

Síntesis, caracterización y desempeño catalítico de nanopartículas de CeO₂ depositadas sobre nanoplacas de MgO

Piña Marcos, Sabrina; Bosco, Marta; Aguirre, Alejo; Fornero, Esteban Luis; Collins, Sebastián*
INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: scollins@santafe-conicet.gov.ar

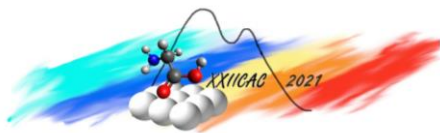
Palabras Claves: nanocatalizadores, nanoestructuras de ceria, magnesia, combustión de VOCs, especies superóxidos

Resumen

Se sintetizó un catalizador con baja carga de lantánido compuesto por nanopartículas de CeO₂, altamente dispersas, soportadas sobre nanoplacas hexagonales de óxido de magnesio (MgO-h). Este catalizador mostró una mayor reducibilidad, y un mejor rendimiento catalítico para las reacciones de combustión (mayor actividad y oxidación completa) en comparación con CeO₂ en polvo convencional de alta superficie. La caracterización estructural por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución indica que MgO-h expone -preferiblemente- planos (111), lo que permite el anclaje de partículas de óxido de cerio pequeñas y altamente defectuosas, con hasta 18% de Ce³⁺. Estas partículas activan el oxígeno molecular como especies de peróxido (O₂⁻²) y superóxido (O₂⁻). El catalizador CeO₂/MgO-h presentó una energía de activación aparente menor que el CeO₂ masivo (57 versus 90 kJ/mol, respectivamente) para la oxidación del CO. Además, se observa una alta actividad y selectividad a CO₂ para la oxidación del tolueno, es decir, mientras que el CeO₂ puro produce una cantidad significativa de CO, el CeO₂/MgO-h es casi completamente selectivo al CO₂ (S_{CO2} > 91%).

Abstract

A low-loading lanthanide catalyst composed of highly disperse CeO₂ nanoparticles supported on magnesium oxide hexagonal nanoplates (MgO-h) was synthesized. This catalyst showed enhanced reducibility and better catalytic performance (higher activity and full oxidation) for combustion reactions as compared to a conventional high surface area CeO₂ powder. Structural characterization by transmission electron microscopy indicates that MgO-h exposes -preferably- (111) planes, allowing the anchoring of small and highly defective cerium oxide particles, with up to 18% Ce³⁺. These particles activate molecular oxygen as peroxide (O₂⁻²) and superoxide (O₂⁻) species. CeO₂/MgO-h catalyst presented a lower apparent activation energy than the bulk CeO₂ (57 versus 90 kJ/mol, respectively) for CO oxidation. As well, high oxidation activity and selectivity to CO₂ are observed for toluene oxidation, that is, while bulk CeO₂ produces a significant amount of CO, CeO₂/MgO-h is almost completely selective to CO₂ (S_{CO2} > 91%).



Introducción

El CeO_2 , o ceria, es un componente o fase activa ampliamente utilizado en numerosos procesos catalíticos redox [1]. La principal característica química de la ceria es su capacidad para acomodar reversiblemente una gran cantidad de vacantes de oxígeno en una atmósfera reductora, que puede oxidarse de nuevo a CeO_2 en una atmósfera que contiene oxígeno sin modificación de la estructura cristalina (tipo fluorita). Esta característica se conoce como capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC). La alta movilidad de los iones O_2^- en la red cristalina también es importante para definir el rendimiento catalítico de la ceria [1,2]. Además, las vacantes de oxígeno proporcionan lugares para la activación de oxígeno molecular [2]. Todas estas propiedades dependen críticamente del tamaño y la morfología de las partículas de ceria, relaciones que siguen siendo un tema de debate [1-3]. Debido a la importancia tecnológica de la ceria, y como un material del grupo de las “tierras raras” con posibles problemas de suministro, la optimización de los catalizadores a base de óxido de cerio es un área de investigación permanente. Para mejorar el rendimiento del CeO_2 y, por lo tanto, reducir su carga, se han empleado muchas estrategias, como la inclusión de dopantes metálicos secundarios y la creación de defectos en la estructura [4,5].

Varias investigaciones teóricas y experimentales han demostrado que los planos (100) y (110) de la ceria presentan una mayor reducibilidad y, en consecuencia, una mayor actividad hacia la oxidación del CO y la oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles. Xu et al. informaron que la reducibilidad de la ceria aumenta de forma inversa al tamaño de partícula [3]. Además, las partículas de CeO_2 pequeñas y muy defectuosas (<5 nm) pueden estabilizar las especies reactivas peróxido (O_2^{2-}) y superóxido (O_2^-) en la superficie de la ceria.

En este trabajo se presenta la síntesis de nanopartículas de ceria altamente dispersas, con un alto grado de defectos superficiales soportados sobre nanoplacas hexagonales de MgO (MgO-h). Se realizó una caracterización detallada por HRTEM, XRD, XPS, FTIR, TPR- H_2 y TPR-CO para investigar la morfología, composición, estado de oxidación y propiedades redox del catalizador $\text{CeO}_2/\text{MgO-h}$. Se estudió la oxidación de CO y tolueno como reacciones test para probar las prestaciones catalíticas del catalizador desarrollado, utilizando CeO_2 policristalino como material de referencia.

Experimental

Se prepararon nanoplacas hexagonales de MgO (MgO-h) mediante una ruta hidrotermal modificada, similar a la informada por Ding et al. [6]. En una síntesis típica, se mezclaron 7,1 ml de una solución de nitrato de magnesio 0,8 M en agua desionizada (18 MOhm) con 18 ml de solución de hidróxido de amonio (14% en peso) en un reactor hidrotermal de PTFE, el cual se mantuvo luego a 180 °C durante 24 h. El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtenido se separó mediante centrifugación a 5000 rpm, se lavó 3 veces con agua desionizada y se secó en estufa a 70 °C (24 h). Finalmente, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se calcinó en aire a 650 °C durante 24 h para dar MgO puro. El catalizador de 3%p/p de $\text{CeO}_2/\text{MgO-h}$ se preparó mediante impregnación en humedad incipiente usando una solución 0,15 M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99,99%) en acetona. Después de la impregnación, la muestra se secó (70 °C, 24 h) y se calcinó a 450 °C en aire (24 h). El CeO_2 puro, como material de referencia, se obtuvo por precipitación con amoníaco a partir de una solución acuosa 0,15 M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4]. El sólido precipitado se filtró, se secó y se calcinó a 450 °C durante 24 h.

El soporte y los catalizadores investigados se caracterizaron exhaustivamente en cuanto a: i) superficie específica, S_{BET} , Micromeritics Accusorb 2000E, ii) estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD), PANalytical Empyrean (radiación Cu K, 2°/min), iii) estado de oxidación del Ce por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) en un equipo Multi-Technique (SPECS) con una fuente de Al, luego de tratar las muestras en con $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$ a 350 °C y evacuación a la misma temperatura (20 min).

Se realizó un estudio detallado nanoestructural y nanoanalítico empleando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y transmisión de barrido de campo oscuro anular de alto ángulo (STEM-HAADF) en un microscopio JEOL 2100 Plus a 200 kV. Se realizaron estudios de análisis elemental y mapeo elemental con espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDXS) utilizando un sistema Oxford Aztec Energy.

La reducibilidad de los materiales se investigó mediante reducción a temperatura programada (TPR) con hidrógeno y monóxido de carbono seguido por espectrometría de masas (Prisma QMG220, Pfeiffer). Se investigó la adsorción de dióxido de carbono a temperatura ambiente sobre los catalizadores por espectroscopia infrarroja in situ (FTIR). Antes de la adsorción las muestras fueron reducidas a 450°C bajo flujo de H₂ (50 ml min⁻¹) durante 30 min.

El desempeño catalítico para la oxidación de CO o tolueno se midió en un microrreactor tubular de vidrio de lecho fijo (d.i. = 5,3 mm). Se realizaron curvas de light-off entre 100-500 °C (5 °C min⁻¹). La composición de la mezcla de reacción fué 1% de CO o 3200 ppm de tolueno y 20% de O₂ para la oxidación de CO o tolueno, respectivamente, equilibrada con He. La concentración deseada de tolueno en He se obtuvo de un saturador de gas lleno de tolueno puro sumergido en un baño termostático. El flujo total y el peso del catalizador se ajustaron para tener la misma velocidad espacial horaria (WHSV) basado en peso de ceria y el contenido de CO o tolueno: 5.0 g_{CO} g_{CeO₂}⁻¹h⁻¹ y 7,9 g_{C₇H₈} g_{CeO₂}⁻¹h⁻¹. Los catalizadores fueron pretratados bajo flujo de O₂(5%)/He a 400°C (1 h). La composición a la salida del reactor se analizó continuamente con un espectrómetro de masas Prisma QMG220 (Pfeiffer).

Resultados y discusión

El soporte, MgO, posee una superficie S_{BET} de 17 m²/g, que se preserva luego de agregar el óxido cerio. La Figura 1 presenta los patrones de XRD, donde la ceria pura muestra los picos característicos de la estructura cúbica de tipo fluorita (ICDD PDF-00-034-0394), con un tamaño medio de cristal de 9 nm, determinado a partir de la ecuación de Scherrer. El soporte de nanoplacas de MgO presenta picos debido a la estructura cúbica, tipo sal de roca (ICDD PDF-01-075-0447), con un dominio de tamaño de cristal de 17 nm. Se observan pequeños picos de CeO₂ en el catalizador soportado, que son significativamente más anchos que los de la ceria pura, lo que indica un tamaño de cristal medio de 4,7 nm. El análisis nanoestructural y morfológico realizado por HRTEM, muestra que las nanopartículas de MgO presentan una morfología de placas hexagonales (MgO-h), con una longitud de borde de alrededor de 500 nm y aprox. 100 nm de espesor (Figura 2). Una inspección más cercana muestra que las placas están compuestas de nanocristales delgados de MgO "fusionados" o agregados, que se organizan en una morfología hexagonal-plana. El patrón de difracción digital (DDP) muestra el patrón de puntos de los planos (220), ligeramente inclinados en la dirección de la superficie (111). La Figura 2 muestra algunas imágenes representativas de HRTEM y HAADF-STEM del catalizador CeO₂/MgO-h. Debido a la alta diferencia de número atómico entre Mg (Z=12) y Ce (Z=58) se observa un muy buen contraste en las imágenes, que revela una distribución homogénea de pequeñas nanopartículas de CeO₂ soportadas sobre MgO-h.

El análisis EDXS, también corrobora la alta dispersión de ceria, con un contenido promedio de 3.5% en peso (muy cercano a la carga nominal). Las imágenes HRTEM muestran la presencia de pequeñas partículas de CeO₂, con un tamaño medio de 5,4 nm. Parte de las nanopartículas de CeO₂ tiene una

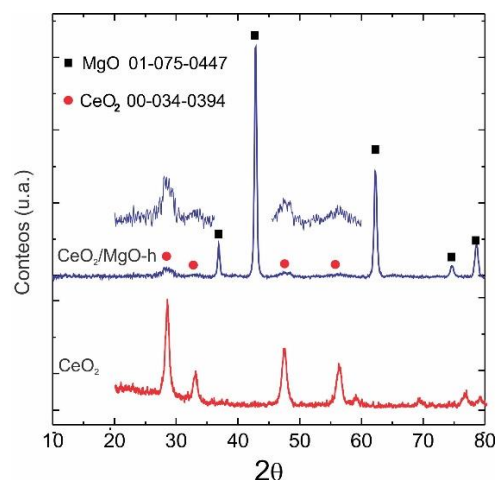


Figura 1: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de CeO₂ y CeO₂/MgO-h.

forma morfológica característica, que aparentemente expone el plano (111) (espaciado $d = 0,31$ nm), conservando la estructura cúbica, tipo fluorita, de la ceria (Figura 3). La orientación relativa entre las nanopartículas de CeO_2 y el soporte de MgO se analizó a partir de los patrones de difracción digital (DDP) de las imágenes HRTEM. Se observó un contacto epitaxial de partículas de CeO_2 a través del plano (111), ligeramente girado, respecto a la superficie (111) del MgO .

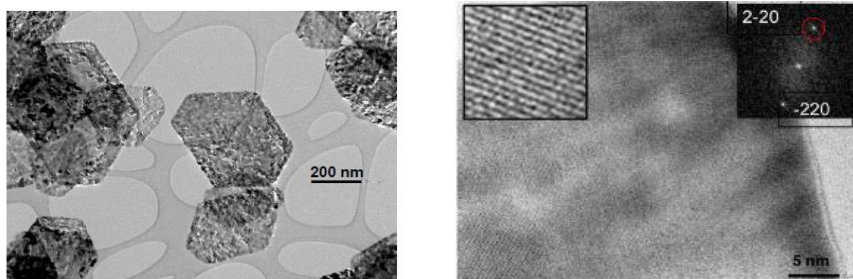


Figura 2. Imagen HRTEM de nanopartículas de óxido de magnesio que muestran nanoplacas hexagonales (MgO-h)

La presencia de partículas más pequeñas de CeO_2 presentan una estructura cristalina baja, muy probablemente similar a agregados irregulares de CeO_2 , con un alto grado de defectos, como se discute más adelante. Las nanopartículas de CeO_2 pequeñas (muy defectuosas) se estabilizan en la parte superior de la superficie (111) de MgO .

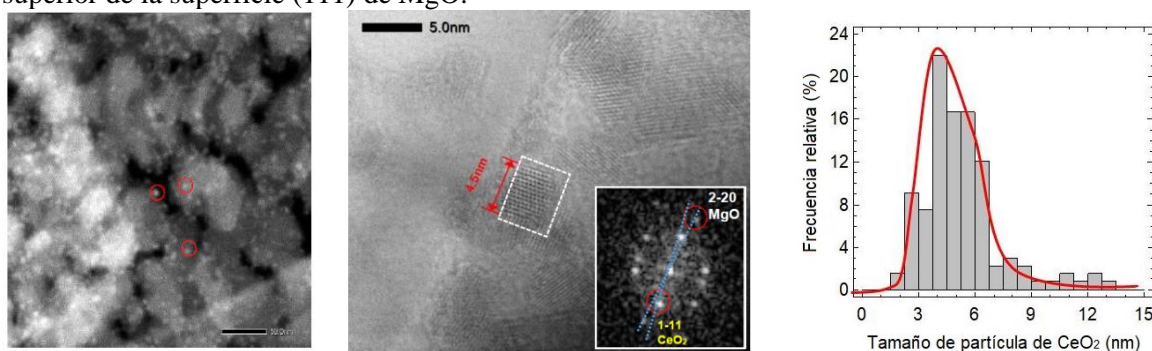


Figura 3: a) y b) Imágenes HRTEM de partículas de 3% wt. $\text{CeO}_2/\text{MgO-h}$; c) Distribución del tamaño de las partículas de CeO_2 en el catalizador $\text{CeO}_2/\text{MgO-h}$.

Las propiedades de redox de los materiales se investigaron por XPS, y TRP- H_2 y - CO . Por limitación de espacio no se presentan los espectros de XPS. Los resultados a partir de la cuantificación de las señales de $\text{Ce}3d$, empleando el método desarrollado por Laachir et al. [7], indica que la cantidad de Ce^{3+} en el CeO_2 puro está por debajo del límite de detección, mientras que en el caso del catalizador de $\text{CeO}_2/\text{MgO-h}$ se observa hasta un 18% de Ce^{3+} . Claramente, las nanoestructuras de CeO_2 soportadas exhiben una capacidad de formación de vacantes mucho mayor que la ceria a granel, tal como ha sido reportado para nanocristales de ceria (<5 nm) [3].

Los resultados de TRP- H_2 , normalizados por masa de ceria, se muestran en la Figura 4. Para la ceria pura la evolución de agua comienza en ca. 350 °C con un pico a 428 °C, superpuesto con una banda de alta temperatura centrada en 534 °C. En general, se reconoce que la señal a temperaturas más bajas se asigna a un proceso de reducción de la superficie, mientras que el pico a temperaturas más altas se debe a la reducción masiva. El catalizador $\text{CeO}_2/\text{MgO-h}$ muestra una mejora significativa de su reducibilidad en comparación con la ceria pura. Se observan dos picos de reducción a 187 y 530 °C, con una producción de agua 3 veces mayor en comparación con el CeO_2 puro por masa de ceria. Los resultados del estudio TRP- CO , también mostraron una mejora en la reducibilidad de la ceria soportada (figura no mostrada).

En términos generales, durante la reducción de ceria, se forma una vacante de oxígeno con electrones transferidos a dos átomos de cerio adyacentes, generando la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} :

$2 \text{Ce}^{+4} + \text{O}^{-2} \rightarrow \text{V}_\text{O} + 2 \text{Ce}^{+3} + \frac{1}{2} \text{O}_2$
 donde VO significa una vacante de oxígeno.

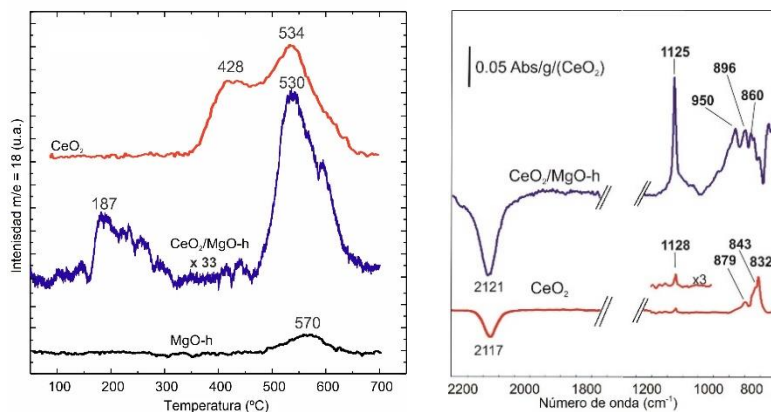


Figura 4: a) TPR-H₂ de CeO₂ (rojo), CeO₂/MgO-h (azul) y MgO-h (negro); b) espectros infrarrojos de las muestras de CeO₂ y CeO₂/MgO-h reducidas bajo flujo de hidrógeno a 450 ° C (60 min).

Estos sitios reducidos, Ce³⁺, pueden reoxidarse mediante un proceso que involucra la adsorción de oxígeno y formación de especies peróxido y superóxido como intermediarios. La Figura 4b representa los espectros de IR luego de poner en contacto cada material con 10 Torr de O₂, sustraído del espectro colectado luego de la reducción a H₂ puro a 450 °C y subsecuente enfriamiento bajo vacío. La banda negativa a 2120 cm⁻¹, Ce³⁺ (2F^{5/2} → 2F^{7/2}), corresponde a la reoxidación parcial de sitios reducidos. Se observan además señales a 1128 cm⁻¹ de especies superóxido (O²⁻) sobre sitios Ce⁺³/V_o y picos a 879, 843 y 832 cm⁻¹, que pueden atribuirse a especies de peróxido (O₂²⁻). El área integrada de la banda de superóxido a 2125 cm⁻¹, normalizada por la superficie de ceria, es 0,89 Abs/m²_{CeO₂} para el catalizador CeO₂/MgO-h, pero solo 0,034 Abs/m²_{CeO₂} para la ceria masiva. Es decir, las nanopartículas de óxido de cerio adsorben hasta 30 veces más especies de superóxido. La presencia de mayor concentración se correlaciona con una mayor actividad catalítica como se verá a continuación.

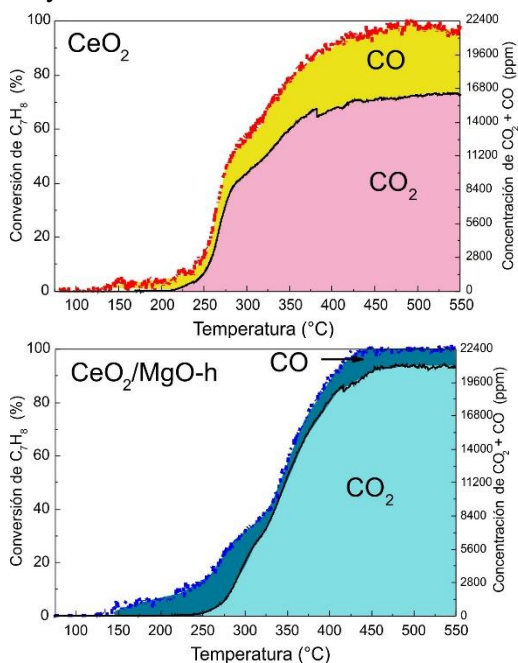
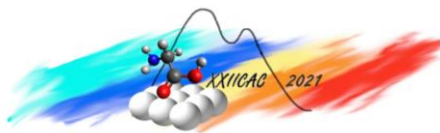


Figura 5: Oxidación de tolueno sobre CeO₂ y CeO₂/MgO-h. Condiciones de reacción: 3200 ppm de tolueno + 20% O₂ (balance c/ inerte), WHSV = 7,9 g_{C₇H₈} g_{CeO₂}⁻¹h⁻¹, rampa de calentamiento = 5 ° C / min.

La oxidación catalítica de tolueno se realizó en un reactor de lecho fijo entre 100 y 500 °C. La Figura 5 muestra la conversión de tolueno frente a la temperatura de reacción para CeO₂ y CeO₂/MgO-h en idénticas condiciones de reacción. La ceria pura presenta una conversión significativa de tolueno, mostrando una T₅₀ a 280 °C. Sin embargo, la selectividad a CO es de aprox. 25% incluso a altas temperaturas. Por el contrario, el CeO₂/MgO-h presenta una T₅₀ = 343 °C, pero una selectividad casi completa al CO₂, siempre superior al 91%. Los resultados de oxidación de CO muestran también una mejora en la actividad de la ceria soportada respecto a la masiva: la energía de activación aparente pasó de 90 kJ/mol para CeO₂ puro a 57 kJ/mol para CeO₂/MgO-h (figura no mostrada).

Varias investigaciones recientes han correlacionado la reducibilidad, presencia de vacantes de O (Ce³⁺), y concentración de especies de oxígeno adsorbido con la actividad catalítica para reacción de oxidación de VOCs en óxido de cerio nanoestructurado [2,8]. Así, la mayor concentración de especies de superóxido/peróxido en el catalizador CeO₂/MgO-h podría ser responsable de la mayor selectividad para la oxidación del tolueno. En



resumen, la propiedad redox mejorada, relacionada con los sitios defectuosos (vacantes de oxígeno/sitios Ce^{3+}), capaz de estabilizar las especies de oxígeno activado –peróxido y superóxido–, parece ser un factor clave para mejorar el rendimiento de las reacciones de oxidación en los catalizadores de óxido de cerio nanoestructurados con carga optimizada.

Conclusiones

Se presenta una estrategia exitosa para producir nanopartículas de CeO_2 altamente dispersas con propiedades redox mejoradas. Se sintetizaron, mediante síntesis hidrotermal y posterior calcinación, nanoplacas de MgO de forma hexagonal (MgO-h), exponiendo planos (111) en la superficie. Se preparó óxido de cerio al 3,0% p/p sobre MgO-h mediante el método de impregnación. El catalizador de $\text{CeO}_2/\text{MgO-h}$ sintetizado presenta pequeñas nanopartículas de CeO_2 ($d_{\text{medio}} = 5,4 \text{ nm}$) distribuidas homogéneamente sobre el soporte, con coincidencia parcial entre los planos (111) de CeO_2 y el MgO-h . Las nanopartículas pequeñas de CeO_2 contienen hasta un 18% de Ce^{3+} (vacantes de oxígeno), lo que mejora la reducibilidad y estabiliza una mayor concentración de especies superficiales superóxido (O^{2-}) y peróxido (O_2^{-2}), con respecto al CeO_2 masivo. Las nanopartículas de CeO_2 soportadas mostraron un mayor potencial oxidante en comparación con el CeO_2 masivo. La menor energía de activación para la oxidación del CO (57 kJ/mol) y la alta selectividad a CO_2 durante la oxidación del tolueno están relacionadas con la capacidad redox mejorada y la mayor presencia de vacantes de oxígeno (y especies de peróxido/superóxido) de las nanopartículas soportadas. Se espera que este enfoque ayude al diseño racional de catalizadores basados en ceria optimizados, con baja carga de lantánidos.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento otorgado por CONICET PIP 086, ANPCyT PICT-2018-01332, y Universidad Nacional del Litoral CAID-2020-058. Se agradece a la Agencia Santafesina de Ciencia, Tecnología e Innovación por la compra del Microscopio Electrónico de Transmisión (AC-2015-002).

Referencias

- [1] A. Trovarelli, P. Fornansiero (Eds.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London (2013), segunda edición.
- [2] J.M. López, A.L. Gilbank, T. García, B. Solsona, S. Agouram, L. Torrente-Murciano; *Appl. Catal. B Env.* 174–175 (2015) 403–412.
- [3] J. Xu, J. Harmer, G. Li, T. Chapman, P. Collier, S. Longworth, S.C. Tsang; *Chem. Commun.* 46 (2010) 1887–1889.
- [4] S. Collins, G. Finos, R. Alcantara, E. del Rio, S. Bernal, A. Bonivardi; *Appl. Catal. A Gen.* 388 (2010) 202–210.
- [5] Y. Sun, Q. Liu, S. Gao, H. Cheng, F. Lei, Z. Sun, Y. Jiang, H. Su, S. Wei, Y. Xie; *Nat. Commun.* 4 (2013) 2899.
- [6] Y. Ding, G. Zhang, H. Wu, B. Hai, L. Wang, Y. Qian; *Chem. Mater.* 13 (2001) 435–440.
- [7] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J.C. Lavalley, J.E. Fallah, L. Hilaire, F. Normand, E. Quemere, G.N. Sauvion, O. Touret; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (1991) 1601–1609
- [8] Y. Liao, L. He, M. Zhao, D. Ye; *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 5054–5060.