

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$

I. A. Carbajal Ramos⁽¹⁻²⁾, J. Andrade Gamboa⁽³⁾, F. C. Gennari⁽¹⁻²⁻³⁾

(1) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET, ARGENTINA

(2) Instituto Balseiro, U.N. Cuyo, ARGENTINA

(3) Centro Atómico Bariloche (CNEA), R8402AGP, S. C. de Bariloche, ARGENTINA

E-mail: carbajal@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

En el presente trabajo se preparan soluciones sólidas de $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ por procesamiento mecanoquímico. Se explora la producción de la solución sólida a partir de $CeCl_3$ y $ZrCl_4$ como precursores, en presencia de NaOH. El NaCl formado dentro de la muestra se elimina por lavado luego de que la misma ha sido calcinada, lo que permite obtener un material con mayor área específica y defectos que aquel correspondiente al método de molienda mecánica tradicional.

Se estudia la evolución de la textura, de la microestructura y de la estructura de los materiales obtenidos en función del tiempo de molienda y del tratamiento térmico. La solución sólida sintetizada muestra buena estabilidad térmica luego del tratamiento por 24 h a 600 °C. Además, se analiza el efecto del agregado ex-situ de NaCl durante la síntesis sobre el área específica del material y la composición de la solución sólida resultante. Se encontró que la adición de NaCl no afecta positivamente la formación de la solución sólida, posiblemente porque impide la interacción entre los reactivos durante el procesamiento. Por otro lado, la solución sólida formada no muestra una mayor área específica en comparación con aquella donde el NaCl fue formado in situ.

Tópico 4: Materiales Cerámicos

Palabras claves: ceria, procesamiento mecanoquímico, solución sólida.

1. INTRODUCCIÓN

Las soluciones sólidas basadas en CeO_2 ($Ce_xZr_{1-x}O_2$) poseen aplicaciones en diversas reacciones catalíticas, incluyendo la conversión de contaminantes emitidos por motores a gasolina, la oxidación preferencial de monóxido de carbono para la purificación de hidrógeno y la producción de hidrógeno. En todas estas aplicaciones, el óxido de cerio actúa como promotor, presentando importantes ventajas: estabiliza la dispersión del metal sobre el soporte; mejora la oxidación/reducción del metal noble y aumenta la capacidad de almacenar oxígeno y liberarlo dependiendo de la atmósfera (Ce^{3+}/Ce^{4+}) [1]. La presencia de ZrO_2 en las soluciones sólidas favorece la movilidad de oxígeno no sólo en la superficie sino también en el volumen, con la consecuente mejora de las propiedades redox y de la estabilidad térmica.

Son numerosos los métodos de síntesis empleados para la producción de soluciones sólidas $Ce_xZr_{1-x}O_2$, entre ellos coprecipitación, spray pirólisis, método cerámico (altas temperaturas), molienda mecánica, sol-gel, microemulsión, emulsión, etc [2]. Sin embargo, ninguno de estos métodos permite fácilmente producir soluciones sólidas homogéneas en composición, y en general se obtienen mezclas de soluciones sólidas. El método de síntesis empleado es crucial, ya que las características microestructurales, texturales y de composición son dependientes de dicho método y afectarán las propiedades del material para la aplicación específica seleccionada.

Soluciones sólidas basadas en ceria han sido producidas por medio de la molienda mecánica en un molino de alta energía a partir de los óxidos puros [3]. Se han informado también como alternativa el procesamiento mecanoquímico para obtener tanto el ZrO_2 [4] como el CeO_2 [5] a partir de sus respectivos cloruros en presencia de una base fuerte. Sin embargo, no hay antecedentes del empleo de un molino de baja energía o del procesamiento mecanoquímico para la producción de soluciones sólidas ricas en CeO_2 . En el presente trabajo se emplea la molienda para la producción de $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, debido a varias ventajas: simplicidad y efectividad para preparar dicha solución, bajo costo, facilidad de traslado a la industria y empleo de temperatura ambiente. Los objetivos buscados fueron formar la solución sólida, obtener alta área, minimizar la contaminación por el material de la cámara y emplear cortos tiempos de molienda.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La solución sólida $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ (CZQ) fue preparada por molienda mecanoquímica en un molino de bolas de alta energía. Los materiales de partida fueron $CeCl_3$ (pureza 99,99%, Sigma Aldrich) y marca), $ZrCl_4$ (pureza 99,9%, Merck) y $NaOH$ (pureza 98%, Biopack). Los reactivos se pesaron en caja de guantes para obtener una composición nominal atómica Zr:Ce igual a 0.2:0.8. La cámara de molienda y las bolas fueron de acero inoxidable. El molino utilizado es del tipo planetario, modelo Fritsch P6. La relación masa de bolas a masa de muestra fue de 80:1 y la velocidad de rotación 200 rpm. Los reactivos fueron directamente agregados junto con las bolas a la cámara en atmósfera de aire. Los tiempos de molienda fueron 5, 10, 15 y 20 horas.

Luego de la molienda, las muestras fueron calcinadas en crisol de cuarzo a 600 °C por 5 horas (las respectivas muestras se denominarán CZQ5, CZQ10, CZQ15, CZQ20). Para ver el efecto del tiempo de calcinado, la muestra CZQ20 se la calcinó a 600 °C por 24 horas (CZQ20b). Posteriormente, para remover el $NaCl$ formado en la reacción, las muestras fueron lavadas con agua destilada y secadas en mufla a 120 °C durante toda la noche.

Adicionalmente se efectuaron moliendas empleando $NaCl$ como diluyente, obteniendo tres productos de molienda: CZQsal1 (agregado de dos veces en peso de $NaCl$ respecto del producido en la reacción y molienda de 20 horas), CZQsal2 (agregado de dos veces en peso de $NaCl$ respecto del producido en la reacción y molienda de 35 horas) y CZQsal3 (molienda de 20 horas, agregado de cuatro veces en peso de $NaCl$ respecto del producido en la reacción y molienda adicional de 3 horas). Luego de la molienda, las muestras fueron calcinadas en crisol de cuarzo a 600 °C por 5 horas, lavadas con agua destilada y secadas en mufla a 120 °C durante toda la noche.

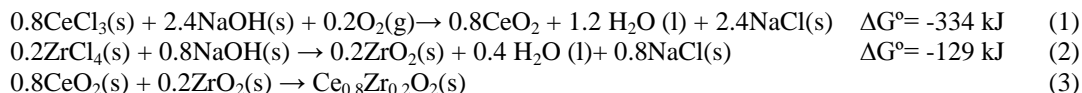
La totalidad de las muestras molidas fueron caracterizadas por XRD (Philips PW 1710/01 Instruments), utilizando radiación $K\alpha$ de Cu y monocromador de grafito. Los difractogramas se tomaron con un paso de 0.025 ° y tiempo de conteo de 1 segundo. Los parámetros de celda fueron calculados usando el programa CELREF [6].

Las mediciones de fisorción fueron realizadas utilizando el analizador ASAP 2020 (Micromeritics). Las isotermas de N_2 fueron colectadas a -196°C sobre 0.2 g de muestra, después de un desgasado a 350°C durante toda la noche. El área superficial y la distribución de poros fueron obtenidas aplicando los métodos BET y BJH respectivamente.

La microestructura fue estudiada mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM 515 Philips Electron Microscope) y la composición química de las diferentes muestras fue determinada usando EDS (espectroscopía dispersiva en energía de rayos X). Las muestras fueron colocadas en una cinta de carbono y metalizadas con oro mediante “sputtering”.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó el procesamiento mecanoquímico de la mezcla $0.8CeCl_3 + 0.2ZrCl_4 + 3.2NaOH$ en atmósfera de aire, con el objetivo de obtener la solución sólida $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$. Las reacciones que conducirían a la formación de la solución sólida son las siguientes:



Dado que $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ es estable a temperatura ambiente, se espera que el ΔG° del proceso total sea negativo, y que la solución sólida pueda formarse durante la molienda.

En la Figura 1 se presentan los patrones de difracción obtenidos para las muestras molidas diferentes horas (CZQ5, CZQ10, CZQ15, CZQ20), y a la derecha se muestra una ampliación de la zona de bajo ángulo. A partir de dicha figura se puede apreciar que en todos los casos se obtiene una fase cúbica isomorfa con la del CeO_2 (tipo fluorita, grupo espacial $Fm\bar{3}m$). El detalle de la derecha muestra el corrimiento de picos hacia ángulos mayores conforme aumenta el tiempo de molienda, indicando una disminución progresiva del parámetro de celda a . Esto se debe a la sucesiva incorporación de Zr^{+4} en la estructura cúbica de la CeO_2 , lo cual confirma la formación de la solución sólida. En las muestras no se observa (dentro del límite de detección de la técnica de rayos X) la presencia de las fases monoclinica ni tetragonal.

A partir de los difractogramas de la Figura 1 se calculó el parámetro de celda de la estructura cúbica y los valores se consignan en la Tabla 1.

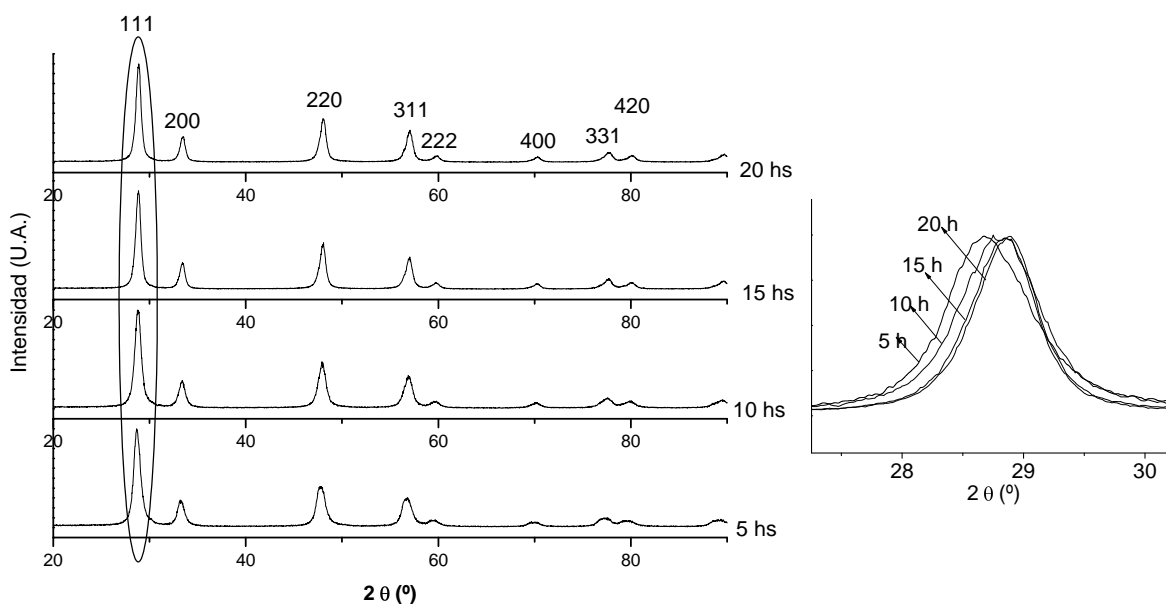


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X para las muestras CZQ5, CZQ10, CZQ15, CZQ20. Detalle de una zona a bajo ángulo.

Esta información permite determinar el valor de x para la solución sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ en función del tiempo de molienda con la ecuación $a_x = a_0 - 0.027x$ (obtenida a partir de la base de datos PDF), donde a_0 es el parámetro de celda de CeO_2 y a_x el de la correspondiente solución sólida. Los valores de x se grafican en función del tiempo de molienda en la Figura 2. Se observa que la composición de la solución sólida alcanza el valor nominal ($x=0.2$) a las 15 horas de molienda. Por lo tanto, la solución sólida se forma luego de 15 h de procesamiento mecanoquímico. Tiempos adicionales de molienda no modifican la cantidad de Zr incorporado en la estructura cúbica del CeO_2 . Estos resultados son consistentes con la formación de la solución sólida cúbica como resultado del procesamiento mecanoquímico seguida del tratamiento térmico a 600°C por 5 h..

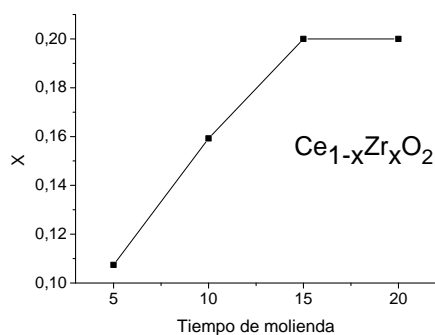


Figura 2 Variación de la sustitución de Ce por Zr (“x”) como función del tiempo de molinda.

Las características texturales de la solución sólida obtenida luego de 20 h de molinda fue estudiada mediante la medición de isotermas de de adsorción de nitrógeno. Para determinar la influencia de tratamientos prolongados, en las Figuras 3 a y b se comparan las isotermas de adsorción de nitrógeno de dos muestras típicas, la muestra CZQac20 y CZQac20b calcinadas a 600°C por 5 h y 24 h, respectivamente. Las isotermas de estas muestras pueden ser identificadas como del Tipo IV. La presencia de histéresis indica la formación de mesoporos y la forma del “loop” sugiere que la geometría y el tamaño de los poros no es muy bien definido, con distribución multimodal.

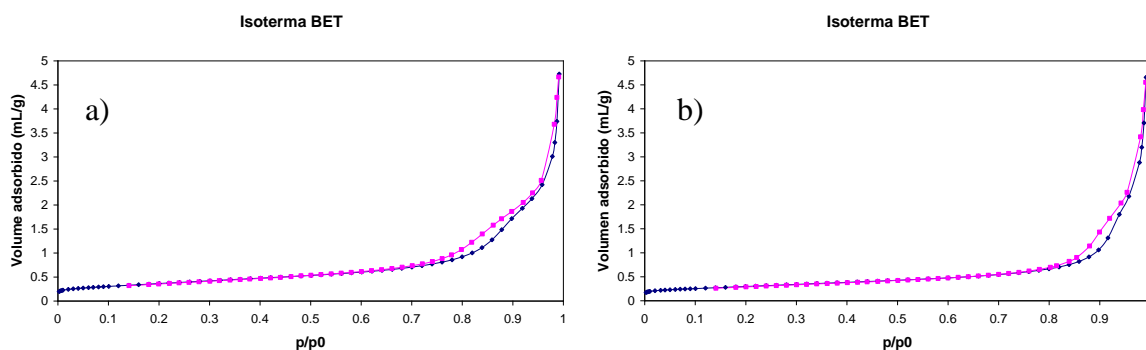


Figura 3. Isotermas de adsorción a) Muestra CZQ20, b) Muestra CZQ20b.

En la Figura 4 a y b se presenta la distribución de tamaño de poros para estas muestras. Se verifica la observación anterior, es decir hay una distribución bimodal de poros. Además, dichas distribuciones de poros son amplias (90 a 1000 Å) y similares entre sí, presentando dos máximos bien definidos a 549 Å y a 120 Å.

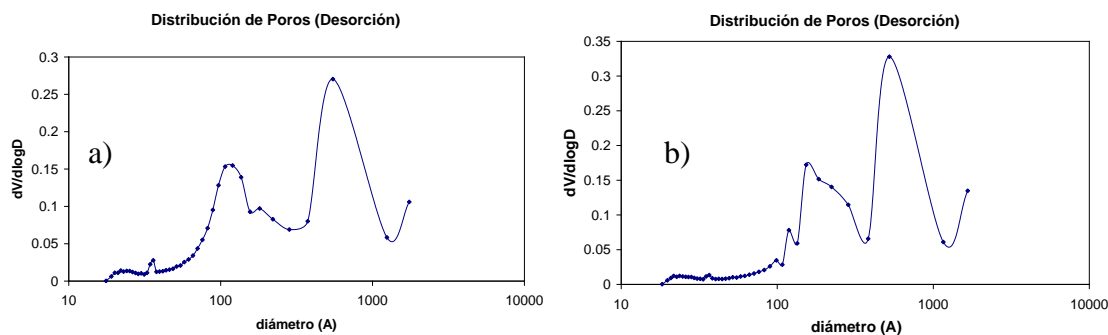


Figura 4. Distribución de tamaño de poros a) Muestra CZQ20, b) Muestra CZQ20b.

Los resultados de la caracterización textural como así también estructural y de composición química de todas las muestras preparadas en el presente trabajo se resumen en la Tabla 1. En el caso de tratamiento térmico prolongado a 600°C puede observarse que no introduce modificaciones relevantes en el área BET obtenida (se mantiene entre 28 m²/g y 23 m²/g) ni en el parámetro de red de la solución sólida.

Tabla 1. Caracterización textural, estructural y de composición química de las diferentes muestras estudiadas.

Muestra	Parámetro de Celda, <i>a</i> (Å)	Área BET (m ² /g)	Volumen de poros total BJH (cm ³ .g ⁻¹)	Diámetro de poro promedio (Å)	EDS (error 5%)		
					Ce (%at.)	Zr (%at.)	Fe (%at.)
CZQ5	5,382	-	-	-	-	-	-
CZQ10	5,368	-	-	-	-	-	-
CZQ15	5,357	24	0.128	185/589	76	22	<2
CZQ20	5,357	28	0.162	120/549	78	20	<2
CZQ20b	5,357	23	0.158	153/524	78	19	<3

Con el propósito de analizar el efecto del agregado de sal sobre las características del material, se realizaron tres corridas con diferentes contenidos de NaCl. Dado que esta sal está presente durante el procesamiento mecanoquímico, puede tener dos efectos diferentes sobre el producto final: por un lado podría aumentar el área específica dado que la solución se formaría entre partículas de NaCl (como el formado *in situ* debido a la reacción); por otro, podría impedir el contacto íntimo de los reactivos ya que actuaría como una fase inerte. Los resultados se presentan en la Tabla 2 a la que también se ha agregado los correspondientes valores calculados para x. Como se puede apreciar, la solución sólida no llegó al valor nominal de 20% de Zr a las 20 h de molienda. Este resultado evidencia que al existir otra fase que actúa como inerte, disminuye la probabilidad con la que se encuentran los cloruros de Ce y Zr con el NaOH, siendo necesario tiempos adicionales de molienda para completar la formación.

Con el objeto de conocer si la solución sólida se forma durante el procesamiento mecanoquímico o durante el tratamiento térmico, se realizó un difractograma de rayos X luego de la molienda, sin lavar el producto resultante. El valor de x obtenido es de 0,19. Esto evidencia que la formación de la solución sólida ocurrió durante la molienda, lo cual puede asociarse a la liberación de calor de las reacciones (1) y (2), acelerando su proceso de formación. Este efecto ha sido informado para la formación del CeO₂ a partir de CeCl₃-NaOH. [5]

Tabla 2. Parámetro de red de las muestras molidas y calcinadas con diferentes cantidades de NaCl

Muestra	Parámetro de Celda, <i>a</i> (Å)	x	Área BET (m ² /g)	Volumen de poros total BJH (cm ³ .g ⁻¹)	Diámetro de poro promedio (Å)	EDS (error 5 % atómico)		
						Ce (%at)	Zr (%at)	Fe (%at)
CZQsal1	5.384	0.1	24	0.137	187/568	72	21	7
CZQsal2	5.368	0.16	23	0.169	137/616	-	-	-
CZQsal3	5.360	0.19	27	0.233	157/554	-	-	-

Por otro lado, los valores de área BET obtenidos a partir de las diferentes isoterms fue aproximadamente del mismo orden (entre 23-28 m²/g) para todas las muestras, evidenciando que el agregado de NaCl *ex situ* no favorece el aumento del área específica de la solución sólida resultante.

Para comprender el resultado obtenido, se realizó una molienda mecánica de la muestra NaCl empleada como diluyente en iguales condiciones energéticas que las aplicadas en las corridas previas y se determinó el área específica de la muestra. El valor obtenido es del orden de $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor es muy bajo y nos sugiere que la microestructura del diluyente empleado no fue adecuada para favorecer la formación de una solución sólida mesoporosa de alta área específica. Estamos realizando dos nuevos experimentos con el agregado de otro diluyente de alta área específica, para verificar este razonamiento y producir alta porosidad en la solución sólida final.

Sin embargo es importante destacar que los valores de área específica obtenidos por medio del procesamiento mecanoquímico son altos (Tabla 1), si se considera que ésta es una técnica de síntesis sólido-sólido. Por otro lado, estos valores son mayores en un factor cuatro cuando se los compara con el correspondiente a la molienda de una mezcla $0.8\text{CeO}_2(\text{s})-0.2\text{ZrO}_2(\text{s})$ molida 200 h en un molino de baja energía, con cámara y bolas de acero inoxidable [7].

Se realizó el análisis microestructural de la solución sólida obtenida luego del procesamiento mecanoquímico por 20 h. En la figura 5 se presentan fotografías a dos magnificaciones distintas para las muestras CZQac20 y CZQac20b tratada térmicamente a 600°C por 5 h y 600 h. A partir de la Figuras 5 a y c, se observa que el tamaño de los aglomerados tiene una distribución amplia, con un promedio de $160 \mu\text{m}$, un máximo de $270 \mu\text{m}$ y un mínimo de $35 \mu\text{m}$. La forma de los aglomerados es variable, con bordes irregulares y caras planas de superficie rugosa. En las imágenes de mayor magnificación (Figuras 5 b y d) se presenta un detalle de un aglomerado de gran tamaño, donde se observa que la superficie es espumosa, con partículas adheridas de menor tamaño. Tal como se ha mencionado, no se aprecian efectos del aumento del tiempo de calcinado sobre la morfología (Figura 5) y la microestructura (tabla 1) de solución sólida resultante.

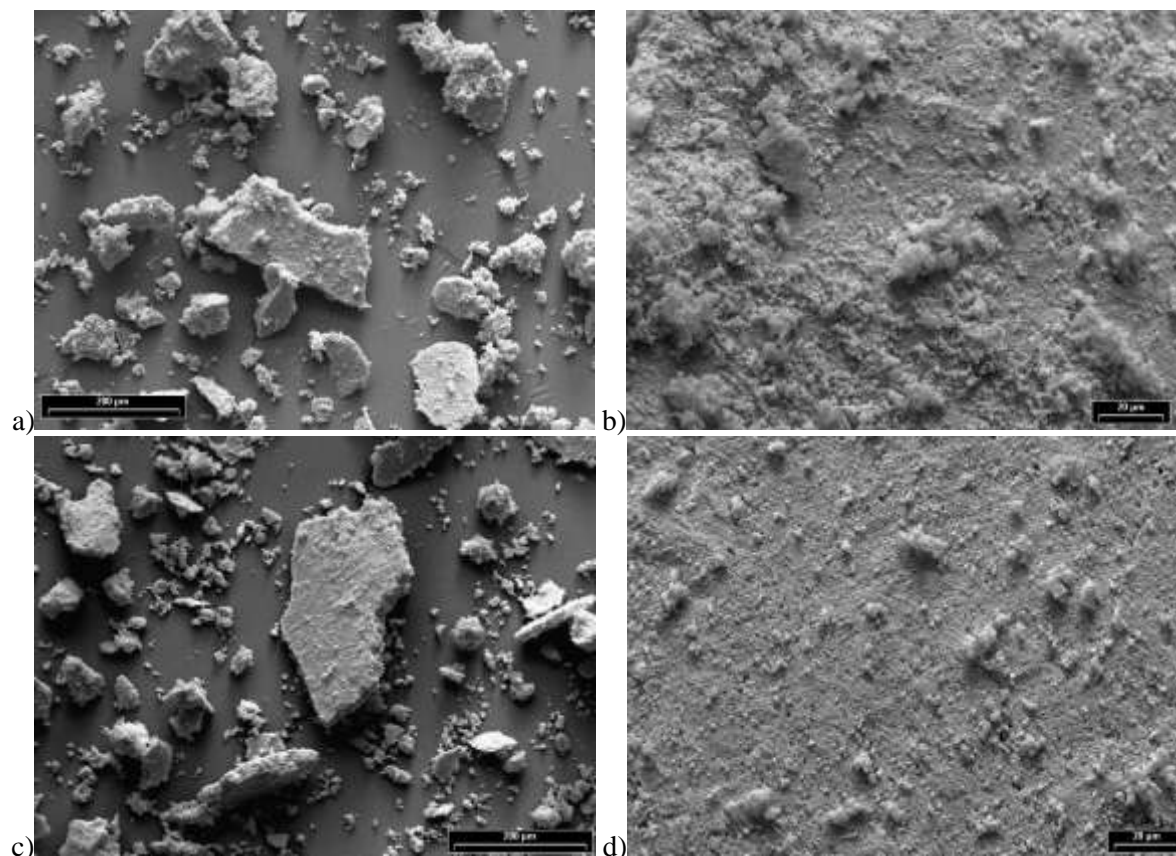


Figura 5 Imágenes SEM a) y b) Muestra CZQac20, c) y d) Muestra CZQac20b

Dado que la molienda mecánica se realizó empleando una cámara de acero inoxidable, es de interés determinar si el procesamiento introdujo contaminación en el material. La composición química de los materiales fue analizada por Espectroscopia Dispersiva en Energía de rayos X en el Microscopio Electrónico de Barrido y los valores obtenidos se presentan en la Tabla 1. Dichos valores fueron determinados a partir del análisis en áreas de $100 \times 100 \mu\text{m}$, dando una relación atómica promedio $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ce})$ de 0.21, en concordancia con la composición nominal. Las muestras presentaron una contaminación con hierro menor al 2% atómico para 20 horas de molienda, lo cual es significativamente menor que la contaminación observada para una mezcla $0.8\text{CeO}_2(\text{s})-0.2\text{ZrO}_2(\text{s})$ molida 200 h en un molino de baja energía con cámara y bolas de acero inoxidable [7]. En este último caso el contenido de hierro detectado es del 21% atómico. Se planea la realización del procesamiento mecanoquímico presentado aquí, empleando una cámara de fabricación propia de teflón con el propósito de minimizar la contaminación.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se logró sintetizar en forma exitosa la solución sólida $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ a partir de la mezcla de los cloruros, en presencia de NaOH. Las condiciones de síntesis son moderadas y de fácil implementación a mayor escala: el tiempo de molienda fue de 20 h y el tratamiento térmico fue realizado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Considerando que la reacción de síntesis involucra un proceso sólido-sólido, el material resultante presenta mesoporidad, con un área específica alta de $28 \text{ m}^2/\text{g}$. La contaminación con el material de la cámara de molienda y de las bolas es baja, del orden de 2% atómico.

La realización de tratamientos térmicos prolongados a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, no introduce modificaciones texturales y microestructurales en el material. Por lo tanto la solución sólida sintetizada presenta buena estabilidad térmica. Por otro lado, el agregado extra de NaCl no produjo un aumento del área específica como era esperado. Probablemente esto se debe a la naturaleza no porosa del NaCl empleado. Se propone el empleo de otro diluyente con mayor área superficial y de fácil eliminación después del calcinado, para aumentar el área específica resultante. Actualmente, se encuentran en desarrollo dos corridas para verificar esta hipótesis.

REFERENCIAS

1. J. Kašpar, M. Graziani, y P. Fornasiero, "Ceria-containing three way catalysts", Handbook on the physics and chemistry of rare earths: the role of rare earths in catalysis, K.A.Jr. Gschneidner and L. Eyring Eds. Elsevier B.V., Amsterdam, vol. 29 (2000) 159-267.
2. A. Trovarelli, "Catalysis by Ceria and related materials", Catalytic Science Series, G. J. Hutchings Ed., Imperial College Press, London, UK, vol. 2 (2002).
3. A. Trovarelli et al., J. of Catalysis 169 (1997) 490-502.
4. A. Dodd y P. McCormick, "Synthesis Of Nanoparticulate Zirconia By Mechanochemical Processing", Scripta Mater., 44, (2001)1725-1729.
5. T. Tsuzuki y P. McCormick, "Synthesis of Ultrafine Ceria Powders by Mechanochemical Processing", J. Am. Ceram. Soc., 84 (2001)1453-58
6. LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, by J.Laugier and B. Bochu, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46.38042 Saint Martin d'Hères, France. WWW: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>.
7. Resultados propios no publicados.