sub> respectivamente y en línea con la mayor energía proporcionada en las condiciones de molienda de este último soporte, logrando el refinamiento de la cristalita [10]. En el caso de los catalizadores, dichos valores tuvieron leves variaciones atribuibles principalmente a la calcinación a la que fueron sometidos y/o a la posible incorporación de Pd a la estructura. En cuanto a los parámetros de red (Tabla 1), los soportes mostraron un aumento respecto al valor inicial de la ceria de partida, lo cual puede deberse a la relajación de la estructura causada por la molienda [11]. Por otro lado, en ambos catalizadores se observaron valores relativos a una leve contracción de la celda, vinculados al efecto de la posible incorporación del Pd a la estructura (menor radio iónico respecto a Ce) y al subsiguiente tratamiento térmico al que

fueron sometidos [11]. Para el caso del Pd/Ce<sub>5002</sub>, la contracción fue más significativa, lo que podría asociarse a una mayor incorporación de Pd a la estructura del CeO<sub>2</sub> a nivel bulk.

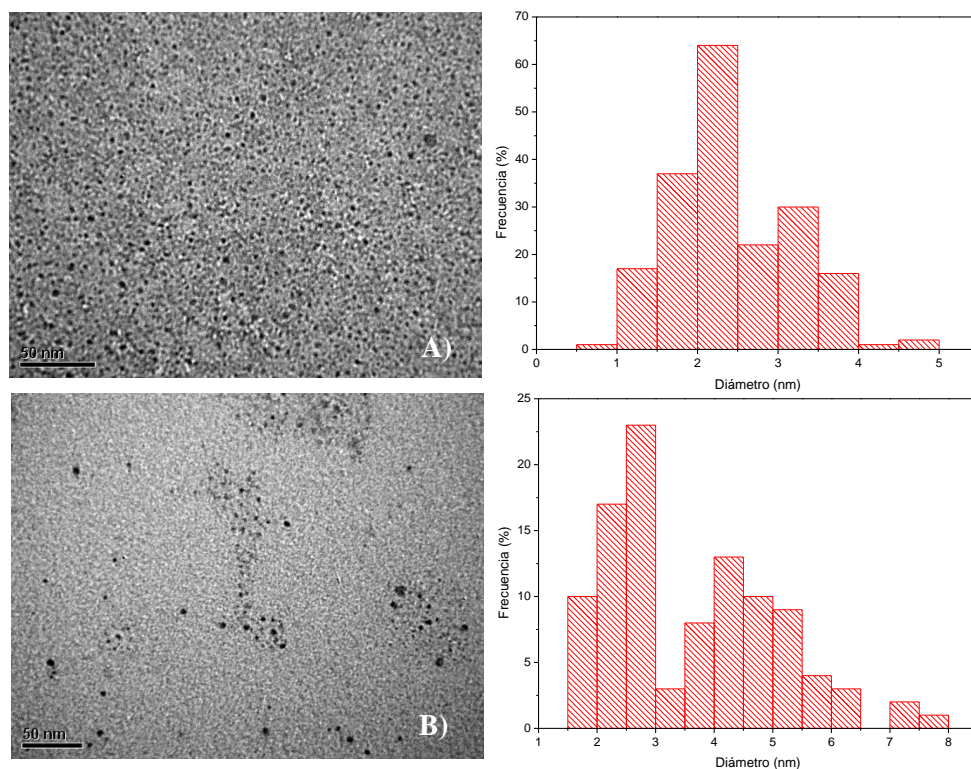
Las mediciones de superficie específica (BET) arrojaron valores de 9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para Ce<sub>3501</sub> y 16 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para Ce<sub>5002</sub> (Tabla 1), en línea con las condiciones de molienda empleadas en ambos casos. Cabe destacarse el considerable aumento del área respecto al CeO<sub>2</sub> de partida (3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), gracias al refinamiento de las partículas generado durante la molienda de alta energía [9]. En el caso de los catalizadores, la usual disminución en las S<sub>BET</sub> se asocia a la incorporación de la fase metálica. Si bien los valores son bastante menores a los empleados habitualmente en los soportes (al menos 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) se consideran adecuados para la eficiente dispersión de pequeñas cantidades de Pd (0,25 % p/p).

**Tabla 1:** Propiedades de los soportes y catalizadores.

| Muestra               | Tamaño de cristalita (nm) | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Parámetro de red (nm) | D prom. Pd (nm) | Pd/Ce (% at, XPS) | Pd <sup>0</sup> /(Pd <sup>0</sup> + Pd <sup>2+</sup> ) (%) | O <sub>ads</sub> /(O <sub>ads</sub> + O <sub>red</sub> ) (%) | Ce <sup>3+</sup> /(Ce <sup>3+</sup> + Ce <sup>4+</sup> ) (%) |
|-----------------------|---------------------------|--|-----------------------|-----------------|-------------------|--|--|--|
| Ce <sub>0</sub>       | 62                        | 3  | 0,53943               | -               | -                 | -  | 13   | 15   |
| Ce <sub>3501</sub>    | 62                        | 9  | 0,53975               | -               | -                 | -  | 16   | 19   |
| Pd/Ce <sub>3501</sub> | 54                        | 8  | 0,53941               | 2,5             | 0,42              | 80   | 16   | 14   |
| Ce <sub>5002</sub>    | 54                        | 16   | 0,53956               | -               | -                 | -  | 18   | 16   |
| Pd/Ce <sub>5002</sub> | 62                        | 14   | 0,53921               | 3,6             | 0,44              | 66   | 15   | 14   |

El tamaño de las partículas metálicas presentes en las muestras fue medido a través de TEM, previa disolución del soporte con una mezcla ácida de HF + HClO<sub>4</sub>, debido a la baja concentración metálica y al pequeño tamaño de las partículas del soporte, que dificultaban la diferenciación entre ambos tipos de partícula. Como puede observarse en la Tabla 1 y Fig. 2, el catalizador Pd/Ce<sub>3501</sub> presentó partículas de Pd con una distribución homogénea y diámetro promedio de 2,5 nm, mientras que para Pd/Ce<sub>5002</sub> dicho valor fue de 3,6 nm. A su vez, este último catalizador mostró una mayor dispersión en cuanto a tamaños

se refiere, lo cual podría atribuirse al mayor número de defectos estructurales provocados por las condiciones más severas de molienda [9].



**Figura 2:** Micrografías TEM e histogramas para las partículas de Pd en los catalizadores: A) Pd/Ce<sub>3501</sub> y B) Pd/Ce<sub>5002</sub>

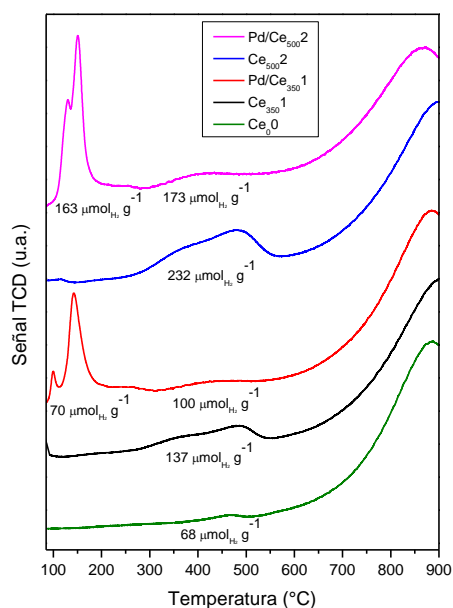
La morfología de las partículas de CeO<sub>2</sub>, observada mediante SEM, exhibió una conformación irregular con partículas aplanadas a raíz de la molienda (figuras no mostradas). La ceria de partida presentó una distribución de tamaños de partículas heterogéneo, situado entre los 100 y 300 nm, mientras que en el soporte Ce<sub>3501</sub> se corroboró una disminución en los tamaños, con media en el rango 80-200 nm. Por su parte, en el soporte Ce<sub>5002</sub> se observó una mayor homogeneidad en el tamaño, situado en torno a los 80-180 nm. En ambos casos el grado de disminución en el tamaño de partículas fue en línea con el consecuente aumento en las S<sub>BET</sub> [9]. Para el caso de los catalizadores, ambos mostraron una distribución de tamaños entre los 100 y 250 nm. Este aumento en el tamaño de las partículas podría vincularse a la incorporación de humedad durante la impregnación y a la calcinación a 500 °C a la que fueron sometidas ambas muestras durante su síntesis [5].

Los catalizadores fueron analizados mediante XPS para estudiar la composición química superficial y las distintas interacciones metal-soporte obtenidas en los sistemas catalíticos (Tabla 1). En el nivel Pd 3d, se observaron los dobletes típicos para Pd 3d<sub>5/2</sub> y Pd 3d<sub>3/2</sub>, los cuales fueron deconvolucionados en 4 señales y se seleccionaron las señales de Pd 3d<sub>5/2</sub> para el estudio del estado de oxidación del Pd. Se registraron valores en torno a los 335,7 eV asociados a Pd<sup>0</sup> y cercanos a los 337 eV para el Pd<sup>2+</sup>, dando lugar a elevadas relaciones Pd<sup>0</sup>/(Pd<sup>0</sup> + Pd<sup>2+</sup>) para ambos catalizadores [7,12]. Dichos resultados demuestran una presencia mayoritaria del Pd en estado metálico y en particular para el Pd/Ce<sub>3501</sub> (80 %), lo que podría asociarse a una electrónica superficial diferente alcanzada bajo las condiciones de molienda, logrando así una dispersión metálica en partículas de Pd de menor tamaño (2,5 vs. 3,6 nm). Los menores tamaños de dominios metálicos obtenidos, tendrían como consecuencia un mayor contacto interfacial metal-soporte, mejorando la capacidad redox del Ce y la transferencia electrónica hacia el Pd, lo que explicaría el mayor porcentaje de paladio metálico en Pd/Ce<sub>3501</sub> [1]. En línea con estas observaciones, la mayor disminución en el porcentaje de Ce<sup>3+</sup> (Tabla 1) luego de la adición de Pd en el

caso de este último catalizador, también indicaría una mayor transferencia electrónica desde el soporte hacia el metal. Por su parte, el menor porcentaje de vacancias de oxígeno ( $O_{ads}$ ) (Tabla 1) observada en Pd/Ce<sub>500</sub>2 respecto al soporte (15 vs. 18 %), sugeriría el anclaje preferencial del Pd sobre los defectos de este sistema en particular, como consecuencia de la mayor energía impuesta por la molienda.

La relación atómica superficial Pd/Ce (Tabla 1) fue en ambos casos superior a la teórica (0,41 %), reflejando la localización preferencial del Pd sobre la superficie de los soportes [13]. Sin embargo, la relación fue mayor para el Pd/Ce<sub>500</sub>2, lo que podría vincularse a la posible mayor incorporación del Pd en vacancias superficiales de la ceria, como se mencionó anteriormente.

Tanto la reducibilidad como la movilidad de oxígenos del óxido de cerio, pueden ser mejorados gracias a los defectos estructurales desarrollados durante la molienda de alta energía [14]. Para corroborar los efectos del tratamiento mecanoquímico sobre los soportes y la posterior adición de la fase metálica, las muestras fueron analizadas mediante H<sub>2</sub>-TPR (Fig. 3). El Ce<sub>0</sub>O de partida mostró una incipiente señal entre los 350-500 °C, asociada a la reducción de CeO<sub>2</sub> superficial, mientras que la ancha e intensa señal con máximo alrededor de los 900 °C sería atribuible a la reducción de CeO<sub>2</sub> bulk [5,6]. Para el caso del soporte Ce<sub>350</sub>1, la primera señal se hace más evidente y se encuentra desplazada hacia temperaturas en el rango 200-550 °C, producto de la mayor reducibilidad de las especies oxigenadas en superficie, favorecidas por la activación mecanoquímica [9]. Por otro lado, las condiciones más severas de molienda a las que fue sometido el soporte Ce<sub>500</sub>2, hacen aún más pronunciado este efecto, como también puede observarse en los valores de consumo de H<sub>2</sub> para esta región (Fig. 3).

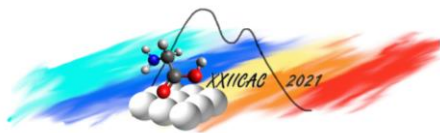


**Figura 3:** H<sub>2</sub>-TPR de los soportes y catalizadores

mejora en las propiedades redox y de movilidad de O<sub>2</sub>, las cuales juegan un rol fundamental en reacciones de oxidación [9,13].

## Conclusiones

Los catalizadores de Pd soportado sobre ceria reportados en este trabajo reflejan los beneficios de la molienda de alta energía sobre las propiedades fisicoquímicas y la electrónica superficial de los sistemas catalíticos. El tratamiento mecanoquímico de los soportes bajo distintas condiciones permitió el refinamiento de las partículas y el consecuente aumento en la superficie específica, como se corroboró mediante XRD, SEM y BET. La introducción de defectos estructurales producto de la molienda permitió una adecuada deposición del metal en tamaños de partículas pequeños, como pudo observarse mediante



TEM. A su vez, el Pd logró mantenerse mayoritariamente en estado metálico sobre la superficie de los soportes, gracias a la adecuada dispersión e interacción metal-soporte potenciadas por la molienda, destacándose el Pd/Ce<sub>350</sub>1. Las modificaciones a nivel de bulk y superficie generaron además un incremento en la reducibilidad y la movilidad de especies oxigenadas, propiedades de gran interés para el empleo de estos catalizadores en reacciones de oxidación. Los presentes catalizadores se encuentran actualmente en etapa de ensayo para la reacción de oxidación de glicerol en fase líquida, con el fin de elucidar su performance catalítica.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), Universidad Nacional de San Luis (UNSL) y Universidad de Concepción, Chile.

## Referencias

- [1] A. Namdeo, S.M. Mahajani, A.K. Suresh, Palladium catalysed oxidation of glycerol - Effect of catalyst support, *J. Mol. Catal. A Chem.* 421 (2016) 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.05.008>.
- [2] S. Bagheri, N. Muhd Julkapli, S. Bee Abd Hamid, Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis, *Sci. World J.* 2014 (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/727496>.
- [3] N. Wang, S. Li, Y. Zong, Q. Yao, Y. Zhang, Flame synthesis of novel ternary nanocatalysts Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> with promotional low-temperature catalytic oxidation properties, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 1029–1036. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.08.060>.
- [4] M. Danielis, L.E. Betancourt, I. Orozco, N.J. Divins, J. Llorca, J.A. Rodríguez, S.D. Senanayake, S. Colussi, A. Trovarelli, *Applied Catalysis B: Environmental Methane oxidation activity and nanoscale characterization of Pd / CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by dry milling Pd acetate and ceria*, *Appl. Catal. B Environ.* 282 (2021) 119567. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119567>.
- [5] R. Peng, S. Li, X. Sun, Q. Ren, L. Chen, M. Fu, J. Wu, D. Ye, Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 462–470. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.048>.
- [6] S. Stefa, M. Lykaki, D. Fragkoulis, V. Binas, P.K. Pandis, V.N. Stathopoulos, M. Konsolakis, Effect of the preparation method on the physicochemical properties and the CO oxidation performance of nanostructured CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> oxides, *Processes.* 8 (2020) 4–7. <https://doi.org/10.3390/pr8070847>.
- [7] K. Tang, D. Zeng, F. Lin, Y. Yang, L. Wu, The contributions of distinct Pd surface sites in palladium-ceria catalysts to low-temperature CO oxidation, *CrystEngComm.* 22 (2020) 1251–1260. <https://doi.org/10.1039/c9ce01916b>.
- [8] M.M. Barroso Quiroga, B.P. Barbero, L.E. Cadus, Synthesis of a catalyst of Mn-Fe-O by mechano-chemical reaction, *Appl. Catal. A Gen.* 474 (2014) 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.001>.
- [9] M.G. Rinaudo, A.M. Beltrán, M.A. Fernández, L.E. Cadús, M.R. Morales, Tailoring materials by high-energy ball milling: TiO<sub>2</sub> mixtures for catalyst support application, *Mater. Today Chem.* 17 (2020) 100340. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100340>.
- [10] M. Lykaki, E. Pachatouridou, S.A.C. Carabineiro, E. Iliopoulou, C. Andriopoulou, N. Kallithrakas-Kontos, S. Boghosian, M. Konsolakis, Ceria nanoparticles shape effects on the structural defects and surface chemistry: Implications in CO oxidation by Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 230 (2018) 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.035>.
- [11] C. Zhang, S. Li, G. Wu, J. Gong, Synthesis of stable Ni-CeO<sub>2</sub> catalysts via ball-milling for ethanol steam reforming, *Catal. Today.* 233 (2014) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.013>.
- [12] G. Si, J. Yu, X. Xiao, X. Guo, H. Huang, D. Mao, G. Lu, Boundary role of Nano-Pd catalyst supported on ceria and the approach of promoting the boundary effect, *Mol. Catal.* 444 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.025>.
- [13] M.G. Rinaudo, A.M. Beltrán, M.A. Fernández, L.E. Cadús, M.R. Morales, Synthesis and Characterization of Pd over Novel TiO<sub>2</sub> Mixtures: Insights on Metal-Support Interactions, *Chem. Proc.* 2 (2020). <https://doi.org/10.3390/eccs2020-07529>.
- [14] M. Danielis, S. Colussi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, The role of palladium salt precursors in Pd-PdO/CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by dry milling for methane oxidation, *Catal. Commun.* 135 (2020) 105899. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105899>.