



Encuentro
de JÓVENES
INVESTIGADORES

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN DE METANOL SOBRE NANOFORMAS DE CeO₂ POR MEDIO DE ESPECTROSCPIA DRIFT Martínez, Belén

Lugar de trabajo: Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

Director/a: Aguirre, Alejo

Codirector/a: Collins, Sebastián

Área: Ciencias Químicas

Palabras clave: CeO₂, metanol, FTIR, DRIFT

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC), son sustancias químicas de bajo peso molecular, que contribuyen a la contaminación atmosférica, son tóxicos para la salud humana, actúan como precursores del ozono, el smog fotoquímico y aerosoles orgánicos secundarios (Scirè, 2012). La regulación cada vez más estricta exige desarrollar sistemas eficientes para reducir las emisiones de VOC al medio ambiente.

La combustión catalítica es la forma más eficiente para eliminar VOC en bajas concentraciones (Scirè, 2012). Se utilizan dos clases de catalizadores, los basados en metales nobles (MN) (principalmente Pt, Pd y Rh), y los de metales y óxidos de transición (Cu, Mn). Los catalizadores basados en MN, combinados con CeO₂ y otros promotores como Zr, son comercializados en sistema de eliminación de VOC para procesos industriales.

El rendimiento de estos catalizadores depende, entre otros factores, de la naturaleza y las propiedades del soporte. Cuando se utilizan óxidos reducibles, como el CeO₂, el soporte participa directamente en la ruta de reacción (Wang, 2019). Las características únicas en cuanto a la capacidad de almacenamiento de oxígeno, hacen que los catalizadores basados en CeO₂ sean esenciales en numerosos procesos catalíticos (Zhang, 2011). Además, el control de la morfología de los catalizadores también es importante para la oxidación de VOC (Wang, 2019). Por ejemplo, Wang et al. (Wang, 2016) utilizaron nanopartículas –nanocubos y nanovarillas- de CeO₂ para oxidar o-xileno y observaron una mayor actividad para las varillas debido a la exposición preferencial de planos cristalográficos (111) y (100) en la superficie. Sin embargo, la importancia de la morfología de las nanoestructuras en las propiedades físicas y químicas del CeO₂ está bajo debate en la literatura.

Este trabajo estudia la adsorción y oxidación del metanol, como representante de VOC de alcoholes de bajo peso molecular presentes en solventes. Se emplean diversas nanoformas de CeO₂ que exhiben distintos planos preferenciales, con el objetivo de diferenciar la reactividad entre las mismas.

OBJETIVOS

- Estudiar la adsorción y oxidación de metanol sobre nanoformas de óxido de cerio mediante espectroscopia DRIFT.
- Identificar y asignar las principales señales de los intermediarios de reacción superficiales durante la oxidación a temperatura programada.

Título del proyecto: "Catalizadores nanoestructurados para la oxidación de VOC: Estudios de mecanismos de reacción utilizando técnicas de espectroscopia FTIR avanzadas"

Instrumento: PICT-2020-SERIEA-03411

Año convocatoria: 2020

Organismo financiador: ANPCyT

Director/a: Aguirre, Alejo

METODOLOGÍA

Se estudió la adsorción y la oxidación de metanol a temperatura programada sobre distintas estructuras de óxido de Cerio: CeO_2 policristalino, y nanoformas de óxido de cerio: nanoplacas (CeO_2 -NS), nanocubos (CeO_2 -NC) y nanooctaedros (CeO_2 -NO). Estos materiales fueron sintetizados en el grupo de trabajo y caracterizados por medio de TEM, S_{BET} , XRD y XPS. Para el análisis espectroscópico de los distintos catalizadores se colocaron 30 mg del óxido de interés en la celda microreactor de DRIFT de flujo pasante. El flujo de gases se reguló utilizando medidores de flujo másico (Cole-Parmer). La entrada de los gases fue controlada por una válvula de flujo continuo de 10 vías accionada electrónicamente (Vici-Valco) sincronizada con el FTIR. La composición del gas a la salida de la celda se analizó por espectrometría de masas (Prisma QMG220, Pfeiffer). El metanol (3000 ppm) en He se obtuvo de un saturador de gas lleno de metanol puro sumergido en un baño termostático a 7°C. Durante cada una de las experiencias se registraron espectros IR con una resolución de 4 cm^{-1} (1 espectro cada 1,96 s, 5 scans por espectro) mediante un espectrofotómetro (Thermo iS50 con un detector MCT criogénico). Los espectros fueron adquiridos y analizados mediante el software Omnic.

Los materiales se sometieron a un tratamiento de limpieza mediante un calentamiento bajo flujo de O_2 (5%)/Ar a 450°C (rampa de 10°C/min) durante una hora. Luego, el material se enfrió hasta 100°C bajo flujo de He. La adsorción de metanol (3000 ppm) se realizó a 100°C durante 20 minutos. Posteriormente se estudió la desorción del metanol mediante un barrido de la celda con flujo He durante 20 minutos. La oxidación de las especies adsorbidas se realizó mediante el cambio de He a O_2 (5%)/Ar durante 20 minutos. Finalmente, se estudió la reacción de las especies superficiales mediante el calentamiento (10°C/min) hasta 450°C bajo flujo de O_2 (5%)/Ar. Todas las experiencias se realizaron bajo flujo utilizando un caudal de 50 mL/min.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Adsorción de metanol sobre nanoformas de CeO_2

Los materiales estudiados presentan diferentes tipos de caras expuestas y cantidad de defectos que afectan la reactividad de las especies superficiales y la performance catalítica. Así, el CeO_2 -NC presenta facetas (100), el CeO_2 -NO y el CeO_2 -NS muestran preferencialmente caras (111) y el CeO_2 -policristalino posee más de un tipo de faceta. Estos resultados fueron obtenidos por medio de microscopía TEM (imágenes no mostradas).

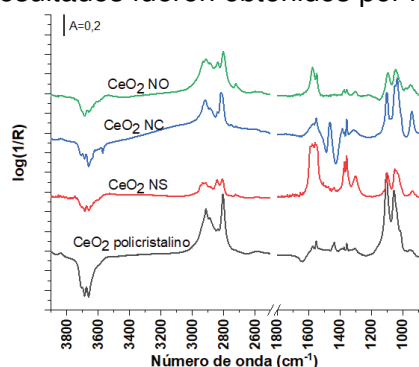


Figura 1: Espectros DRIFT de adsorción de metanol sobre nanoformas de CeO_2 .

Se estudió la adsorción de metanol sobre los distintos materiales a 100°C, como se presenta en la Figura 1.

Para el CeO_2 policristalino (material de referencia), se pueden observar señales intensas a 1051 y 1101 cm^{-1} correspondientes al $\nu(\text{CO})$ de dos especies metoxi, la primera adsorbida de manera lineal sobre un sitio de Ce ($m\text{-CH}_3\text{O}$), y la segunda adsorbida en forma puentada sobre dos sitios de Ce ($br\text{-CH}_3\text{O}$) (Huttunen, 2021). En la región de alta frecuencia se observan señales en 2805 y 2914 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento simétrico CH_3 ($\nu_s(\text{CH}_3)$) y a la flexión simétrica CH_3 ($\delta_s(\text{CH}_3)$) de las especies metoxi. Además, se observan hombros en 2934 ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$) y 2886 ($\delta_{as}(\text{CH}_3)$). Las señales en 1372 y 1437 cm^{-1} son asignadas a las flexiones CH ($\delta(\text{CH})$) de especies formiato y metoxi, respectivamente (Bosco, 2015).

También se observan señales débiles de estiramiento simétrico y antisimétrico del O-C-O en 1302 y 1572 cm^{-1} y 1356 y 1550 cm^{-1} de dos especies diferentes de formiatos, $m\text{-HCOO}$ (monodentado) y $br\text{-HCOO}$ (puentado) respectivamente (Lustumberg, 2015).

Por otra parte, para las nanoplacas de CeO_2 (CeO_2 -NS), en comparación con el CeO_2 policristalino, se observan señales de menor intensidad correspondientes a las especies metoxi en 1062 y 1107 cm^{-1} , y señales de mayor intensidad de formiatos, ubicadas en $\nu_s(\text{OCO}) = 1300$ y 1358 , y $\nu_{as}(\text{OCO}) = 1578$ y 1548 , correspondiente a especies $m\text{-HCOO}$ y

br-HCOO (Bosco, 2015). Las señales en 2810 y 2840 cm^{-1} se asignan al $\nu_s(\text{CH})$ CH_3 de las especies metoxi y formiato, respectivamente; mientras que la señal en 2930 cm^{-1} se debe a la $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ de la especie formiato.

Para los nanocubos de CeO_2 ($\text{CeO}_2\text{-NC}$), las señales $\nu(\text{CO})$ de los metoxi se ubican en 1040 y 1102 cm^{-1} , en 2815 y 2921 cm^{-1} los modos $\nu_s(\text{CH}_3)$ y la $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ y en 1464 cm^{-1} el $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$. Las señales en 1352 y 1548 cm^{-1} , se asignan al $\nu_s(\text{OCO})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ de una especie formiato puentado, br-HCOO (Bosco, 2015).

Finalmente, para los nanooctaedros de CeO_2 ($\text{CeO}_2\text{-NO}$), se observan las señales de las especies metoxi en 1045 y 1099 cm^{-1} . Además, las señales en 2802 y 2912 cm^{-1} se asignan al $\nu_s(\text{CH}_3)$ y a $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ de los metoxi, mientras que en 2837 cm^{-1} se ubica el $\nu_s(\text{CH}_3)$ de formiato. Dos señales intensas en 1546 y 1571 cm^{-1} se asignan a los $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ de especies formiato, br-HCOO y m-HCOO. Sorpresivamente, las señales del $\nu_s(\text{OCO})$ de las especies formiatos no se observan sobre esta muestra.

En resumen, podemos ver que sobre el CeO_2 policristalino se forman principalmente especies m- CH_3O y br- CH_3O , y una pequeña cantidad de br-HCOO. Un resultado similar se observa sobre el $\text{CeO}_2\text{-NC}$ que expone facetas (100), aunque la cantidad relativa de m- CH_3O y br- CH_3O cambia respecto con el CeO_2 policristalino. En el caso de los materiales que exponen caras (111) ($\text{CeO}_2\text{-NO}$ y $\text{CeO}_2\text{-NS}$) se observa una mayor cantidad de formación de especies formiatos, lo que indicaría que esta superficie favorece la oxidación del metanol a especies formiatos y estabiliza las mismas.

Reacción a temperatura programada

Posteriormente se cambió a $\text{O}_2(5\%)/\text{Ar}$ para estudiar la oxidación de las especies pre-adsorbidas, observando un leve incremento de las especies formiato en todos los materiales (resultados no mostrados).

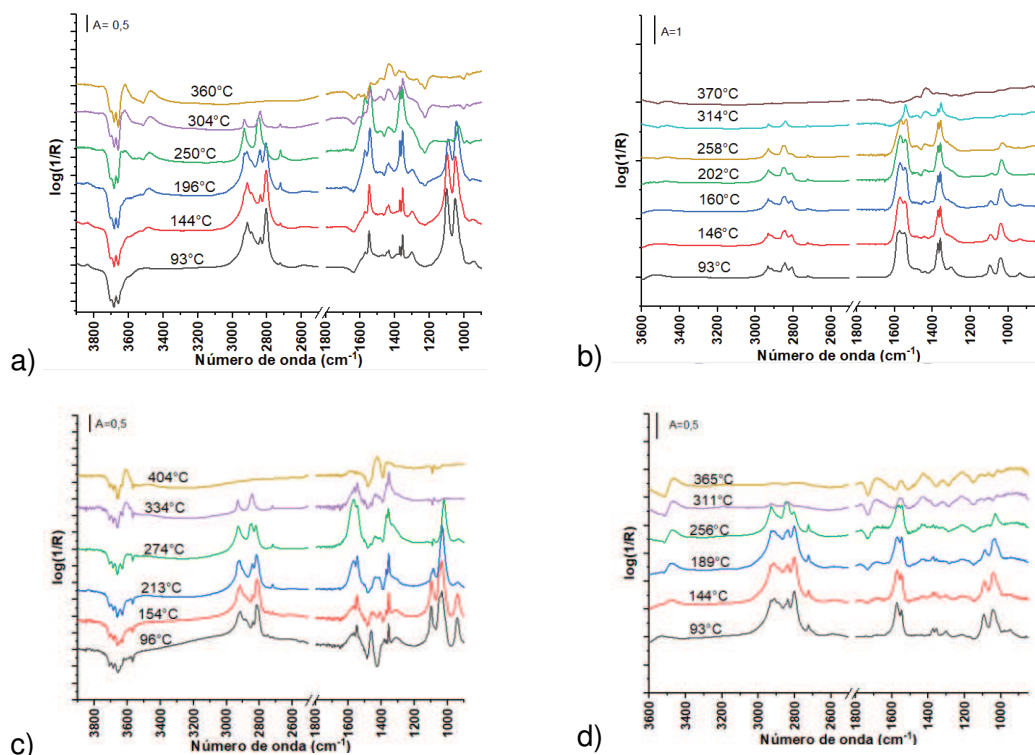


Figura 2. Espectros DRIFT tomados durante la oxidación a temperatura programada sobre (a) CeO_2 policristalino., (b) $\text{CeO}_2\text{-NS}$, (c) $\text{CeO}_2\text{-NC}$ y (d) $\text{CeO}_2\text{-NO}$.

Por último, se estudió la oxidación a temperatura programada del metanol adsorbido sobre los distintos catalizadores de CeO_2 . Los espectros obtenidos para cada catalizador se

encuentran en las Figuras 2a-d. El primer espectro en cada una de las Figuras se tomó luego de fluir O_2 (5%) durante 20 min a $100^\circ C$.

Para el caso del CeO_2 policristalino, se puede observar una diferencia en la reactividad de las especies metoxi. Estas señales comienzan a disminuir gradualmente su intensidad durante el calentamiento a partir de los $196^\circ C$, siendo más rápida la disminución del m- CH_3O , hasta que ambos desaparecen a partir de los $304^\circ C$. En simultaneo, a partir de los $196^\circ C$ comienzan a crecer las señales de (1573 - $1545cm^{-1}$), alcanzando un máximo a $250^\circ C$ y desapareciendo a partir de los $304^\circ C$. El mismo comportamiento se observa para ambos tipos de formiatos (m-HCOO y br-HCOO).

Para el CeO_2 -NS se observa que la señal del m- CH_3O comienza a disminuir a partir de los $146^\circ C$ hasta desaparecer casi completamente a $202^\circ C$, mientras que el br- CH_3O es estable hasta los $202^\circ C$ y se consume totalmente luego de los $314^\circ C$, demostrando mayor estabilidad. Las señales correspondientes a especies formiatos en 1573 y $1548cm^{-1}$ formadas a $93^\circ C$ se mantienen estables hasta los $202^\circ C$, luego comienzan a decrecer hasta que desaparecen totalmente a $370^\circ C$.

Para el CeO_2 -NC el m- CH_3O presenta menor estabilidad, comenzando a decrecer a $154^\circ C$ y desapareciendo completamente a $274^\circ C$. La señal del br- CH_3O presenta estabilidad hasta los $274^\circ C$, donde comienza a decrecer y se consume por completo a los $334^\circ C$. Se observa que a $154^\circ C$ comienzan a aumentar la intensidad de las señales de formiatos, alcanzando un máximo en $274^\circ C$, para luego decrecer. A $334^\circ C$ solo se observan pequeñas señales correspondientes al br-HCOO ($1546 cm^{-1}$), lo que demuestra que el mismo presenta mayor estabilidad que el m-HCOO ($1570 cm^{-1}$).

Finalmente, para el CeO_2 -NO se observa que la señal del m- CH_3O desaparece casi por completo a los $256^\circ C$ y recién luego, comienza a consumirse el br- CH_3O . Además, con el aumento de la temperatura se observa la formación de distintas especies formiato, mostrando un ensanchamiento de las señales del ν_a (OCO) de los formiatos, las cuales desaparecen completamente luego de los $311^\circ C$.

En general se observa el mismo comportamiento para las 4 muestras estudiadas. El m- CH_3O se consume antes que el br- CH_3O , siendo este último más estable. Esta tendencia se ve acentuada en las muestras que presentan facetas (111) (NS y NO) donde las señales del br- CH_3O decrecen significativamente después del m- CH_3O . En cuanto a los formiatos, se observa que tanto en CeO_2 policristalino como en CeO_2 -NC los formiatos comienzan a formarse con el aumento de la temperatura a partir de los $154^\circ C$ y luego decrecen. En cambio, en las muestras CeO_2 .NS y CeO_2 .NO, los formiatos se forman a $93^\circ C$ y no aumentan con el crecimiento de la temperatura, sino que decrecen y se consumen completamente a mayor temperatura. Esto indica una mayor reactividad de las caras (111) frente a la oxidación de metanol.

BIBLIOGRAFIA BÁSICA

Bosco, M. et al, 2015. In situ FTIR and Raman Study on the Distribution and Reactivity of Surface Vanadia Species in V_2O_5/CeO_2 Catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 408, 75-84.

Huttunen, P. et al., 2021. DRIFTS investigation of methanol oxidation on CeO_2 nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, 554, 149518

Lustumberg, P. et al, 2015. Insights into the Nature of Formate Species in the Decomposition and Reaction of Methanol over Cerium Oxide Surfaces: A Combined Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Study. *The journal of Physical Chemistry*, 119 (37), 21452-21464

Scirè, S. et al, 2012. Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 222–246.

Wang, L. et al, 2016. Shape dependence of nanoceria on complete catalytic oxidation of o-xylene, *Catal. Sci. Technol.* 6, 4840–4848.

Wang, Q, et al, 2019. Ceria and its related materials for VOC catalytic combustion: A review, *Catal. Today*. 0–1.

Zhang, Y. et al 2011. Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters, *Gold Bull.* 44, 145–153.

