



Preparación y caracterización de óxidos mixtos nanoestructurados soportados sobre MgO

Lugo G. Claudio A.*, Garcia M. Edder J., Rondón C. Jairo J., Melendez Q. Hildemaro J.,
Pérez D. Patricia A., Del Castillo Héctor

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida 5101 – Venezuela.

(*) claudiolugo@ula.ve,

Recibido: 04/11/2009

Aceptado: 20/01/2010

Resumen:

Se sintetizaron catalizadores de óxidos mixtos de Co, Ni, Cu y Mn soportados sobre MgO, empleando dos métodos para la obtención de nanopartículas, el método de combustión con urea y el método sol-gel con ácido cítrico modificado. Se utilizaron diferentes técnicas para determinar sus propiedades físico-químicas. La difracción de rayos X (DRX), la fisisorción de N₂ por el método BET, la reducción a temperatura programada (TPR-H₂), la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la dispersión de energía de rayos X (EDX). Los resultados muestran tamaños de partículas entre 5 y 31nm de diámetro para los sólidos preparados. El Co y Mn presentan cambios en los estados de oxidación.

Palabras clave: nanopartículas; óxidos mixtos; MgO.

Abstract

Mixed oxide catalysts of Co, Ni, Cu and Mn supported on MgO were synthesized using two different methods to obtain nanoparticles: the combustion method with urea and the sol-gel modified with citric acid. Different techniques were used to determine their physicochemical properties. X-ray diffraction (XRD), the N₂ physisorption by BET method, the temperature programmed reduction (TPR-H₂), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX). The results show particle sizes between 5 and 31nm in diameter for solid preparations. Co and Mn show changes in their oxidation states.

Keywords: nanoparticles; oxides mixed; MgO.

Introducción

La síntesis y caracterización, de nano-partículas representa uno de los campos de estudio más atractivos y prometedores de la ciencia moderna. Entre los métodos de preparación de nanopartículas, existe el método de combustión con urea (MCU) y el método sol-gel con ácido cítrico modificado (MSG), ambos partiendo de la sal del metal precursor, sencillos, baratos y rápidos¹. Estos sólidos poseen estructuras que varían de perovskitas hasta espínelas, son semiconductoras y eso los convierte en potenciales catalizadores para procesos catalíticos heterogéneos, ya que podrían presentar sinergia para diferentes reacciones a investigar^{2,3}. En la actualidad las investigaciones en el área de la nanociencia y la nanotecnología están basados en la construcción y caracterización de nano-estructuras artificiales, definiendo

sus propiedades mecánicas, eléctricas, su estabilidad química y su respuesta frente a diversos estímulos.

Existen un gran número de metodologías para la síntesis de nanopartículas, cada una de las cuales presenta diferentes ventajas e inconvenientes. Las nanopartículas metálicas se pueden obtener por subdivisión mecánica de agregados metálicos (método físico), o por nucleación y crecimiento de átomos metálicos (método químico). Los métodos físicos llevan a la formación de nanopartículas con distribuciones de tamaño bastante amplia, con tamaños mayores a 10 nm; que no son reproducibles. Los métodos químicos proporcionan control en el tamaño de las partículas⁴.

La reducción de sales de metales de transición en solución, es el método más utilizado para la preparación de nanopartículas metálicas en presencia de agentes

estabilizantes⁵. Este mecanismo de preparación de nanopartículas metálicas, se basa inicialmente en la reducción de la sal metálica al correspondiente átomo metálico cerovalente. Posteriormente, estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a aglomerados (clusters) cuyo crecimiento continuará a medida que se mantenga el suministro de átomos. Entre estos métodos se encuentran el método MCU y el método MSG.

En la actualidad, se ha investigado sobre la influencia de varios parámetros sobre la distribución de tamaño de partícula, enfocándose en la variación de la cantidad de agente estabilizante, estructura y cantidad del alcohol⁶, precursor metálico, así como la adición de bases⁷ en el medio de reacción.

Chen y col.⁸ prepararon nanocristales de MgO y NiO/MgO basado en la técnica del precursor de citrato modificado; los resultados mostraron polvos con altas áreas superficiales de aproximadamente 230 m²/g y un tamaño de partícula controlado desde 5 a 20 nm. González-Cortés y col.⁹ estudiaron el método MCU para la síntesis de alúmina soportada con óxidos mixtos basados en molibdeno; es un nuevo y simple camino para preparar alúmina soportada con buen ordenamiento y buena dispersión de los óxidos mixtos.

Parte experimental

Método de combustión con urea, MCU.

La síntesis se realizó mediante el método MCU descrito por González-Cortés y col.⁹. Se realiza una impregnación de las sales de los nitratos de los diferentes metales de transición, con urea en agua y, se controla la solución a pH ~ 7.

Tabla 1. Sólidos sintetizados por los métodos MCU y MSG.

Sólido	Serie 1. CoO-CuO/MgO U			Serie 2. CoO-NiO/MgO U			Serie 3. NiO-CuO/MgO U		
	Co (%)	Cu (%)	Mg (%)	Co (%)	Ni (%)	Mg (%)	Ni (%)	Cu (%)	Mg (%)
1	0	52	48	0	55	45	0	52	48
2	19	36	45	16	36	48	17	37	46
3	28	27	45	28	27	45	28	26	46
4	37	17	46	37	17	46	39	16	45
5	52	0	48	52	0	48	55	0	45

Sólido	Serie 4. CoO-MnO/MgO U			Serie 5. MnO-CuO/MgO U			Serie 4. CoO-MnO/MgO SG		
	Co (%)	Mn (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cu (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cu (%)	Mg (%)
1	1	0	54	1	0	52	1	0	56
2	2	16	39	2	17	36	2	17	37
3	3	28	27	3	29	27	3	29	25
4	4	39	15	4	37	18	4	39	16
5	5	52	0	5	55	0	5	54	0

Método sol-gel con ácido cítrico modificado, MSG.

La síntesis se realizó mediante el método MSG descrito por Chen y col.⁸. Se preparó mediante impregnación de las sales de los nitratos de los diferentes metales de transición en etilenglicol, se controla la solución a pH ~ 7 utilizando hidróxido de amonio (NH₄OH).

Técnicas de caracterización.

Los sólidos preparados se caracterizaron utilizando las siguientes técnicas: EDX para el análisis elemental, SEM que permite el análisis morfológico, DRX de polvo para identificar las fases cristalinas y calcular el diámetro de partícula, las propiedades textuales se estudiaron mediante adsorción de N₂ y TPR-H₂ que determina los estados de oxidación en los metales.

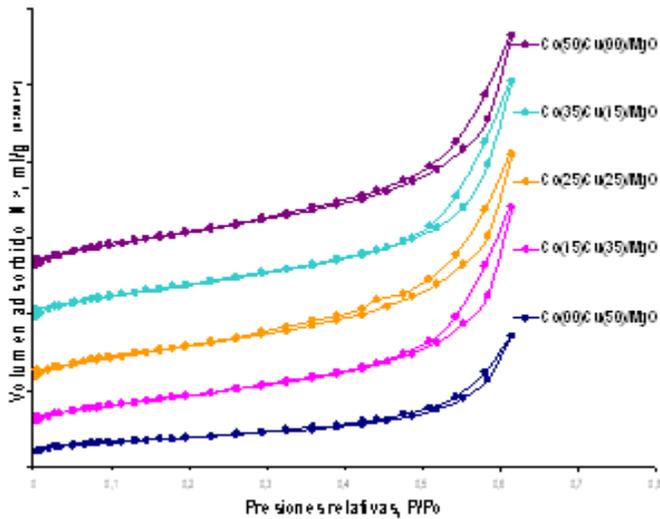
Resultados y discusión

Análisis EDX

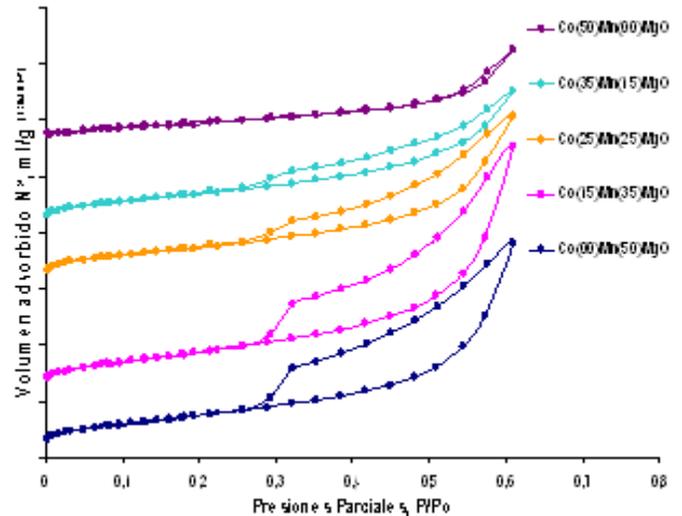
Método MCU. Se prepararon cinco (5) series, todas soportadas sobre MgO; de cada serie se prepararon cinco (5) catalizadores variando la proporción de los metales presentes (tabla 1).

Método MSG. Se preparó una (1) serie, soportados sobre MgO; de esta serie se prepararon cinco (5) catalizadores variando la proporción de los metales presentes (ver tabla 1).

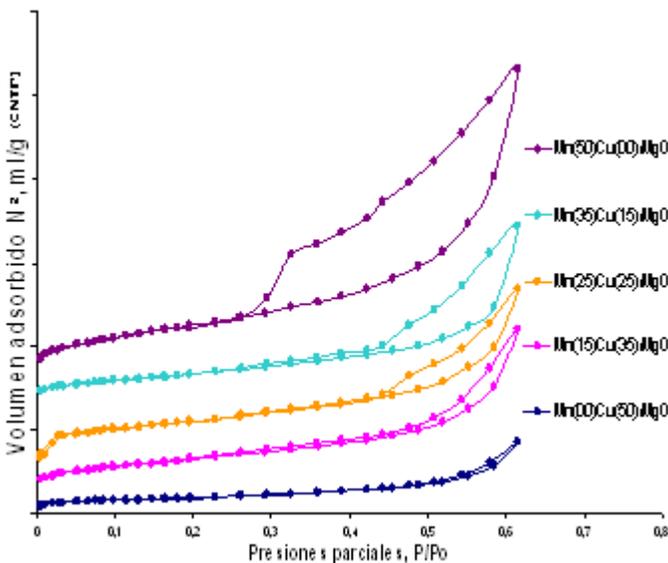
Inicialmente se tomaron tres (3) puntos para cada análisis y, adicionalmente se realizaron tres (3) muestreos de dispersión de rayos X para cada punto, encontrándose valores similares que indican que el análisis EDX es característico de toda la muestra.



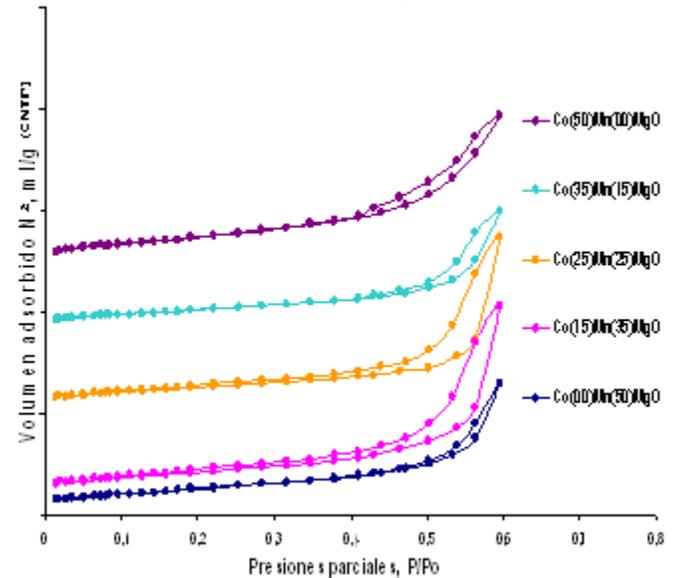
Serie 1. CoO-CuO/MgO (MCU)



Serie 4. CoO-MnO/MgO (MCU)



Serie 5. MnO-CuO/MgO (MCU)



Serie 4. CoO-MnO/MgO (MSG)

Figura 1. Isotermas de adsorción de los óxidos mixtos.

Todas las relaciones experimentales calculadas por esta técnica, tienen valores cercanos a los de las relaciones teóricas.

Área superficial

Método BET

Método MCU. Las isotermas de las tres (3) primeras series presentan la forma tipo II, correspondiente a sólidos no porosos o que contienen poros muy grandes (macroporos). A presiones parciales superiores a 0,2 se distingue una histéresis, debido a la presencia de mesoporosidad. La forma de la histéresis es del tipo H3 correspondientes a sólidos consistiendo de agregados o aglomerados de

partículas formando ranuras tipo poros, uniformes o no en su tamaño o forma¹⁰ (ver figura 1).

Las isotermas de las series cuatro (4) y cinco (5) (figura 1) tienen la forma tipo IV, de sólidos mesoporosos. El Mn⁺² posee un comportamiento anómalo en comparación con los metales de transición del mismo período. El Mn posee configuración d⁵ de alto espín causando una variación significativa en la morfología del sólido. Este Mn puede sufrir una distorsión observada en muchos compuestos de Mn^{II} y Mn^{III}, mostrando un aumento en las distancias de enlaces¹¹. El método de preparación influye en estos cambios en la morfología de los sólidos. Este método al ser muy exotérmico por la presencia de la urea, provoca un cambio morfológico.

Método MSG. Las isoterma de la serie cuatro MSG (figura 1) presentan la forma tipo II, semejante a las isoterma de las tres primeras series preparadas por el MCU.

La tabla 2 muestra las áreas superficiales calculadas por el método BET, para ambos métodos de preparación. Se observa que la serie 4 (CoMn/MgO) preparada por el método MCU presenta los mayores valores de las áreas superficiales, debido a la mesoporosidad que presentan en su morfología, en comparación con las otras series donde coexisten la presencia de macro y mesoporos.

Difracción de rayos X (DRX)

Método MCU. La figura 2.a muestra los difractogramas para los sólidos de la serie 1 CoO-CuO/MgO, los cuales muestran la presencia de dos (2) fases cristalinas; la primera fase perteneciente al óxido de cobre y cobalto, CuCo_2O_4 , de estructura cúbica tipo espinela, que aparece en lugar de una estructura tipo perovskita, debido a que al prepararse el óxido de cobalto (II) CoO y calcinar a temperaturas superiores a los 400 °C en atmósfera de oxígeno se obtiene el óxido Co_3O_4 .

Tabla 2. Áreas BET: Sólidos preparados por los métodos: MCU y MSG.

Sólido	S-1. MCU CoCu/MgO	S-2. MCU CoNi/MgO	S-3. MCU NiCu/MgO	S-4. MCU CoMn/MgO	S-5. MCU MnCu/MgO	S-4. MSG CoMn/MgO
1	13,24	8,05	13,24	48,99	13,24	39,14
2	24,15	13,40	19,26	53,61	32,53	46,01
3	26,96	25,26	24,42	44,94	31,07	40,99
4	31,79	44,25	26,14	41,73	25,74	33,49
5	30,38	30,38	8,05	30,38	48,99	50,19

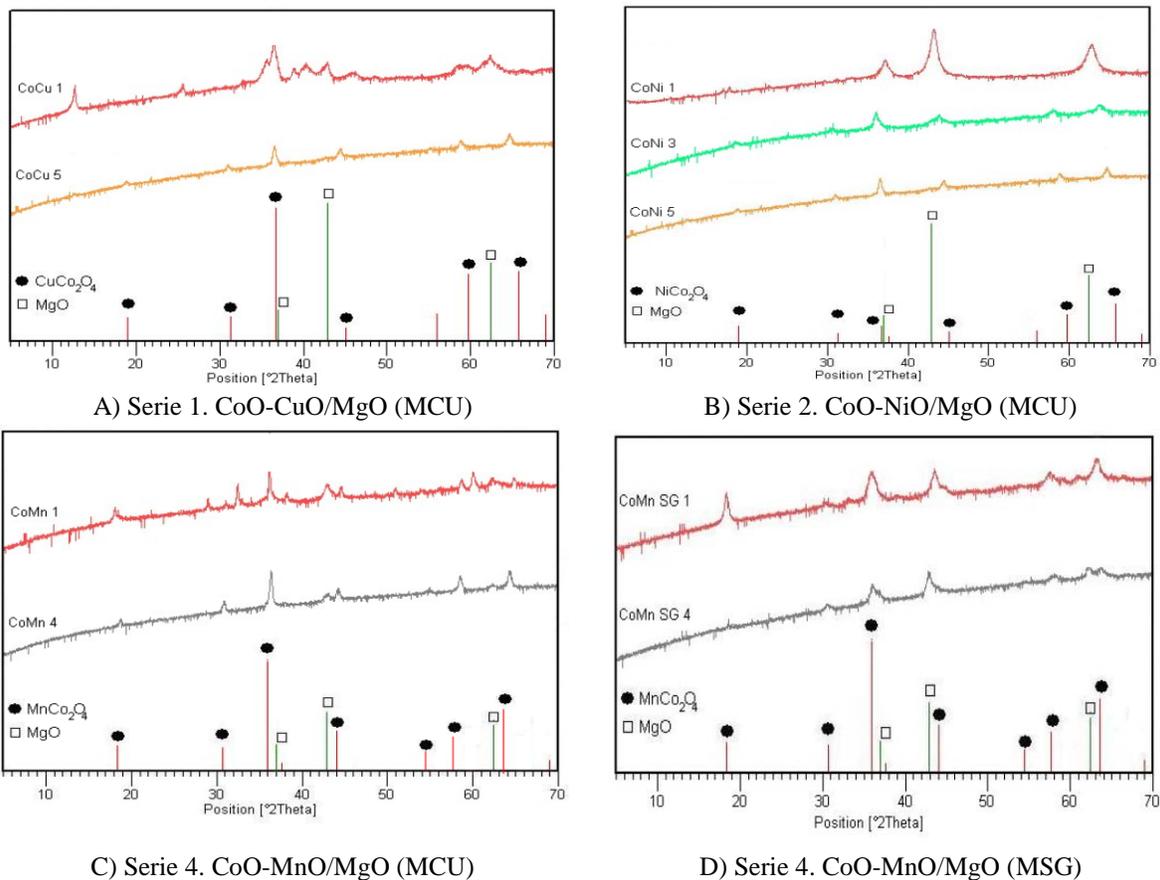


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de los óxidos mixtos.

Este óxido constituye una espinela normal que contiene iones Co^{2+} en intersticios tetraédricos y los iones Co^{3+} , diamagnéticos, en intersticios octaédricos¹². La segunda fase observada corresponde al soporte MgO (\square).

La figura 2.b muestra los difractogramas para los sólidos de la serie 2 CoO-NiO/MgO, los cuales presentan dos (2) fases cristalinas, una perteneciente al óxido de níquel y cobalto, NiCo_2O_4 , de estructura cúbica tipo espinela (\bullet). La presencia de la espinela en lugar de la perovskita, se describe detalladamente en la serie anterior (serie 1). La segunda fase observada es referente al soporte MgO (\square).

Los sólidos de la serie 3 NiO-CuO/MgO, los cuales muestran la presencia de dos (2) fases cristalinas, una perteneciente al óxido de níquel y cobre, CuNi_2O_3 , de estructura ortorrómbica tipo perovskita, y una segunda fase relacionada al soporte.

En la figura 2.c se muestran los patrones de difracción de los sólidos de la serie 4 CoO-MnO/MgO, los cuales muestran dos (2) fases cristalinas, una del óxido de manganeso y cobalto, MnCo_2O_4 , de estructura cúbica tipo espinela (\bullet) y la segunda fase es la presencia del soporte de magnesita, MgO (\square). La presencia de una fase de estructura espinela, en lugar de una estructura perovskita, se describe detalladamente en las series 1 y 2 (CoCu/MgO y CoNi/MgO), debido a la temperatura de calcinación.

Tabla 4. Tamaño de partícula (nm) para las distintas series preparados por el método MCU.

Sólido	S-1. Co-Cu/MgO	S-2. Co-Ni/MgO	S-3. Ni-Cu/MgO	S-4. Co-Mn/MgO	S-5. Mn-Cu/MgO
1	17,38	4,99	17,38	13,22	17,38
2	8,38	6,14	30,63	13,61	8,91
3	15,49	2,94	26,53	3,342	7,90
4	13,25	5,99	12,20	5,94	26,02
5	24,29	24,29	4,99	5,49	13,22

En las tablas 3 y 4 se muestran los diámetros de partículas para los sólidos sintetizados, calculados a través de la ecuación de Sherrer¹⁴. Se observa un menor diámetro de partícula para los catalizadores de la serie 2 CoNi/MgO. El tamaño nanométrico observado en las partículas estudiadas, posiblemente se deba a las elevadas temperaturas desarrolladas durante la combustión de la urea, que junto con una evolución de grandes volúmenes de gases contribuyen a la formación de las nanopartículas, mejorando la dispersión de éstas en el soporte, disminuyendo la sinterización y la aparición de aglomerados¹⁵.

Reducción temperatura programada, TPR-H₂.

Método MCU.

Los sólidos de la serie 5 MnO-CuO/MgO, con presencia de dos (2) fases cristalinas, la primera perteneciente al óxido mixto de cobre y manganeso, $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, de estructura cúbica tipo espinela. La otra fase presente en el catalizador es debido al soporte. La presencia de una fase de estructura espinela, en lugar de una perovskita, puede deberse a que al prepararse el óxido de manganeso (II) MnO y calcinar a temperaturas superiores a los 500 °C en atmósfera de oxígeno se obtiene el óxido Mn_2O_3 ¹³.

Método MSG. En la figura 2.d se muestran los patrones de difracción de los sólidos de la serie 4 CoO-MnO/MgO, los cuales muestran dos (2) fases cristalinas, una del óxido de manganeso y cobalto, MnCo_2O_4 , de estructura cúbica tipo espinela (\bullet) y la segunda fase es la presencia del soporte de magnesita, MgO (\square).

Tabla 3. Tamaño de partícula (nm) para la serie 4 preparada por el método MSG.

Sólido	S-4. Co-Mn/MgO
1	6,02
2	11,74
3	4,42
4	6,45
5	3,56

Serie 1, CoO-CuO/MgO. En la figura 3 se observa que a medida que disminuye la cantidad de cobre, va apareciendo el pico de cobalto que estaba solapado, junto con un hombro que se asigna a un Co con diferente estado de oxidación.

El TPR-H₂ no permite diferenciar entre las especies de óxido de cobalto (tabla 5) que pudiesen estar presentes en el sólido luego de la calcinación a 500 °C; ambas especies, CoO y Co_3O_4 , muestran picos de reducción en la misma región (cercano a los 350 °C) y con intensidades similares.

Tabla 5. Picos de reducción de la serie 1.

Pico	Reducción	Temp. °C	Ref.
1	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$	200 – 300	16
2	$\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	250 – 350	17

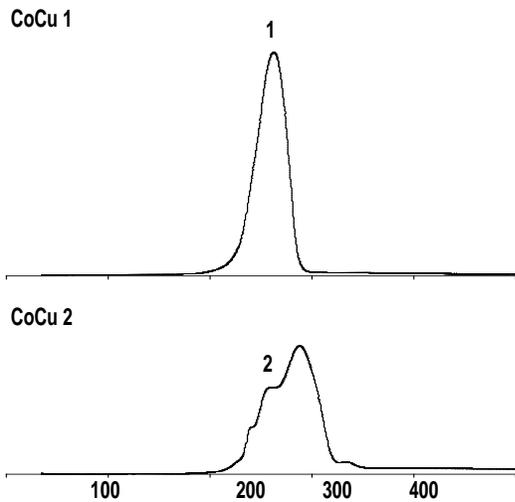


Figura 3. Perfiles de reducción de la serie 1, calcinados a 500 °C; Método MCU.

El soporte presenta una reducción a temperaturas por encima de los 1000 °C y, no es observada en este caso.

Serie 2, CoO-NiO/MgO. La figura 4 muestra que a medida que aumenta la cantidad de níquel en el catalizador, disminuye la temperatura de reducción del cobalto, donde la interacción con el níquel parece facilitar su reducción¹⁷.

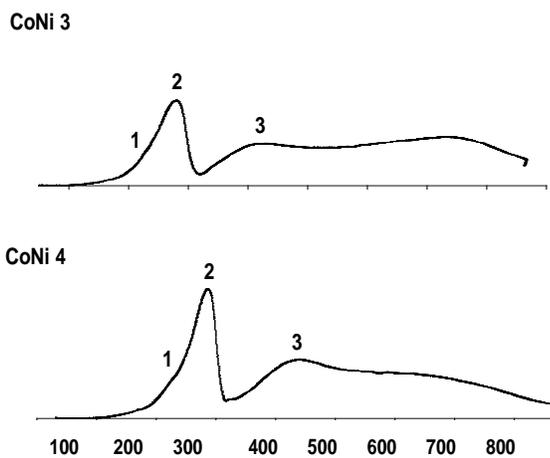


Figura 4. Perfiles de reducción de la serie 2, calcinados a 500 °C. Método MCU.

Tabla 6. Picos de reducción de la serie 2.

Pico	Reducción	Temp. °C	Ref.
1	Ni ²⁺ → Ni ⁰	200 – 300	17
2	Co ³⁺ → Co ²⁺	250 – 350	16
3	NiO - MgO	400 - 600	18

Una banda ancha cercana a los 500 °C está relacionado con la reducción de compuestos de Ni²⁺ estables (ver tabla 6), formados durante la calcinación (NiO-MgO) o la reducción de pequeñas partículas de Ni presentes en las muestras¹⁸.

En la tabla 7 se muestra los picos de reducción de las restantes series preparadas por los métodos MCU y MSG. La serie 4 muestra que a medida que aumenta la cantidad de Mn, va apareciendo el pico de cobalto a zonas con temperaturas más elevadas, donde la interacción con el manganeso dificulta su reducción. El tercer pico cercano a los 450 °C debido a la reducción de Mn²⁺ a Mn⁰, tiende a superponerse con el pico de cobalto presente en el catalizador^{16,19}.

Tabla 7. Picos de reducción de las series 3, 4 y 5 MCU y serie 4 MSG.

Serie 3, NiO-CuO/MgO			
Pico	Reducción	Temp. °C	Ref.
1	Cu ²⁺ → Cu ⁰	200 – 300	16
2	Ni ²⁺ → Ni ⁰	200 – 300	18
Serie 4, CoO-MnO/MgO			
Pico	Reducción	Temp. °C	Ref.
1	Co ³⁺ → Co ²⁺	250 – 350	17
2	Mn ³⁺ → Mn ²⁺	300 – 400	16
3	Mn ²⁺ → Mn ⁰	~ 450	16,19
Serie 5, MnO-CuO/MgO			
Pico	Reducción	Temp. °C	Ref.
1	Cu ²⁺ → Cu ⁰	200 – 300	15
2	Mn ³⁺ → Mn ²⁺	300 – 400	15
3	Mn ²⁺ → Mn ⁰	~ 470	15,18
Serie 4, CoO-MnO/MgO. MSG			
Pico	Reducción	Temp. °C	Ref.
1	Co ³⁺ → Co ²⁺	250 – 350	17
2	Mn ³⁺ → Mn ²⁺	300 – 400	16
3	Mn ²⁺ → Mn ⁰	~ 450	16,19

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes SEM (figura 5) de las series sintetizadas, dispersas en butanol, muestran la presencia de agregados esponjosos y porosos, además de la presencia de pequeñas partículas que favorecen la formación de estos agregados.

Esto se debe a la rápida y muy energética formación de gases durante el proceso de combustión²⁰.

Se observa una mejor dispersión de las partículas preparadas por el método MSG, en comparación con las preparadas por el método MCU.

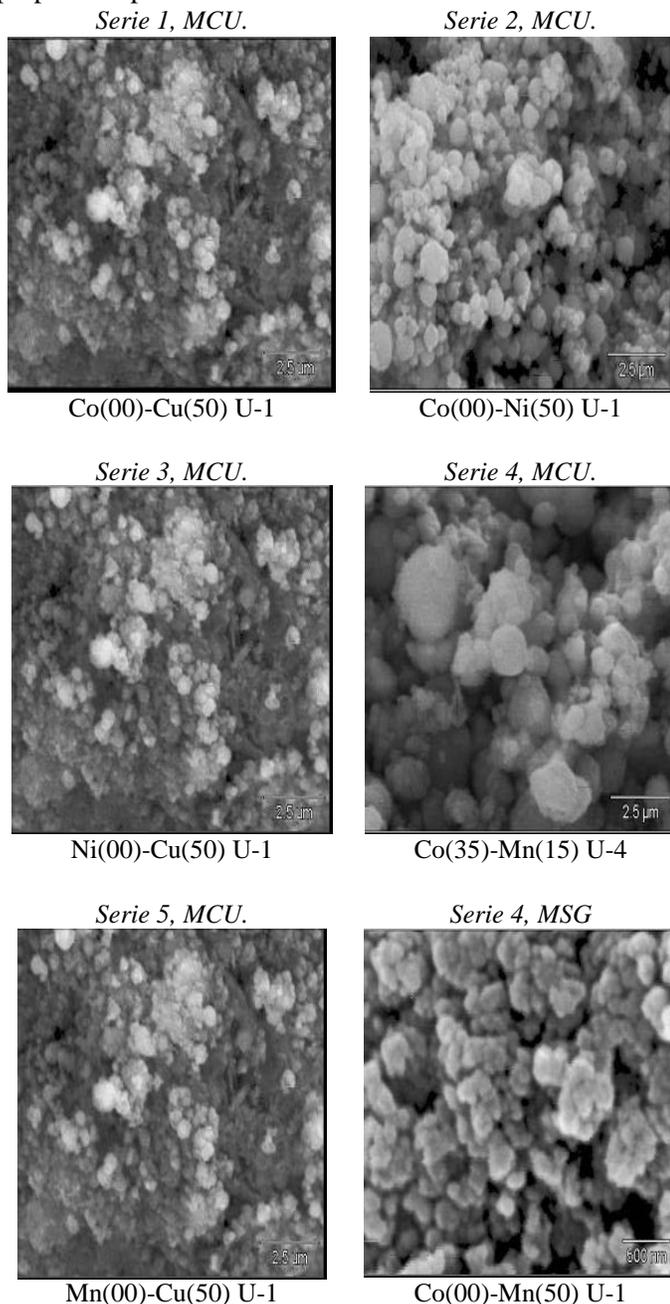


Figura 5. Micrografías MEB, MCU y MSG.

Conclusiones.

Se sintetizaron nanopartículas del tipo óxidos mixtos de metales de transición (Co, Ni, Cu y Mn) sobre MgO, con relaciones estequiométricas muy cercanas a las esperadas confirmada por EDX, a través de dos (2) métodos de preparación: MCU y MSG. El análisis textural demostró

que las nanopartículas preparadas por el método MCU presentaron valores más altos de área superficial que las preparadas por el método MSG.

Los sólidos de una misma serie (CoMn/MgO) preparados por ambos métodos presentan las mismas fases cristalinas, correspondiente con una estructura de espínela. La DRX demuestra que el Co y el Mn provocan un cambio en la estructura del catalizador, dirigiéndolo hacia una estructura tipo espínela en lugar de la perovskita deseada, debido a la temperatura de calcinación. El tamaño de las partículas para las series se encuentra en el orden de los nanómetros, entre 3–31 nm.

Los perfiles de reducción de los sólidos preparados muestran que están formados por varias fases metálicas reducibles debido a la presencia de los diferentes metales, quienes orientan el tipo de estructura presente, debido a su estado de oxidación.

En las imágenes SEM, aunque no nos permite determinar el tamaño nanométrico de las partículas, se observa la formación de agregados, característico de partículas muy pequeñas que pueden estar en el orden de los nanómetros (≤ 100 nm), como se determinó con la ecuación de Sherrer.

Referencias

1. A Civera, M Pavese, G Saracco, V Specchia. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. **Catalysis Today**, **83**, 199-211 (2003).
2. C Lugo. Preparación, caracterización y comportamiento catalítico de sólidos tipo perovskita, $\text{Ni}^{x+}\text{MgO}/\text{La}_2\text{O}_3$ en la remoción catalítica selectiva de NO_x . ULA, Facultad de Ciencias, Tesis de Pre-Grado, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Mérida, Venezuela, Págs. 25–28 (2004).
3. J Huheey, E Keiter, R Keiter. El estado sólido. Química Inorgánica, principios de estructura y reactividad. Cuarta edición, Harla México. Págs. 267–303, (1997).
4. A Roucoux, J Schulz, H Patin. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts. **Chemical Reviews**, **102**, 3757-3778 (2002).
5. JA Maza. Aproximación al mundo sorprendente de los nanomateriales. Asociación Argentina de Materiales **Revista SAM**, **1(2)**, 18–33-(2004).
6. T Teranishi and M Miyake. Size Control of Palladium Nanoparticles and Their Crystal Structures. **Chemistry of Materials**, **10(2)**, 594–600 (1998).
7. W Yu, M Liu, H Liu, J Zheng. Preparation of Polymer-Stabilized Noble Metal Colloids. **J. Colloid and Interface Science**, **210**, 218–221 (1999).
8. L Chen, X Sun, Y Liu, Y Li. Preparation and characterization of porous MgO and NiO/MgO nanocomposites. **Applied Catalysis**, **A265**, 123-128 (2004).

9. S González-Cortés, T Xiao, T Lin, L Green. Influence of double promotion on HDS catalysts prepared by urea-matrix combustion synthesis. **Applied Catalysis**, **A302**, 264-273 (2006).
10. J Hernández. Efecto de la Selectividad de Forma en la Transformación de los Cresoles. ULA, Facultad de Ciencias, Postgrado en Química Aplicada, Tesis. Laboratorio de Cinética y Catálisis, Mérida, Venezuela. Págs. 40-46, (2001).
11. J Rostrup-Nielsen and J Hansen. CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals. **Journal of Catalysis**, **144** (1), pp. 38-49 (1993).
12. M Bradford, M Vannice. The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄. **Catalysis Today**, **50**(1), 87-96 (1999).
13. Z Zhang, X Verykios. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts. **Catalysis Today**, **21**, 589-595 (1994).
14. D Trevor, D Cox and A Kaldor. Methane activation on unsupported platinum clusters. **J. Am. Chem. Soc.**, **112**, 3742-3749 (1990).
15. A Purwanto, W Wang, T Ogi, W Lenggoro, E Tanabe, K Okuyama. High luminance YAG:Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous precursor by flame process. **J. Alloys and Compounds**, **463**, 350-357 (2008).
16. F Solymosi, G Kutsan and A Erdohelyi A. Catalytic reaction of CH₄ with CO₂ over alumina-supported Pt metals. **Catalysis Letter**, **11**, 149-156 (1991).
17. M Mark and W Maier. CO₂ Reforming of Methane on Supported Rh and Ir Catalysts. **J. Catalysis**, **164**(1), 122-130 (1996).
18. T Horiuchi, K Sakuma, T Fukui, Y Kubo, T Osaki and T Mori. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis**, **A144**, 111-120 (1996).
19. T Osaki, T Horiuchi, K Suzuki and T Mori. Catalyst performance of MoS₂ and WS₂ for the CO₂-reforming of CH₄ Suppression of carbon deposition. **Applied Catalysis**, **A155** (2), 229-238 (1997).
20. M Bradford and M Vannice. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics. **Applied Catalysis**, **A142**, 97-122 (1996)