

## Síntesis y caracterización de trióxidos Al-Zr-Ce por el método Sol-Gel

Christian Uzcanga Domínguez<sup>1,\*</sup>, José Gilberto Torres Torres<sup>1</sup>, Ignacio Cuauhtémoc Lopez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>División Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco,  
Carret. Cunduacán-Jalpa km 1, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México

\*uzcanga89@hotmail.com

---

### Resumen

En este artículo se presenta la síntesis por el método sol-gel de los óxidos mixtos Al-Zr-Ce y su caracterización, con técnicas apropiadas para determinar las principales variables físicas y químicas. El contenido se enfoca en el mejoramiento de las propiedades texturales, estructurales y superficiales de óxidos mixtos a diferente composición, con miras a su aplicación como soportes de catalizadores. La DRX muestra que los soportes tienen la presencia de las fases cristalinas de  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $t - \text{ZrO}_2$  sin lograrse cualificar el  $\text{CeO}_2$ . Por UV-Vis/DRS se muestran las bandas de transferencia de dichos óxidos. La adsorción de  $\text{N}_2$  muestra que son materiales mesoporosos con isoterma tipo IV. En el análisis de FTIR, se observan los grupos funcionales presentes en el sólido y las bandas de la vibración de los átomos. Por SEM, se observa que no presentan aglomeraciones en la superficie y buena dispersión.

*Palabras claves:* Síntesis, técnicas de análisis estructural, propiedades superficiales, soportes y mesoporosos.

### Abstract

In this work, the synthesis is reported by the method sun-gel of the mixed oxides Al-Zr-Ce and its characterization, with appropriate techniques to determine the main physical and chemical variables. The present article is focused in the improvement from the textural, structural and superficial properties of mixed oxides to different composition, with an eye toward its application like supports of catalysts. Does the DRX show that the supports sample the presence of the crystalline phases of  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $t - \text{ZrO}_2$  without being possible to qualify the  $\text{CeO}_2$ . For UV-Vis/DRS the bands of transfer of this oxides are shown. The adsorption of  $\text{N}_2$  sample that they are material mesoporosos with isotherm type IV. In the analysis of FTIR, the groups functional present are observed in the solid and the bands of the vibration of the atoms. By SEM, it is observed that they don't present masses in the surface and good dispersion.

*Keywords:* Synthesis, techniques of structural analysis, superficial properties, supports and mesoporosos.

---

Recibido: 25 agosto 2016. Aceptado: 13 noviembre 2016. Publicado: 31 diciembre 2016.

### 1. Introducción

Los óxidos tienen importantes aplicaciones industriales, debido a sus propiedades superficiales y estructurales como: alta área superficial, alta porosidad, entre otras<sup>[1]</sup>. El óxido de aluminio ofrece alta superficie interna que permite controlar la distribución de tamaño de poro y permaneciendo estable a ciertas temperaturas<sup>[2]</sup>, es un material resistente a la corrosión, capaz de remover aniones y cationes<sup>[3]</sup>. El óxido de zirconio incrementa la estabilidad térmica<sup>[4]</sup>, mientras que el óxido de cerio es un aditivo importante para el almacenamiento de oxígeno<sup>[5]</sup>. La combinación de estos óxidos permite obtener un sólido con importantes propiedades para diferentes aplicaciones,



entre ellas como soporte de catalizador <sup>[6]</sup>, se ha venido publicando que la acidez característica de los óxidos mixtos, promueve la obtención de catalizadores altamente activos ya que se considera, que existe relación directa entre la acidez Lewis en la parte superficial de los soportes binarios y el mejoramiento de la dispersión de fases activas <sup>[7]</sup>.

## 2. Metodología

### 2. 1. Síntesis de los soportes

Para la preparación de soportes se realizó con base en lo reportado por Regabulto J. <sup>[8]</sup>, con un porcentaje de: Al<sub>90%</sub>Zr<sub>9%</sub>Ce<sub>1%</sub> y Al<sub>94%</sub>Zr<sub>5%</sub>Ce<sub>1%</sub>. Usando una disolución de los alcóxidos precursores como: trisecbutóxido de aluminio (C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>AlO<sub>3</sub>), butóxido de zirconio Zr(O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y nitrato de cerio hexahidratado Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 6H<sub>2</sub>O vía sol-gel y agua bidestilada (H<sub>2</sub>O) y 1-butanol (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) como solvente e hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) como agente precipitante. El gel obtenido se dejó en añejamiento 24 h manteniendo la temperatura a 70 °C y agitación constante. Posteriormente la agitación se suspendió, y el gel fue retirado y colocado en un rotavapor, después se colocó en una estufa a 120 °C/48 h, posteriormente fue tamizado y pesado, los óxidos mixtos se calcinaron a 550 °C/12 h con velocidad de calentamiento de 2.0 °C / min.

### 2. 2. Caracterización de los catalizadores

Difracción de rayos X (DRX): Se utilizó un Difractómetro X' Bruker Axs modelo D8 Advance el cual utilizó radiación Cu K $\alpha$  ( $\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ ), de 20° a 80° en la escala 2 $\theta$ , en un paso de 0.02° y con un tiempo de paso de 1 segundo.

Espectrofotometría de absorción molecular ultravioleta visible con reflectancia difusa de sólidos (UV/Vis-DRS): Se obtuvieron con un espectrofotómetro Varían Cary 300, provisto con una esfera de integración, útil en el análisis de polvos, se analizó la región de 190-800 nm utilizando BaSO<sub>4</sub> como estándar blanco de reflectancia para la obtención de la línea base.

Areas B. E. T (Fisorción de N<sub>2</sub>): Las muestras fueron desgasificadas a 300 °C durante 12 h y una adsorción física (Praxair 5.0 U.A.P.) de -198 °C, mediante un equipo Micromeritics Modelo TriStar II.

La espectroscopía infrarroja de transmisión (FTIR): Se realizó en un espectrómetro Shimadzu, modelo IRAffinity-1 (Fourier Transform Infrared Spectrophotoner), 120 V~ 50/60 Hz 150 VA. Se usaron pastillas transparentes conteniendo la muestra a analizar y KBr como aglutinante.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): Los análisis de morfología de partículas se efectuaron a través de un microscopio electrónico de barrido, Scanning Electron Microscope, S.E.M., marca JEOL, modelo JSM-6010LA.

## 3. Resultados de la caracterización de soportes

### 3. 1. Difracción de Rayos X (DRX)

Tabla 1. Tamaño promedio del cristal en nm de los soportes calculado con la ecuación de Sherrer.

Soporte o Catalizador	Ángulo de difracción (2 $\theta$ )	Tamaño promedio del cristal (nm)
S1	30°	3.48
S2	30°	5.51

La difracción de rayos X es útil también para medir el tamaño de partícula de una determinada fase, usando la fórmula de Scherrer.

$$\Phi = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

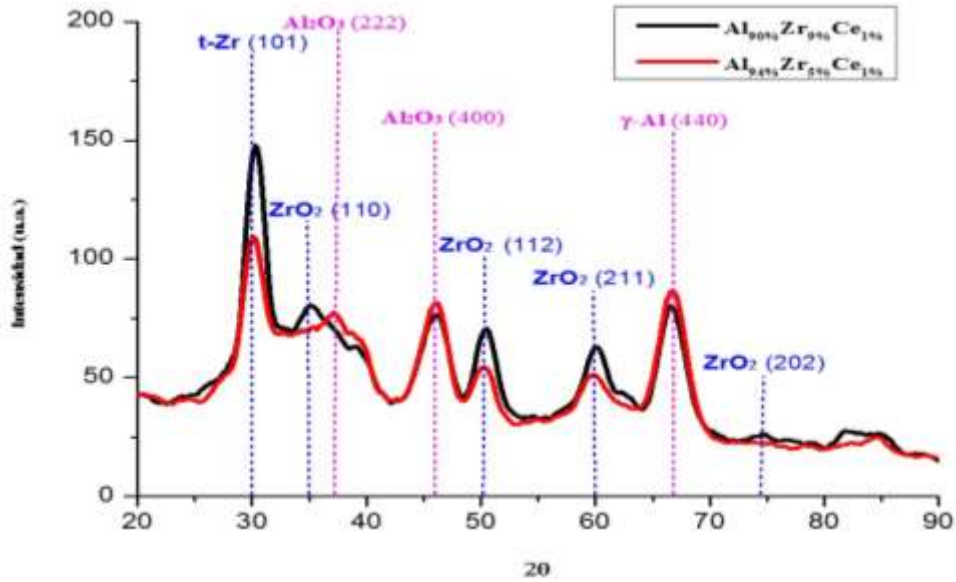


Figura 1. DRX de los soportes  $\text{Al}_{90\%}\text{Zr}_{9\%}\text{Ce}_{1\%}$  y  $\text{Al}_{94\%}\text{Zr}_{5\%}\text{Ce}_{1\%}$

En la figura 1 se observan picos los cuales se asocian al óxido de aluminio con una estructura cubica llamada  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [9]. Podemos observar las señales más intensas en ( $2\theta = 37.93^\circ$ ,  $46.19^\circ$  y  $67.31^\circ$ ) correspondientes a los planos cristalográficos (222) (400) y (440) [10, 11]. Los picos que se observan en ( $2\theta = 30.27^\circ$ ,  $35.18^\circ$ ,  $50.57^\circ$ ,  $60.08^\circ$  y  $74.40^\circ$ ) correspondientes a los planos cristalográficos (101), (110), (112), (211) y (202) teniendo como pico principal el plano (101) localizado en  $30.11^\circ$  en escala de  $2\theta$ ; estos planos son característicos del óxido de zirconio con la estructura tetragonal de  $t$  –  $\text{ZrO}_2$  [12]. En el caso del óxido de cerio es posible que el tamaño de los cristales de Ce sea tan pequeño, debido a su bajo porcentaje (1%) para ser detectado por esta técnica [13].

### 3. 2. Espectrometría de Absorción Molecular Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa de Sólidos (UV-Vis/DRS)

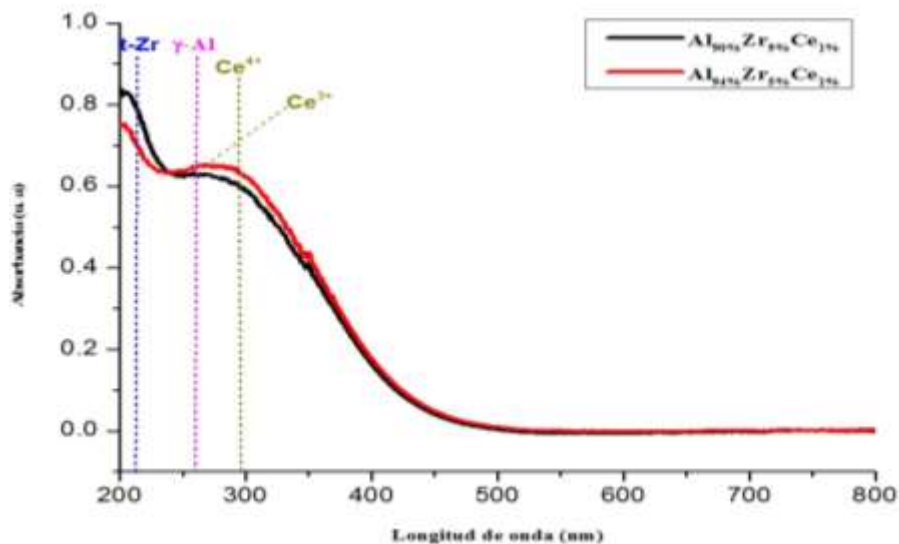


Figura 2. UV-Vis/DRS de los soportes  $\text{Al}_{90\%}\text{Zr}_{9\%}\text{Ce}_{1\%}$  y  $\text{Al}_{94\%}\text{Zr}_{5\%}\text{Ce}_{1\%}$

En la figura 2, el óxido de aluminio presenta una banda entre 200-400 nm, con máximo en 250 nm que corresponde a una energía de 4.77 eV [14]. El óxido de zirconio muestra una transición de banda directa, presentando dos zonas de absorción entre 200-380 nm, con un máximo en 219 nm que corresponde a una energía de 4.86 eV [15]. El óxido de cerio es conocido por tener una fuerte absorbancia en el rango ultravioleta con una banda característica en 250 y 297 nm, que están asignadas a las transferencias de carga  $Ce^{3+} \leftarrow O^{2-}$  y  $Ce^{4+} \leftarrow O^{2-}$  [16]. El ancho de banda sugiere que los iones de cerio podrían tener más de un simple estado de oxidación [17].

### 3. 3. Áreas BET (Fisisorción de $N_2$ )

Tabla 2. Área específica, diámetro y volumen promedio de poro de los soportes por el método B. E. T.

Catalizador	Área específica ( $m^2/g$ )	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro $cm^3/g$
S1	279.2	12.4	1.18
S2	283.4	12.8	1.27

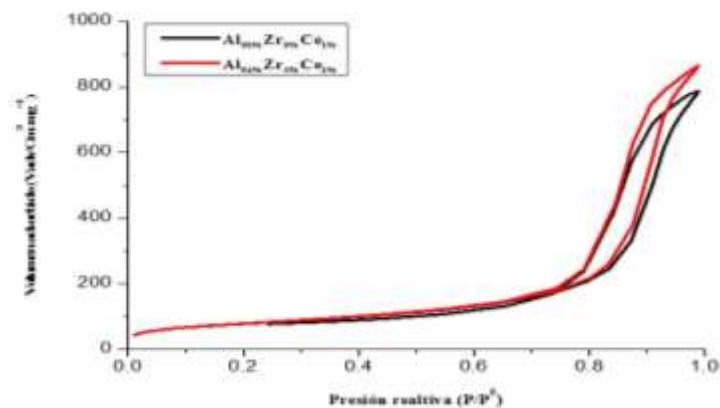


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción de los soportes  $Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$  y  $Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$

La Figura 3 presenta isothermas tipo IV de acuerdo con la IUPAC, característica de sólidos mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) [18]. Estas isothermas tienen un tipo de histéresis H1, que muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales, característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poro y su conectividad porosa superficial [19].

### 3. 4. Espectroscopía Infrarroja de Transmisión (FTIR)

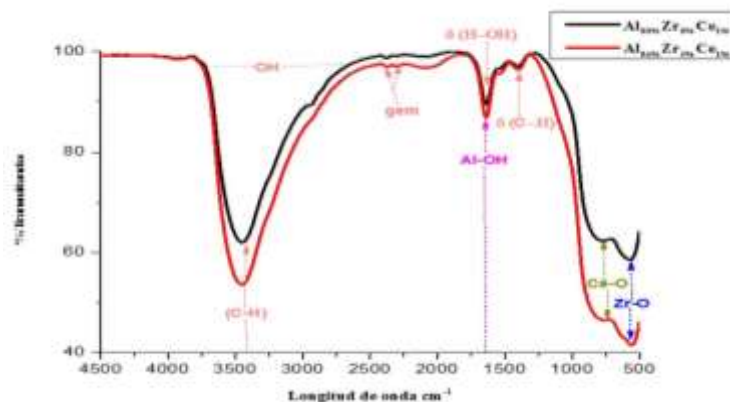


Figura 4. FTIR de los soportes  $Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$  y  $Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$ .

En la figura 4, los grupos OH de los catalizadores identificados son dados por las vibraciones C-H situadas en  $3468.16\text{ cm}^{-1}$  [20]. La señal de flexión perteneciente a enlaces  $\delta$  (C-H) en  $1394.59\text{ cm}^{-1}$  identifica materia orgánica retenida en el sólido aún después de la calcinación [21]. Sin embargo, se observa variación de las bandas de los grupos OH en el soporte. El aumento de la banda ancha situada por debajo de  $3427.65\text{ cm}^{-1}$ , se relaciona con la reposición de grupos OH de la superficie, eliminándose los pocos grupos OH que se encontraban libres [22], se atribuye a la vibración de una fuerte banda correspondiente a la flexión  $\delta$ (H – OH) de agua adsorbida [23], dada por las vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida físicamente [21]. La banda de vibración alrededor de  $1630.88\text{ cm}^{-1}$  es asociada al enlace Al-OH [24]. Aunque las bandas muestran un ligero cambio en la posición dentro del espectro, no desaparecen de este espectro, sólo que coinciden con las bandas de absorción mostrados Zr-O en la región  $500.60\text{ cm}^{-1}$ . La banda de vibración del enlace Ce-O es localizada alrededor de los  $785.06\text{ cm}^{-1}$  [25].

### 3. 5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 5. Representa la distribución de los diferentes elementos presentes en los soportes, el color rojo representa el O en el material, el color verde es el Al, el color morado es el Zr y el celeste el Ce. Es de esperar un sistema homogéneo del óxido mixto, y esto es debido al método de preparación del soporte, el método Sol-Gel es una técnica con rutas químicas muy estudiadas y altamente reproducibles [8].

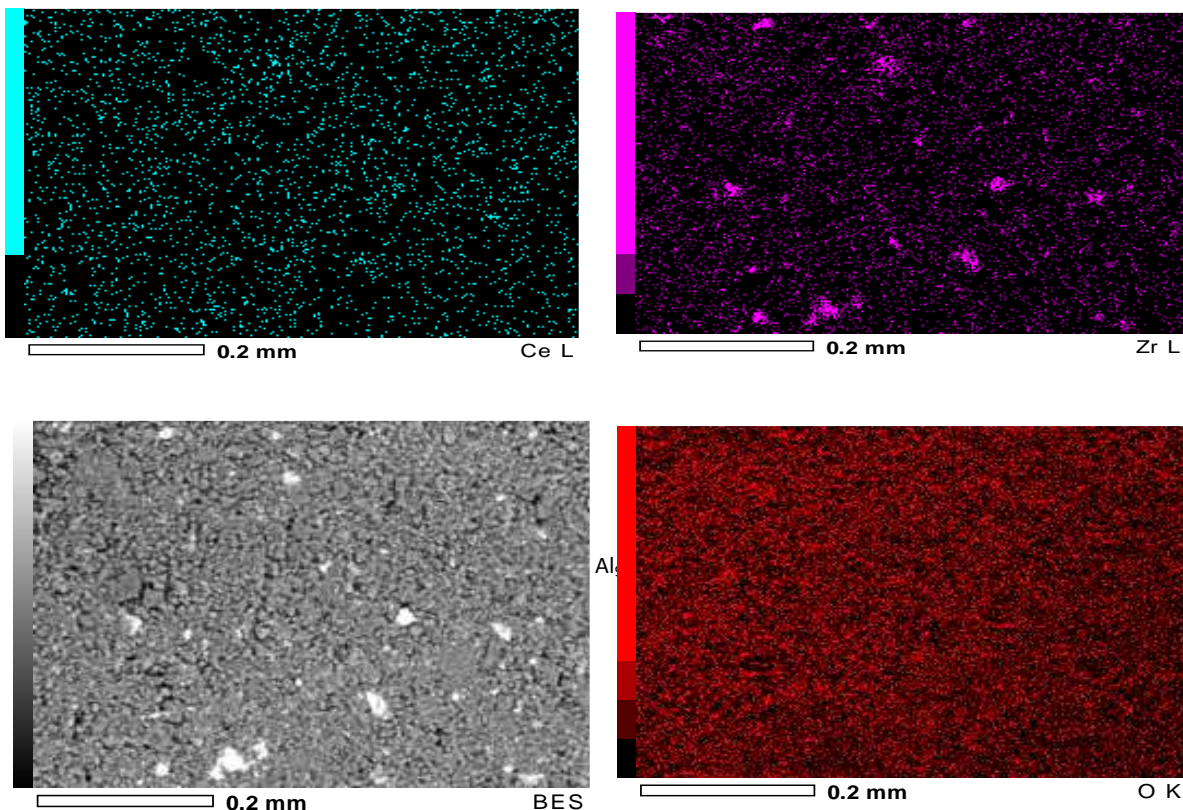


Figura 5. SEM de los soportes  $\text{Al}_{90}\%\text{Zr}_{9}\%\text{Ce}_{1}\%$  y  $\text{Al}_{94}\%\text{Zr}_{5}\%\text{Ce}_{1}\%$ .

### 3. 6. Electrones secundarios (SE)

La Figura 6 permitió observar la morfología que presentaron los soportes después de ser calcinadas a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Podemos observar, la superficie de las nanopartículas estudiadas, la dispersión sobre toda la superficie del material, la imagen superior es el empalme entre las tres imágenes de abajo.

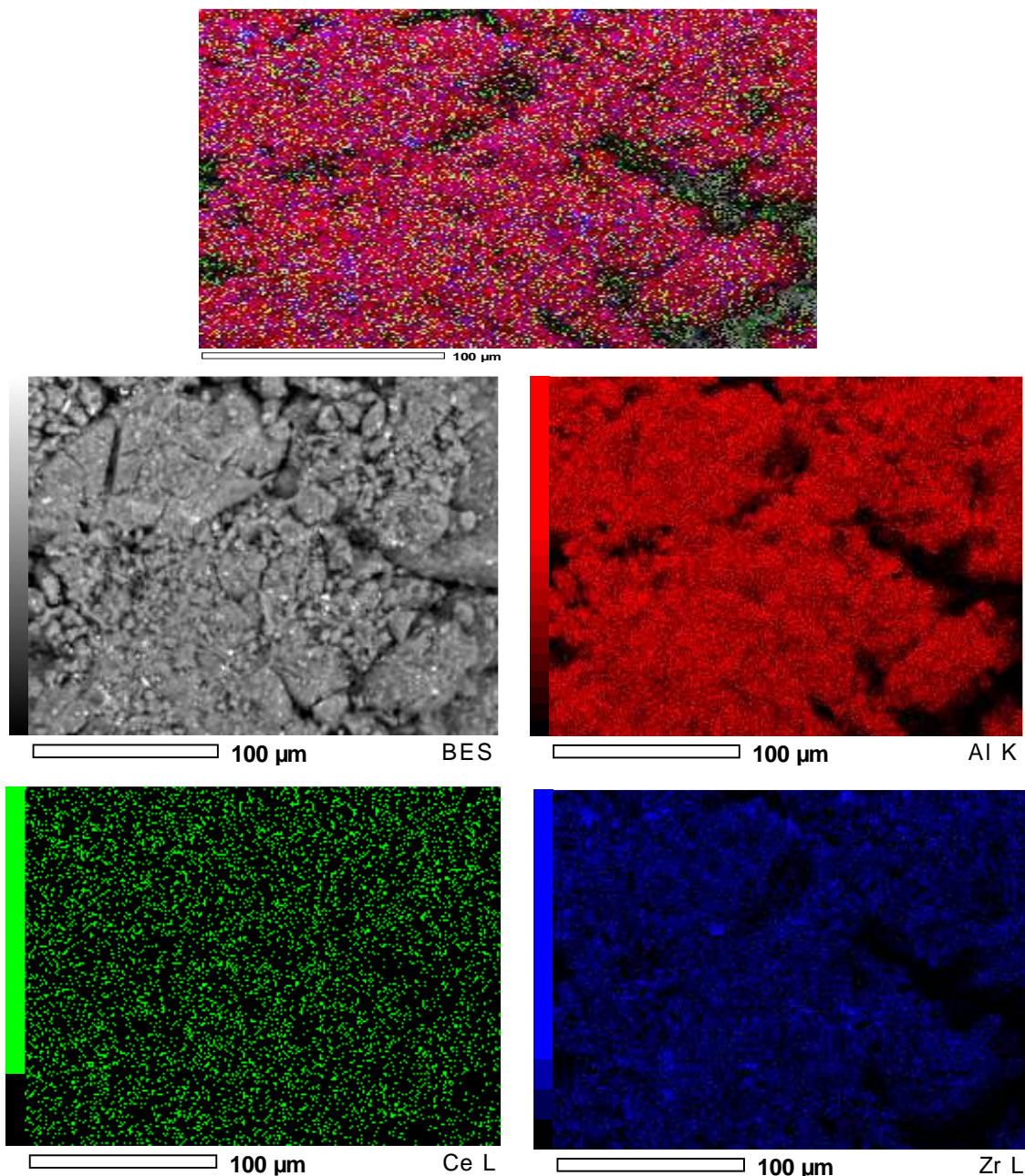


Figura 6. SE de los soportes  $\text{Al}_{90}\%\text{Zr}_9\%\text{Ce}_{1}\%$  y  $\text{Al}_{94}\%\text{Zr}_5\%\text{Ce}_{1}\%$

#### 4. Conclusiones

Se obtuvieron dos óxidos mixtos con diferentes concentraciones porcentuales de óxido de aluminio, cerio y zirconio por el método de síntesis sol-gel, a partir de precursores orgánicos. La síntesis de estos trióxidos permitió obtener sólidos con alto grado de pureza, homogéneos y con alta área superficial ya que se logra disminuir las distancias medias de difusión iónica, por lo que se alcanza más fácilmente un estado de equilibrio.

#### 5. Agradecimientos

Agradezco el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para cursar la Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales dentro del programa de Maestría en Ciencias de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, incluido en el al Programa de Becas de Posgrado de Calidad (PNPC).



## 6. Referencias

- [1] Fierro J. L., "Metal Oxides: Chemistry and Applications". First Edition. Ed. Taylor & Francis. USA, 2006.
- [2] Moran-Pineda, M., Castillo, S., Lopez, T., Gomez, R., and Novaro, O. "Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina-zirconia sol-gel derived mixed oxides". *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 21, No 2, 7 June de 1999, pp 79-88.
- [3] Aruna, S. T., Kini, N. S., and Rajam, K. S. "Solution combustion Synthesis of  $\text{CeO}_2 - \text{CeAlO}_3$  nano-composites by mixture-of fuels approach". *Materials Research Bulletin*. Vol. 44, No 4, 2 April 2009, pp 728-733.
- [4] Luo, M. F., and Zheng, X. M. "Redox behaviour and catalytic properties of  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ -supported palladium catalysts". *Applied Catalysis A: General*. Vol. 189, No 1, 22 November 1999, pp 15-21.
- [5] Yao, H. C., and Yao, Y. Y. "Ceria in automotive exhaust catalysts". *Journal of Catalysis*. Vol. 86, No 2, April 1984, pp 254-265.
- [6] Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kaspar, J., Sergio, V., Gubitosa, G., and Graziani, M. "Modification of the Redox Behaviour of  $\text{CeO}_2$  Induced by Structural Doping with  $\text{ZrO}_2$ ". *Journal of Catalysis*. Vol. 164, No 1, November 1996, pp 173-183.
- [7] Maity, S. K., Rana, M. S., Bej, S. K., Ancheyta-Juarez, J., Murali Dhar, G., and Prasada Rao, T. S. R. " $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  mixed oxide as a support for hydrotreating catalyst". Vol. 72, No 1, March 2001, pp 115-119
- [8] Regalbuto, J. "Catalyst Preparation". Science and Engineering. New York: CRC Press, pp. 93–208, 2007.
- [9] Graham, J. "Lattice spacings and colour in the system alumina-chromic oxide". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 17, No (1-2), December 1960, pp 18-25.
- [10] 00-0029-0063, (2000). Centro Internacional de Datos de Difracción (Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS-ICCD por sus siglas en inglés. International Centre for Diffraction Data.
- [11] 00-0048-0367, (1999). Centro Internacional de Datos de Difracción (Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS-ICCD por sus siglas en inglés. International Centre for Diffraction Data.
- [12] Igawa, N., and Ishii, Y. "Crystal structure of metastable tetragonal zirconia up to 1473 K". *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 84, No 5, May 2001, pp 1169-1171.
- [13] Yang, S., Zhu, W., Wang, J., and Chen, Z. "Catalytic wet air oxidation of phenol over  $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$  catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor". Vol. 153, No 3, 30 May 2008, pp 1248-1253.
- [14] Nuñez Correa S. "Evaluación catalítica de sistemas de  $\text{Pd} - \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, 4,6 dimetildibenzotiofeno e hidrogenación de bifenilo, efecto del soporte y de la relación Pd-Pt". Tesis Doctoral. UAM-Iztapalapa. México, D. F. 2010.
- [15] Gutierrez-Alejandre A., Castillo, P., Ramirez, J., Ramis, G., and Busca G. "Redox and acid reactiviti of wolframyl centers on oxide carriers: Brønsted, Lewis and redox sites". *Applied Catalysis A: General*. Vol, 216, No1, 1 August 2001, pp 181-194.
- [16] Rao, G. R., and Sahu, H. R. "XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  solid solutions synthesized by combustion method". *Journal of Chemical Sciences - Indian Academy of Sciences*, Vol. 113, No 5-6, October 2001, pp 651–658.
- [17] Bensalem A., Muller J. C., Bozon-Verduraz, F. "Faraday communications. From bulk  $\text{CeO}_2$  to supported cerium-oxygen clusters: a diffuse reflectance approach". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. Vol. 88, No 1, 1992 pp 153–154.
- [18] Sing K. S. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure and applied chemistry*. Vol. 57, No 4, Jan 1985, pp 603-619.
- [19] Kruk, M., Jaroniec, M., and Sayari, A. "Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements". *Langmuir*, Vol. 13, 1997, No 23, pp 6267-6273.
- [20] Schumacher, B.; Denkwitz, Y.; Plzak, V.; Kinne, M.; Behm, R.J., (2004). "Kinetics, mechanism, and the influence of  $\text{H}_2$  on the CO oxidation reaction on  $\text{Au} - \text{TiO}_2$  catalyst". *Journal of Catalysis*. Vol. 224, No 2, June 2004, pp 449-462.
- [21] Arregoitia Quezada, M. I., Garcia Alamilla, R., Hernandez Enriquez, J. M., Sandoval Robles, J. G., and Paraguay Delgado, F. "Síntesis y caracterización de óxido de circonio modificado con ion fosfato". *Superficies y vacío*. Vol. 26, No 1, Marzo 2013, pp 13-17.
- [22] Rethwisch, D.G., and Dumesic, J. A., (1986). "Effect of metal-oxygen bond strength on properties of oxides. I. Infrared spectroscopy of adsorbed CO and  $\text{CO}_2$ ". *Langmuir*. Vol. 2, No 1, 1986, pp 73-79,
- [23] Bycov, A. D., Makushkin, Y. S., and Ulenicov, O. N. "The vibrational analysis of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ". *Journal of Molecular Spectroscopy*. Vol. 99, No 1, May 1983, pp 221-227.
- [24] Pechar, F., "Infrared reflection spectra of selected modifications of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ". *Crystal Research and Technology*. Vol. 20, No 2, February 1985, pp 239-246



[25] Zayas R. M. L. "Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$  para la eliminación del óxido nítrico". Tesis de licenciatura. BUAP. 2005.